

---

## *16. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik*



**Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,  
08. und 09. September 2017**



OTTO VON GUERICKE  
UNIVERSITÄT  
MAGDEBURG

FAKULTÄT FÜR  
MASCHINENBAU

**Institut für Werkstoff- und Fügetechnik**

***16. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen***

Magdeburg, 08. und 09. September 2017

Impressum:

Herausgeber:

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Fakultät für Maschinenbau  
Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

V. i. S. d. P.:

Gerhard Mook  
Postfach 4120  
39016 Magdeburg

Auflage: 100

Redaktionsschluss: August 2017

Herstellung: Uni-Copy-Shop, U. Hillendahl

ISBN 978-3-944722-58-0

DOI 10.24352/UB.OVGU-2017-75

Inhaltsverzeichnis	Seite
T. Halle <b>Einleitung</b>	5
M. Zinke, M. Dieckmann, C. Fink, S. Jüttner <b>Eignung verschiedener Prüfverfahren zur Bestimmung der Heißrissneigung hochlegierter Werkstoffe</b>	7
S. Hütter, O. Kazemi, T. Halle <b>Simulation Methods in Computational Materials Science</b>	17
U. Betke, A. Lieb, S. Rannabauer, F. Scheffler, M. Scheffler <b>Ein nachhaltiger Baustein im Fundament unseres Energiehaus(halt)es: Wärmespeicherung und Wärmetransformation</b>	31
M. Otto <b>HSD<sup>®</sup>-Stahl - optimierter TWIP-Stahl im Legierungssystem Fe-Mn-Al-Si</b>	39
O. Oeckler <b>Thermoelektrika – eine Herausforderung für Chemie, Physik und Materialwissenschaft</b>	45
T. Fey <b>Poröse Keramiken: von der Herstellung zur Applikation</b>	47
Schilling <b>Qualitätssicherung in einer Lohnhärterei - Mehr als die werkstofftechnische Prüfung wärmebehandelter Bauteile</b>	51
N. Mitzschke, S. Jüttner <b>Ersetzt Kleben das Schweißen?</b>	53
M. Dieckmann, M. Zinke, S. Paczulla, S. Jüttner <b>Der Programmierete-Verformungs-Riss-Test als Instrument zur Erzeugung von Probenkörpern mit definiertem Heißrissaufreten</b>	55
P. Rosemann, C. Müller, T. Halle <b>Einfluss der Schweißnaht-Nachbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit vom Duplexstahl 1.4062</b>	63
P. Rosemann, N. Kauss, C. Müller, T. Halle <b>Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die auf die Neigung zur Chromverarmung martensitischer nichtrostender Stähle</b>	71
C. Müller, T. Halle, P. Rosemann <b>Sensibilisierungsverhalten vom stickstofflegierten, austenitischen, nichtrostenden Stahl 1.4456</b>	79
N. Kauss, T. Halle, P. Rosemann <b>Alterungsverhalten vom kupferaushärtenden martensitisch nichtrostenden Stahl 1.4542</b>	87



S. Dieck, M. Ecke, P. Rosemann, T. Halle	95
<b>Verbesserung der Eigenschaften vom martensitischen, nichtrostenden Stahl X46Cr13 durch Q&amp;P-Wärmebehandlung</b>	
K. Harnisch, M. Wilke, W. Knapp, M. Ecke, T. Halle	105
<b>Intensitätsoptimierung von pyroelektrischen Röntgenquellen zum Einsatz in der Materialanalyse</b>	
M. Hellriegel, M. Wilke, G. Hasemann, T. Halle	113
<b>Entwicklung von High-Entropy-Legierung auf Refraktärmetallbasis</b>	
M. Babutzka, A. Burkert, A. Heyn	119
<b>Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen</b>	
A. Heyn	129
<b>Bewertung der Korrosivität von Atmosphären anhand von Wetterdaten</b>	
A. Heyn, P. Rosemann, M. Babutzka, S. Bender	139
<b>Elektrochemisches Rauschen von unlegiertem Stahl in wasserbasierten Bindemittel-Pigment-Gemischen</b>	
S. Schmigalla, S. Schultze, G. Mook, U. Czerney	149
<b>Qualifizierung des Niederdruck-Kaltgasspritzens für spot repair-Anwendungen im Motorenbau</b>	
J. Schmelzer, T. Baumann, S. Dieck, M. Krüger	161
<b>Bildung von Siliziden in mechanisch legierten V-Si Mischkristallpulvern</b>	
J. Becker, M. Krüger	169
<b>Der Einfluss der Legierungselemente Ti, V und Zr auf die mechanischen Eigenschaften des Mo-Mischkristalls</b>	
V. Bolbut, I. Bogomol, M. Krüger	179
<b>Gerichtet erstarrte Mo-Zr-B- und Mo-Hf-B-Legierungen</b>	
O. Popovych, K. Naumenko, M. Krüger	185
<b>Kriechen von Mo-Si-B-Legierungen und Simulation der Kriechverformung von Turbinenschaufeln</b>	
G. Mook, J. Simonin	193
<b>Lambwellen in CFK-Platten - Ausbreitung und Wechselwirkung</b>	
G. Mook, J. Simonin	201
<b>Wirbelstromprüfung mit dem Smartphone</b>	
K. Schelm, K. Dammler, X. Chen, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler	207
<b>Keramische Schäume: Herstellung und Funktionalisierung</b>	

Liebe Alumni, liebe Freunde und Mitarbeiter!

Wir freuen uns, Sie zu unserem diesjährigen Sommerkurs einladen zu können. Neben vielen interessanten Vorträgen werden unsere drei Lehrstuhlleiter einen Überblick über die aktuellen Forschungsarbeiten des IWF geben.

Die Abendveranstaltung am Freitag gibt Ihnen Gelegenheit zum Wiedersehen mit Kommilitonen und Kollegen, und am Samstag sind Sie zur Besichtigung unserer Labore eingeladen. Auch werden an diesem Tag alle Doktoranden ihre Ergebnisse vorstellen und freuen sich auf Ihr Feedback.

Die beiden Junior-Professuren am IWF wurden turnusgemäß beendet. Frau Professor Krüger ist einem Ruf an die RWTH Aachen gefolgt. Derzeit laufen Berufungsverfahren für eine Junior-Professur mit dem Thema „Warmfeste Stahlschweißverbindungen“ und eine weitere Professur für das Forschungsgebiet „Metallische Hochtemperaturwerkstoffe“.

In den letzten Jahren konnten eine Heißrissprüfanlage, ein 3 kW-Laser, ein Lichtbogenofen, ein Dual-Beam Rasterelektronenmikroskop und eine Biaxialprüfmaschine sowie diverse kleinere Geräte wie ein Digitalmikroskop und ein Härteprüfer beschafft werden.

In der Lehre konnten wir in das Masterstudienprogramm des Studiengangs Maschinenbau den neuen Schwerpunkt „Werkstofftechnik“ aufnehmen und sind auch an der *Vietnamese German University* in Ho-Chi-Minh-Stadt präsent.

Momentan werden Dach und Fassade des Gebäudes neu gestaltet, und dieses wird dann hoffentlich pünktlich zum Sommerkurs im neuen Glanz erstrahlen.

Wir freuen uns auf Sie und wünschen Ihnen eine interessante Veranstaltung.

Thorsten Halle  
Institutsleiter



# Eignung verschiedener Prüfverfahren zur Bestimmung der Heißrissneigung hochlegierter Werkstoffe

M. Zinke<sup>1</sup>, M. Dieckmann<sup>1</sup>, C. Fink<sup>2</sup>, S. Jüttner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

<sup>2</sup>Ohio State University Columbus

Beim Herstellen von Bauteilkomponenten aus hochlegierten Werkstoffen mit kfz-Kristallgitter besteht oft die Herausforderung, ihre hohe Heißrissanfälligkeit beim Schweißen zu beherrschen. Während Makro-Heißrisse in Schweißnähten nach DIN EN ISO 5817 [29] für alle Beanspruchungsarten unzulässig sind, liegen in der Praxis häufig Unklarheiten über die Zulässigkeit von Mikro-Heißrisen vor. Die Mikro-Heißrisse, die oft auch umgangssprachlich als „Korn-grenzenaufweitungen“ bezeichnet werden, stehen dabei in Verdacht, Auslöser für weiterführende Schädigungen durch Korrosion, Kriechen oder Wechsel- bzw. Schwellbeanspruchungen bei höheren bis sehr hohen Betriebsbeanspruchungen zu sein. Die Quantifizierung der Heißrissanfälligkeit beim Schweißen erfolgt mit etablierten Heißrissprüfverfahren. Am Institut für Werkstoff- und Füge-technik wurden mit dem Programmierten Verformungs-Riss (PVR)-Test, dem Heißzugversuch und dem STF (Strain to Fracture)-Test gute Erfahrungen in der Beurteilung der Heißrissanfälligkeit verschiedenster Werkstoffgruppen gesammelt. Der Beitrag greift ein Beispiel der Heißrissbewertung einer Nickelbasislegierung mit den beiden erstgenannten Testverfahren und realen Schweißungen auf. Durch numerische Simulationen kann die Aussagefähigkeit der Heißrissprüfungen zudem unterstützt werden, mit dem Ziel, die Testergebnisse zukünftig auf reale Bauteilschweißungen zu übertragen.

## 1. Definition und Einteilung von Heißrisen beim Schweißen

Nach [1] sind Heißrisse örtlich begrenzte Werkstofftrennungen infolge temperaturbedingter Effekte beim Schweißen, die unmittelbar während des Schweißprozesses interkristallin bzw. interdendritisch in örtlicher Nähe zum Schmelzbad entstehen. Die DIN EN ISO 17641-1:2004 [2] definiert Heißrisse zudem als Werkstofftrennungen, die bei hohen Temperaturen entlang der Korngrenzen (Dendritengrenzen) auftreten, wenn die Größe der Dehnungen und die Dehngeschwindigkeit ein bestimmtes Niveau überschreiten. In [3] werden darüber hinaus das Auftreten von Zugspannungen während der Erstarrung und Abkühlung sowie eine grobkörnige bzw. grobdendritische Gefügestruktur als weitere grundlegende Voraussetzungen für eine Heißrissbildung genannt.

Die Klassifizierung der Heißrisse kann nach verschiedenen Ansätzen erfolgen:

- nach dem Entstehungsmechanismus [2, 4],
- nach dem Entstehungsort [1, 5] und
- nach dem Temperaturbereich der Rissentstehung [4].

Nach dem Entstehungsmechanismus (Bild 1) werden zwei Typen von Heißrisen unterschieden: Seigerungsrisse (Typ 1) und Ductility Dip Cracking (Typ 2) [4]. Den Seigerungsrisen, bei deren Entstehung flüssige Phasen an den Dendriten- bzw. Korngrenzen beteiligt sind, werden Erstarrungsrisse (ER) und Wiederaufschmelzrisse (WAR) zugeordnet. Das Ductility Dip Cracking (DDC) tritt im Festphasenzustand ohne das Vorhandensein flüssiger Phasen auf. Eine zusätzliche Klassifizierung erfolgt dann auf Basis des Entstehungsortes. [4]

Zusätzlich wird auch nach der Risslage in Relation zur Schweißnaht mit gängigen Bezeichnungen, wie Längs-, Quer-, Endkrater- oder Wurzelriss [6–8] und nach der Größe der Risse in Mikro- und Makrorisse [5] differenziert.

<b>Heißrissbildung</b>					
<b>Typ 1: Seigerungsrisbildung</b> Verbunden mit Mikroseigerungen und daraus resultierenden Korngrenzenfilmen			<b>Typ 2: Ductility Dip Cracking (DDC)</b> Verbunden mit einem Verformbarkeitsabfall unterhalb der Rekristallisationstemperatur ohne das Auftreten von Korngrenzenfilmen		
<b>Typ 1 A</b> beim Erstarren im SG	<b>Typ 1 B</b> durch Aufschmelzen in der WEZ	<b>Typ 1 C</b> durch Aufschmelzen im mehrlagigen SG	<b>Typ 2 A</b> durch Verformbarkeitsabfall in der WEZ des GW	<b>Typ 2 B</b> durch Verformbarkeitsabfall im unbehandelten SG	<b>Typ 2 C</b> durch Verformbarkeitsabfall im wiedererwärmten mehrlagigen SG

SG: Schweißgut, WEZ: Wärmeinflusszone, GW: Grundwerkstoff

Bild 1: Heißrissklassifikation beim Schweißen, Gießen und Warmunformen nach [4].

Der Temperaturbereich der Rissentstehung kann ebenfalls zur Einteilung der verschiedenen Heißrissarten herangezogen werden. In [4] wird eine untere Grenztemperatur von ca.  $0,5 T_{Sol}$  ( $T_{Sol}$  – Solidustemperatur) vorgeschlagen. Beide Heißrisstypen (Typ 1 und Typ 2) treten oberhalb dieser Grenztemperatur auf und werden auf ein verringertes Verformungsvermögen des Werkstoffes zurückgeführt. Der Abfall der Verformbarkeit tritt jedoch in unterschiedlichen Temperaturbereichen auf, die während des Schweißzyklus durchlaufen werden. Der risskritische Temperaturbereich für Heißrisse vom Typ 1 liegt dabei nahe der Solidustemperatur (Bild 2). Er wird als Brittle Temperatur Range (BTR) bezeichnet. Die geringe Verformbarkeit in diesem Temperaturintervall wird auf das Vorhandensein von schmelzflüssige Phasen entlang der Dendriten- bzw. Korngrenzen zurückgeführt, die unter Einwirkung der beim Abkühlen auftretenden Schrumpfbeanspruchungen zu interdendritischen bzw. interkristallinen Werkstofftrennungen führen.

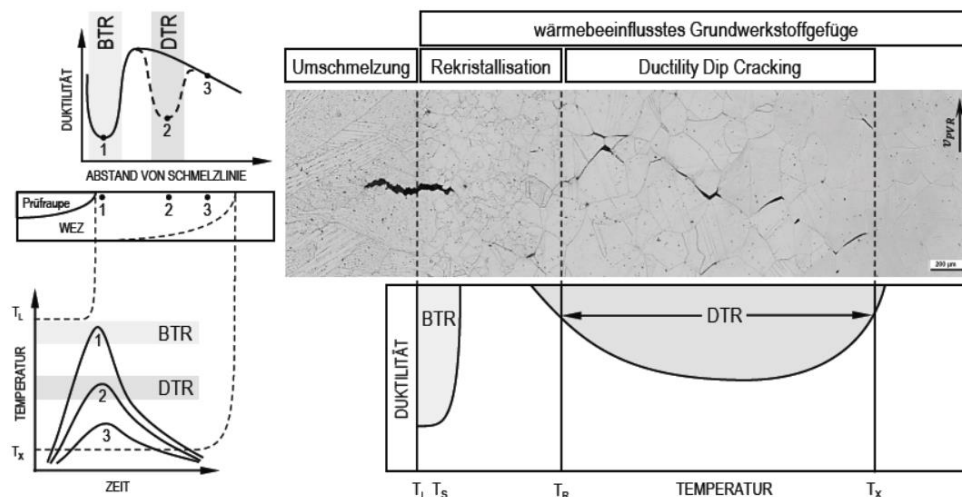


Bild 2: Temperaturbereiche der Heißrissentstehung durch Verformbarkeitsabfall, schematisch und am Planschliff einer PVR-Probe aus Alloy 600H [9].

Erstarrungsrisse (ER) bilden sich im Schweißgut unmittelbar bei der Kristallisation aus der flüssigen Phase [4]. Wiederaufschmelzrisse (WAR) entstehen bei Temperaturen nahe der Solidustemperatur in einem partiell aufgeschmolzenen Bereich (PMZ) der Wärmeinflusszone [10, 11]. Die Bildung flüssiger Korngrenzenfilme in der PMZ wird auf Seigerungen, niedrigschmelzende Eutektika sowie auf konstitutionelle Unterkühlung entlang von Ausscheidungen

zurückgeführt [11]. Bild 3 zeigt beispielhaft solch eine Seigerung mit Primärkorngrenze und beginnender WAR-Bildung.

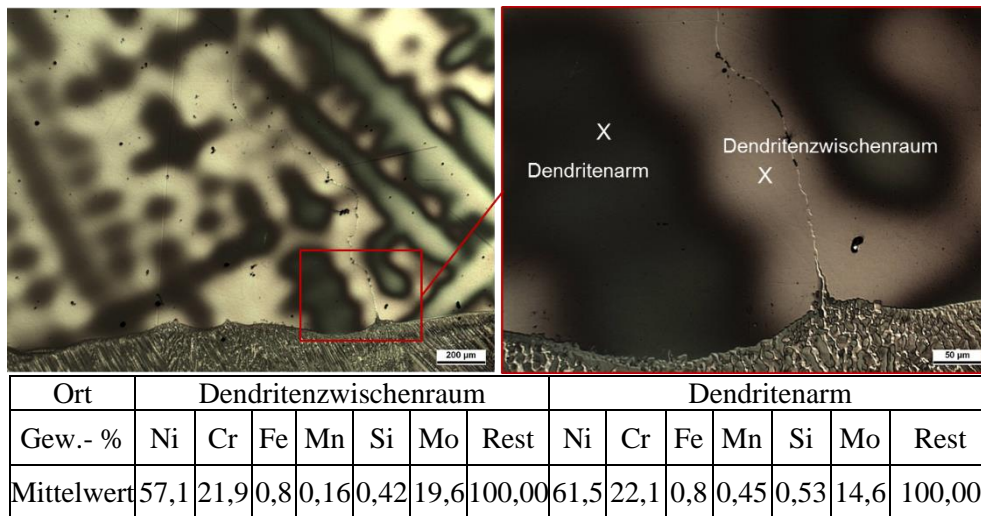


Bild 3: Im Dendritenzwischenraum verlaufende Primärkorngrenze mit beginnender WAR-Bildung einer hoch-Mo-haltigen Schleudergusslegierung [12].

Heißrisse vom Typ 2, deren Rissflanken frei von flüssigen Phasen sind, treten bei Temperaturen deutlich unterhalb Solidustemperatur auf (Bild 2). Anfällige Werkstoffe sind bspw. ausgewählte austenitische Chrom-Nickel-Stähle sowie Nickelbasis-, Kupfer- und Titanlegierungen, die in einem häufig sehr schmalen risskritischen Temperaturintervall durch einen schroffen Abfall der Verformbarkeit gekennzeichnet sind. Dieser Bereich wird als Ductility-dip Temperature Range (DTR) bezeichnet [4]. Schweißbedingte Schrumpfbeanspruchungen können auch hier das verringerte Verformungsvermögen lokal überschreiten, sodass interkristallin Heißrisse vom Typ DDC entstehen. DDC treten ausschließlich entlang von Sekundärkorngrenzen in wiedererwärmten Bereichen, insbesondere beim Mehrlagenschweißen auf (Bild 4) [13]. Die Sekundärkorngrenzen entstehen während des Abkühlens durch das Wandern der kristallografischen Komponente (Gitterfehlstellen) einer Primärkorngrenze.

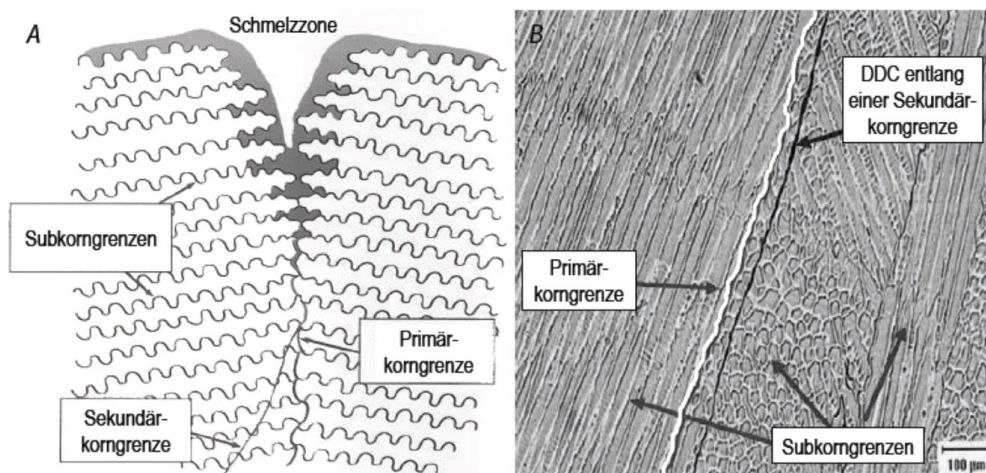


Bild 4: A) Korngrenzenarten im austenitischen Schweißgutgefüge (schematisch)  
 B) DDC entlang einer Sekundärkorngrenze im Ni-Basis-Schweißgut aus NiCr30Fe9 [14, 15].

## 2. Prüfung der Heißrissbeständigkeit

Für die Bewertung der Neigung von Grund- und Zusatzwerkstoffen zum Auftreten von Heißrissen beim Schweißen wurden bislang mehr als 140 Prüfverfahren entwickelt und beschrieben [16]. Nur ein kleiner Teil ist in einschlägigen nationalen und internationalen Regelwerken (z. B. DVS-Merkblatt 1004, DIN EN ISO 17641) standardisiert. Nach der Art der Lastaufbringung werden Heißrissprüfverfahren mit selbstbeanspruchenden und fremdbeanspruchten Proben unterschieden [17]. Selbstbeanspruchende Prüfverfahren erzeugen die für eine Rissbildung erforderlichen Bedingungen durch Schrumpfbehinderung infolge der Probengeometrie oder äußeren Einspannung. Es erfolgt eine qualitative Bewertung der Heißrissneigung. Bei fremdbeanspruchten Heißrissprüfverfahren wird die Probe durch eine Prüfeinrichtung mit einer äußeren Beanspruchung beaufschlagt. Dies kann durch Ziehen, Biegen oder Scheren der Probe während des Schweißprozesses erfolgen. Zur Beurteilung der Heißrissneigung werden quantitative Bewertungskriterien auf Basis bestehender Heißrisstheorien herangezogen, die die komplexe Wirkung des Schweißprozesses unter Berücksichtigung werkstofflicher, technologischer und konstruktiv bauteilbedingter Eigenschaften betrachten, jedoch nur schwer experimentell zu bestimmen sind [18]. Die meisten der fremdbeanspruchten Prüfverfahren basieren daher auf reinen Verformbarkeitsmodellen und sind dehnungs- bzw. dehnratengesteuert [19]. Für eine aktuelle und detaillierte Übersicht über Heißrissprüfverfahren und deren Anwendung kann u. a. auf [18] verwiesen werden.

### 2.1 Programmierter Verformungsriß (PVR)-Test

Beim Programmierten Verformungsriß (PVR)-Test als fremdbeanspruchtes Heißrissprüfverfahren [20] wird eine Flachzugprobe während eines Schweißprozesses mit konstanter Schweißgeschwindigkeit  $v_s$  mit einer programmierten, mit konstanter Beschleunigung  $a$ , ansteigenden Zuggeschwindigkeit  $v_{PVR}$  in Schweißrichtung beaufschlagt. Als Bewertungskriterium für die Heißrissneigung dient die kritische Verformungsgeschwindigkeit  $v_{kr, PVR}$ , die dem Ort des ersten auftretenden Heißrisses  $L_{HR}$  auf der Probe entspricht und die mit der Zuggeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Heißrissentstehung korreliert. Die kritische Verformungsgeschwindigkeit  $v_{kr, PVR}$  kann für alle in einer PVR-Probe auftretenden Heißrissarten (ER, WAR, DDC) ermittelt werden. Der Test ermöglicht darüber hinaus die Variation der Schweißtechnologie (Schweißprozess, Zusatz- und Hilfsstoffe) und der Schweißparameter. Die Prüfraupen werden als Blind- oder Auftragraupen unter konstanten und kontrollierten Schweißbedingungen ausgeführt. Vorteile der PVR-Heißrissprüfung sind ein geringer Probenumfang sowie eine gute Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse [20]. Problematisch kann die Erzeugung und Unterscheidung der verschiedenen Heißrissarten sein, da zumeist sowohl ER und WAR als auch Risse vom Typ DDC entlang der Prüfraupe auftreten. Ebenfalls ist die Eignung des Tests für Werkstoffe mit sehr geringen Bruchdehnungen im Bedarfsfall zu überprüfen.

### 2.2 Heißzugversuch

Der Heißzugversuch ist auch ein fremdbeanspruchtes Heißrissprüfverfahren [20], das die Ermittlung der Verformbarkeit und Festigkeit eines Werkstoffes bei erhöhten Temperaturen durch eine schweißsimulierende Wärmebehandlung ermöglicht. Für diesen Test wird oft ein thermo-mechanisches Prüfsystem vom Typ Gleeble<sup>®</sup> (Fa. Dynamic Systems, Inc.) eingesetzt. Mittels konduktiver Widerstandserwärmung werden zumeist Rundzugproben unter präziser Temperatursteuerung erhitzt und durch Wärmeleitung über wassergekühlte Spannbacken aus Kupfer oder durch zusätzliche Abschrecksysteme abgekühlt. Zu jedem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf des programmierten thermischen Zyklus (Aufheiz- und Abkühlphase) kann eine mechanische Belastung der Proben erfolgen. Aus der durch das Prüfsystem aufgenommenen



maximalen Zugkraft sowie der Bestimmung der Bruchseinschnürung anhand des verringerten Probenquerschnittes lassen sich durch eine Reihe von Heißzugversuchen für jeden Werkstoff spezifische Aufheiz- und Abkühlkurven für die Warmfestigkeit und Warmverformbarkeit ermitteln. Diese ermittelten spezifischen Kurven weisen charakteristische Temperaturkennwerte, wie die Nil Ductility Temperature (NDT), die Nil Strength Temperature (NST) und die Ductility Recovery Temperature (DRT) auf, die für die Bestimmung des BTR (Bild 5) und somit für die Bewertung des Heißbrissverhaltens des geprüften Werkstoffes herangezogen werden können. Das BTR wird dabei, unter der Annahme, dass die Heißbrissbildung beim Schweißen während der Abkühlphase eintritt, als Differenz zwischen der NST- und der DRT-Temperatur bestimmt. Je geringer dieser werkstoffspezifische Temperaturbereich ist, desto weniger neigt das Material beim Schweißen zum Auftreten von Wiederaufschmelzrisen.

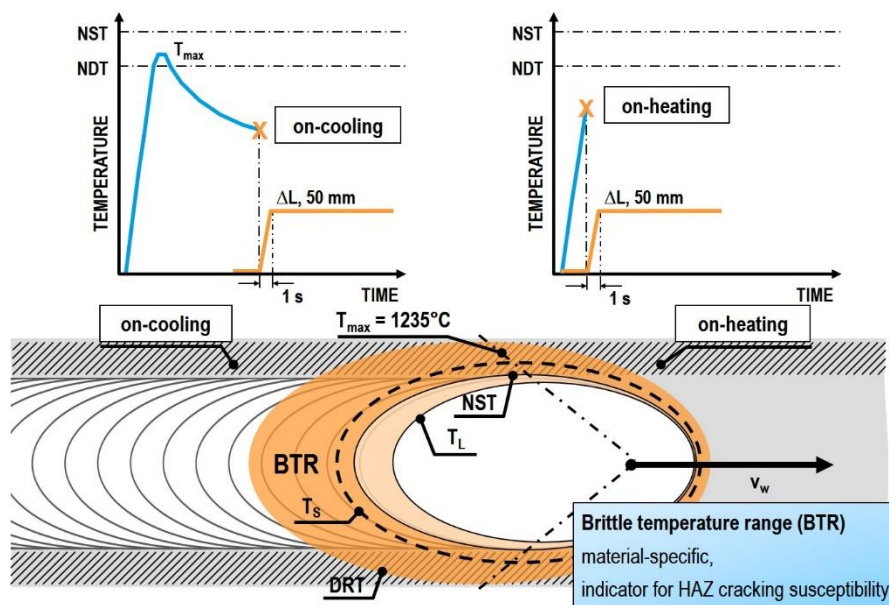


Bild 5: Schematische Darstellung des BTR an einer Schweißraupe in Bezug auf den Heißzugversuch

Die Vorteile des Heißzugversuches liegen in der guten Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse bei Einhaltung einer festgelegten Vorgehensweise sowie in der Möglichkeit der quantitativen Bewertung der werkstoffspezifischen Heißbrissneigung. Nachteilig ist, dass im Heißzugversuch keine realen Schweißprozesse zur Anwendung kommen, wodurch der Versuch zur Bewertung prozessbedingter Einflussgrößen weniger gut geeignet ist. Durch den Versuchsablauf und die Probengeometrie erfolgt das Werkstoffversagen während der Abkühlung unter nicht-isothermen Prüfbedingungen. Versuchsaufwand und Prüfkosten sind ebenfalls relativ hoch. Zudem existiert keine standardisierte Vorgehensweise zur Ermittlung der Verformbarkeitskurven, und der Einfluss einzelner Prüfparameter (u. a. Aufheizrate, Spitzentemperatur oder Verformungsgeschwindigkeit) auf das Prüfergebnis ist bislang nur zum Teil dokumentiert [20, 21].

### 3. Vergleich der Ergebnisse aus Realschweißungen und verschiedenen Heißbrisstests

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden an Knet- und Schleudergussmaterial der Nickelbasislegierung NiCr22Mo9Nb (Alloy 625, Werkstoff-Nr. 2.4856) gewonnen, deren chemische Zusammensetzung die Tabelle 1 enthält. Während das Knetmaterial von Alloy 625 kleine feinverteilte  $M_6C$  /  $M_{23}C_6$ -Karbide und Ti- / Nb-Karbide in der austenitischen Grundmatrix [22]



aufweist, treten im Schleuderguss sehr grobe Nb-reiche Karbide entweder in blockiger Form oder sogar in einer „Chinesenschrift“-Morphologie auf [23] (Bild 6).

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe (Angaben in Gew.-%) [12]

Halbzeug	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Al	Mo	Nb	Ti	P	S
Knetmaterial	Rest	21,3	4,80	0,024	0,20	0,04	0,16	8,6	3,34	0,19	0,007	0,001
Schleuderguss	Rest	21,5	2,30	0,030	0,23	0,42	0,01	9,0	2,94	0,01	0,012	0,005

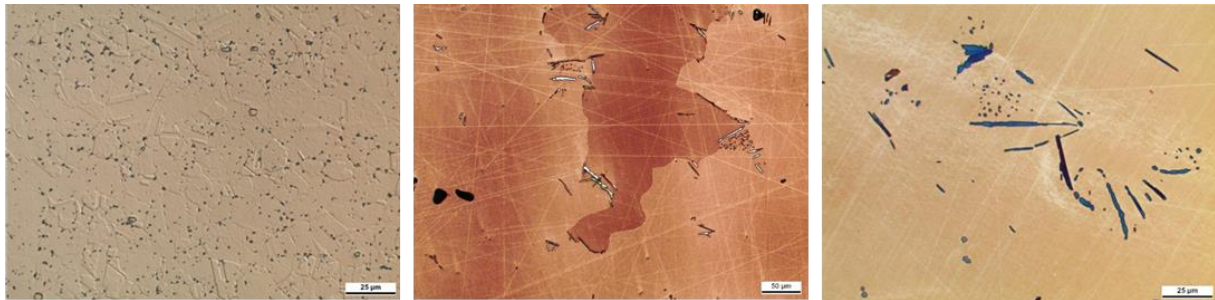


Bild 6: Mikrogefüge Alloy 625 (links: Knetmaterial, Mitte und rechts: Schleuderguss) [12].

An den Halbzeugen von Alloy 625 wurden manuelle WIG- und E-Handscheidungen, PVR-Prüfungen und Heißzugversuche durchgeführt.

Die Lichtbogenschweißungen erfolgten artgleich an Blechen und mechanisch aus dem Schleudergussrohr herausgetrennten Schweißproben (200 x 80 x 16 mm) als V-Nähte mit einem 35° Flankenwinkel mit praxisüblichen Schweißparametern bei hoher Dehn- und Schrumpfbegrenzung in PA-Position (Tabelle 2). Die Zwischenlagentemperatur betrug maximal 100 °C. Die Streckenenergien lagen im zulässigen Bereich zwischen 7 bis 11 kJ/cm.

Tabelle 2: Schweißparameter für das E-Hand- und mWIG-Schweißen [12].

Schweißprozess	Halbzeugart	I [A]	U [V]	v <sub>s</sub> [cm/min]	E <sub>m</sub> [kJ/cm]
E-Hand	Knetlegierung	100,5	24,5	19,0	7,8
	Schleuderguss	100,2	24,8	21,2	7,2
mWIG	Knetlegierung	132,5	12,7	10,3	9,9
	Schleuderguss	132,1	12,7	9,2	11,0

Die zunächst vorgenommenen Sicht- und PT-Prüfungen der Schweißnähte offenbarten nur in der E-Hand-Schweißnaht am Schleuderguss vereinzelte Risse beidseitig nahe der Schmelzlinie der Decklage. Alle weiteren Schweißnähte waren frei von Oberflächenrissen. Aus allen Schweißnähten wurden mindestens drei Querschliffe entnommen und metallographisch bewertet. Während die Schweißnähte der Knetlegierung keine Heißrisse erkennen ließen, zeigten die Schweißungen am Schleuderguss interkristallin verlaufende seigerungsbedingte Risse vom Typ 1 B (Bild 7). Die Bildung dieser Risse steht im engen Zusammenhang mit den schon eingangs erwähnten flüssigen Phasen an den Korngrenzen, die die infolge des Schweißprozesses auftretenden Zugspannungen und Dehnungen nicht aufnehmen können und zur Rissbildung führen.

Mit dem PVR-Test wurden jeweils 3 Flachproben der Abmessungen: 250 x 40 x 10 mm aus den Halbzeugen herausgetrennt und geprüft. Die Prüfung erfolgte unter Anwendung des vollmechanisierten WIG-Lichtbogens ohne Schweißzusatz als sogenannte Blindraupe. Die gewählten Versuchs- und Schweißparameter blieben über alle Prüfungen konstant. In den Proben des Schleudergussmaterials traten bereits schon bei sehr geringen Verformungsgeschwindigkeiten von ca. 10 mm/min erste WAR in der WEZ auf (Bild 8, links). Die

kritischen Verformungsgeschwindigkeiten bei der Knetlegierung sind hingegen etwa 4mal größer. Wie schon bei den Lichtbogenschweißungen beobachtet, verlaufen die WAR interkristallin entlang der mit den Nb-reichen Karbidausscheidungen belegten Primärkorngrenzen. Beim Schleuderguss führen die sehr grobe Kornstruktur und die sehr großen Ausscheidungen dazu, dass schon die ersten WAR signifikant größere Abmessungen als die ersten WAR in der Knetlegierung haben (Bild 8, rechts).

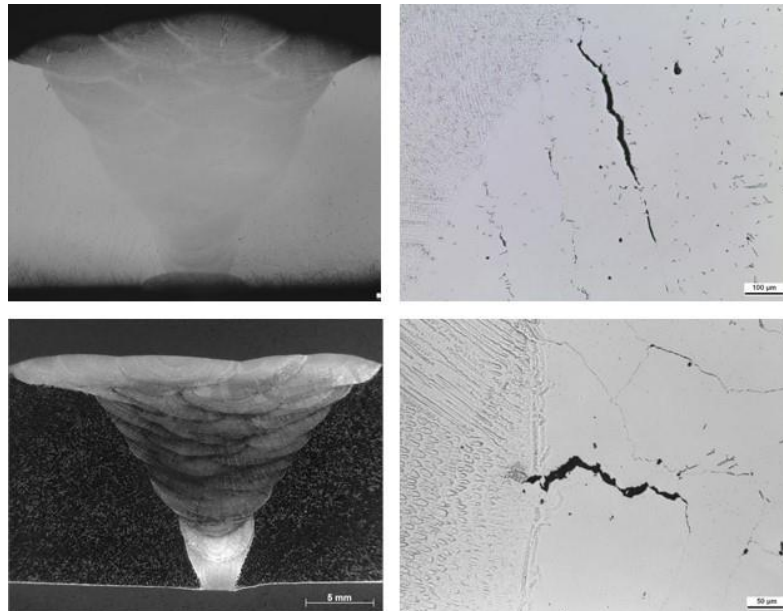


Bild 7: Makro- und Mikroaufnahmen der heißrissbehafteten Nahtquerschliffe der Schweißnähte am Schleuderguss aus Alloy 625 (oben: E-Hand, unten: mWIG) [12].

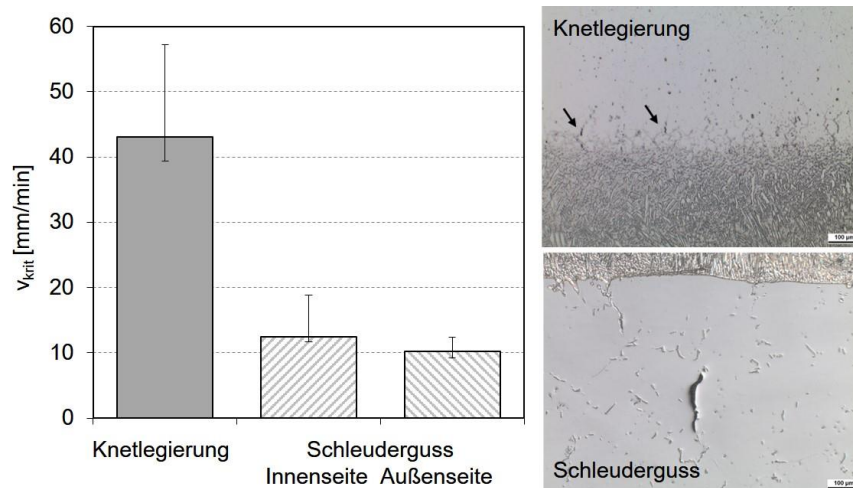


Bild 8: Auswertung der PVR-Proben am Stereomikroskop bei 25facher Vergrößerung und Mikrogefüge von Alloy 625 (links: Knetmaterial, rechts: Schleuderguss) [12].

Die Versuchsparameter für den Heißzugversuch enthält die Tabelle 3. Für die Ermittlung der NST-Temperatur wurden die Proben unter einer konstanten Zugkraft von 100 N erwärmt. Die NST ergibt sich als arithmetischer Mittelwert aus drei Proben als maximal erreichbare Temperatur bis zum Probenversagen. Für die Heißzugversuche beim Aufheizvorgang wurden die Proben unbelastet bis auf eine gewählte Prüftemperatur erwärmt und anschließend mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/s bis zum Bruch gezogen. Für die Heißzugprüfung während des Abkühlvorganges wurden die Proben zunächst auf eine Spitzentemperatur von 1235 °C

erwärmt. Anschließend erfolgte eine freie Abkühlung mit der für die verwendeten Materialien und das Prüfsystem höchstmöglichen Abkühlrate von 35 K/s. Bei einer gewählten Prüftemperatur wurden die Proben dann analog zu den Aufheizversuchen bis zum Bruch belastet. In der Literatur wird in der Regel die NST als Spitzentemperatur für den Abkühlvorgang gewählt. Aufgrund erheblicher Aufschmelzungserscheinungen nahe der NST und dadurch hervorgerufenen vorzeitigen Werkstofftrennungen, insbesondere bei den Gussproben, wurde auf eine niedrigere Spitzentemperatur von 1235 °C zurückgegriffen.

Tabelle 3: Versuchsparameter für den Heißzugversuch [12; 28].

Parameter	Aufheizung	Abkühlung
Probenabmessungen	Ø 6 mm x 100 mm	Ø 6 mm x 100 mm
Aufheizgeschwindigkeit	111 K/s	111 K/s
Spitzentemperatur $T_{max}$	$T_{Prüf}$	1235 °C (NDT < $T_{max}$ < NST)
Haltezeit an der Spitzentemperatur	-	0,2 s
Abkühlgeschwindigkeit	-	freie Abkühlung (35 K/s)
Haltezeit an der Prüftemperatur $T_{Prüf}$	0,3 s	0,3 s
Zuggeschwindigkeit	50 mm/s	50 mm/s
freie Einspannlänge	25 mm	25 mm
Schutzgasatmosphäre	Argon 4.6	Argon 4.6

Bild 9 und Tabelle 4 stellen die Ergebnisse der Heißzugversuche dar. Die Warmverformbarkeitskurven unterscheiden sich signifikant für beide Halbzeugarten.

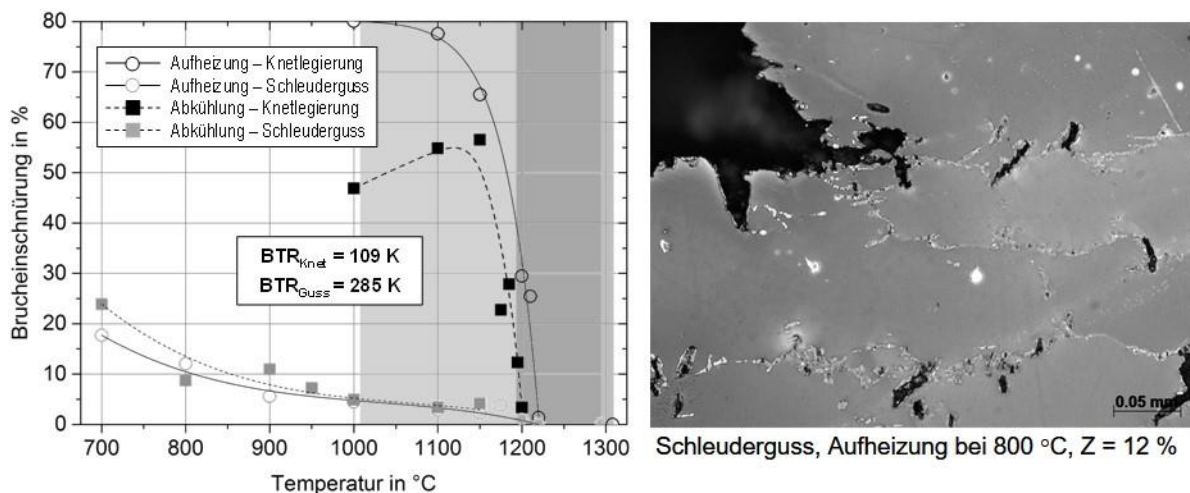


Bild 9: Gegenüberstellung der Warmverformbarkeitskurven von Schleuderguss- und Knetmaterial aus Alloy 625 (links) und Mikrogefüge einer Heißzugprobe aus dem Schleuderguss (rechts) [12; 28].

Tabelle 4: Ergebnisse der Heißzugversuche an Alloy 625 [12; 28].

	Schleuderguss	Knetwerkstoff
NST	1295 °C	1308 °C
NDT	1220 °C	1220 °C
DRT	1010 °C	1199 °C
BTR (= NST - DRT)	285 K	109 K

Für das Gussmaterial wurde der Bereich der Prüftemperatur bis auf 700 °C erweitert, aber auch in diesem niedrigeren Temperaturbereich steigt die ermittelte Brucheinschnürung nur geringfügig an und liegt deutlich unter der des Knetmaterials. Die NDT beträgt für den Schleuderguss und die Knetlegierung 1220 °C, während die NST mit 1295 °C leicht unter der des Knetmaterials (1308 °C) liegt. Die Warmverformbarkeit in der Abkühlphase ist nach einer Spitzentemperatur von ebenfalls 1235 °C für das Gussmaterial ebenso niedrig wie in der Aufheizphase und steigt mit abnehmender Prüftemperatur nur leicht an. Dies führt dazu, dass erst bei einer im Vergleich zum Knetmaterial niedrigeren Temperatur von 1010 °C wieder eine merkliche Brucheinschnürung von 5 % erreicht wird (DRT). Basierend auf diesen Werten wurde für das Knetmaterial aus Alloy 625 ein BTR von 109 K bestimmt, für den Schleuderguss hingegen von 285 K. Damit ist das kritische Temperaturintervall für die seigerungsbedingte Heißrissbildung in der WEZ mehr als doppelt so groß ist wie das des äquivalenten Knetmaterials.

#### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

Die Ergebnisse aus den beiden verschiedenen Heißrisstests an den beiden Halbzeugarten der Nickelbasislegierung Alloy 625 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung sowohl untereinander als auch mit den Ergebnissen der realisierten manuellen Lichtbogenschweißungen. Der Schleuderguss von Alloy 625 hat erwartungsgemäß eine deutlich höhere Heißrissanfälligkeit als die vergleichbare Knetlegierung. Die Gründe dafür liegen in der sehr groben Kornstruktur und im nachgewiesenen Ausscheidungsverhalten. Der Vergleich kann jedoch nur qualitativ anhand der Ergebnisse der einzelnen Prüfungen erfolgen. Um direkte quantitative Zusammenhänge zu erkennen, wäre die Bestimmung lokaler Temperatur- sowie Dehnungs- und Spannungsverteilungen sowohl für die Realschweißungen als auch für die beiden Heißrisstests erforderlich. Für den Programmierten Verformungsriß (PVR)-Test wurden bspw. von [9] in Rahmen von Untersuchungen zum Auftreten von DDC lokale Temperatur- und Dehnungsverteilungen in der Wärmeeinflusszone der PVR-Prüfraupe als Funktion und Größe der im PVR-Heißriß aufgebracht externen Beanspruchungen mittels numerischer Berechnungen bestimmt. Die Simulation erfolgte mit der Finite-Elemente-basierte (FE) Software simufact.welding 4.0 der Fa. Simufact Engineering GmbH.

Im Bereich der Heißrissforschung werden zunehmend numerische Simulationsmodelle zur Berechnung von Temperaturverteilungen und schmelzbadnaher Materialbewegungen infolge thermo-mechanischer Effekte sowohl für die Prüfverfahren als auch für die realen Schweißversuche entwickelt und eingesetzt [1, 24-27]. Eine große Herausforderung stellt dabei die Übertragung von den in den Heißrissprüfverfahren ermittelten Risskriterien auf risskritische Bedingungen beim Schweißen an Realbauteilen da. Im Hinblick auf die Vorhersage einer Heißrissbildung beim Schweißen an komplexen Bauteilen ist dies von großem wirtschaftlichem Interesse.

#### **5. Literatur**

- [1] Wolf, M.: Zur Phänomenologie der Heißrissbildung beim Schweißen und Entwicklung aussagekräftiger Prüfverfahren. Dissertation, Universität der Bundeswehr, Bremerhaven, 2006.
- [2] DIN EN ISO 17641-1 - 2004-10: Zerstörende Prüfung von Schweißverbindungen an metallischen Werkstoffen - Heißrissprüfungen für Schweißungen - Lichtbogenschweißprozesse - Teil 1: Allgemeines.
- [3] Schuster, J.: Heißrisse in Schweißverbindungen - Entstehung, Nachweis und Vermeidung. Habilitation, TU Chemnitz, 2004.
- [4] Hemsworth, B.; Boniszewski, E. N. F.: Classification and definition of high temperature welding cracks in Alloys. Metal Construction and British Welding Journal, 1 (2), 1969, S. 5-16.
- [5] DVS-Merkblatt 1004-1 - 1996-11: Heißrissprüfverfahren - Grundlagen.

- [6] Krafka, H.: Risse in Schweißverbindungen: Heißrissarten, Heißrissentstehung und Heißrissprüfung. In: Festigkeits- und Bruchverhalten von Fügeverbindungen, Berlin, 22.-23.02.2000, Tagungsband, S. 161–171.
- [7] Wilken, K.: Aussagefähigkeit von Warmrissprüfverfahren für die Warmrissicherheit von geschweißten Bauteilen. Chemie-Ingenieur Technik, 44 (12), 1972, S. 777–83.
- [8] Wittke, K.; Zwickert, H.: Bestimmung der Rissicherheit von Metallen beim Schweißen. Schweißtechnik, 17 (4), 1957, S. 154–158.
- [9] Fink, C.: Ductility Dip Cracking beim Schweißen von Nickel-Basislegierungen – Phänomenologische und experimentelle Betrachtungen. Dissertation, ISBN: 978-3-8440-4469-0 (2016) 194 S.
- [10] Savage, W. F.; Nippes, E. F.; Szekeres, E. S.: A study of weld interface phenomena in a low-Alloy steel. Welding Journal, Welding Research Supplement, 55 (9), 1976, S. 260s-268s.
- [11] Baeslack III, W. A.; Lippold, J. C.; Savage, W. F.: Unmixed Zone Formation In Austenitic Stainless Steel Weldments. Welding Journal, Welding Research Supplement, 58 (6), 1979, S. 168s-176s.
- [12] Zinke, M.; Fink, C.: Verbesserung der Schweißbeignung von Ni-Basis-Schleuder- und Sandformguss Schlussbericht zum IGF-Vorhaben 17.403 B (2014).
- [13] Nissley, N.; Lippold, J. C.: Ductility-Dip Cracking Susceptibility of Nickel-Based Weld Metals Part 1: Strain-to-Fracture Testing. Welding Journal, Welding Research Supplement, 87 (10), 2008, S. 257s-264s.
- [14] DuPont, J. N.; Lippold, J. C.; Kiser, S. D.: Welding metallurgy and weldability of nickel-base Alloys. Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [15] Lippold, J. C.; Clark, W. A. T.; Tumuluru, M.: An investigation of weld metal interfaces. In: The Metal Science of Joining, Cincinnati, OH (USA), 20.-24.10.1991, Tagungsband, S. 141–146
- [16] Goodwin, G.: Test methods for evaluation hot cracking: review and perspective. In: Proceedings of the United States - Japan Symposium on Advances in Welding Metallurgy, San Francisco, CA (USA)/ Yokohama (Japan), 07.-08./12.-13.06.1990, Tagungsband, S. 59–78.
- [17] Wilken, K.; Kleistner, H.: The classification and evaluation of hot cracking tests for weldments. Welding in the World, 28 (7/8), 1990, S. 37–48.
- [18] Kannengießer, T.; Boellinghaus, T.: Hot cracking tests - an overview of present technologies and applications. Welding in the World, 58 (3), 2014, S. 397–421.
- [19] Alexandrov, B. T.; Lippold, J. C.: Use of the cast pin tear test to study solidification cracking. Welding in the World, 57 (5), 2013, S. 635–48.
- [20] DIN-Fachbericht 17641-3 - 2004: Zerstörende Prüfung von Schweißverbindungen an metallischen Werkstoffen - Heißrissprüfungen für Schweißungen - Lichtbogenschweißprozesse - Teil 3: Fremdbeanspruchte Prüfungen.
- [21] Mandziej, S.: Testing for Susceptibility to Hot Cracking on Gleeble™ Physical Simulator. In: Böllinghaus, T.; Herold, H. (Hrsg.). In: Hot cracking phenomena in welds. Springer, Berlin, 2005, S. 347–76.
- [22] ThyssenKrupp VDM GmbH: Nicrofer 6020hMo - Alloy 625. Hochtemperatur- und korrosionsbeständige Legierung, Werkstoffdatenblatt Nr. 4118 (2007).
- [23] Floreen, S.; Fuchs, G. E.; Yang, W. J.: The Metallurgy of Alloy 625, SuperAlloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. E. A. Loria, (TMS, Warrendale, PA, 1994), S. 13-37.
- [24] Pchennikov, A.: Entwicklung von Maßnahmen zur Heißrissvermeidung beim Einseitenschweißen langer Schweißnähte. Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (2005).
- [25] Dye, D.; Hunziker, O.; Reed, R. C.: Numerical analysis of the weldability of superAlloys. Acta Materialia, 49 (4), 2001, S. 683–697.
- [26] Hilbinger, R. M.: Heißrissbildung beim Schweißen von Aluminium in Blechrandlage. Dissertation, Universität Bayreuth, 2000.
- [27] Ploshikhin, V.; Prihodovsky, A.; Ilin, A.: Experimental investigation of the hot cracking mechanism in welds on the microscopic scale. Frontiers of Materials Science, 5 (2), 2011, S. 135–45.
- [28] Sudy, M.; Fink, C.; Zinke, M.: Beurteilung der Heißrissneigung von Ni-Basis-Guss- und Knetmaterial im Heißzugversuch an der Gleeble® 3500. DVS Studentenkongress 2014, DVS-Berichte, Band 306 (2014), S. 106-111.
- [29] DIN EN ISO 5817 – 2006 - 10: Schweißen - Schmelzschweißverbindungen an Stahl, Nickel und deren Legierungen - Bewertungsgruppen von Unregelmäßigkeiten.

# Simulation Methods in Computational Materials Science

**S. Hütter, O. Kazemi, T. Halle**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

## Abstract

Computers have become increasingly capable and cost-effective over the past years. This has led to a shift from conventional material modelling in support of experimental research to the field of computational materials science as a first-class research method. Using these methods, it has become possible to investigate complex materials without actually carrying out experiments. This article will give a broad overview over some simulation methods across different length and time scales and show how they can be employed to accurately predict mechanisms and reactions in materials.

## 1. Introduction

Modelling in general is a scientific method to investigate physical phenomena in isolation and in an abstract and reproducible way. Material models are generally used to describe a specific effect or behaviour under specific circumstances that has been previously observed experimentally. As a consequence, most models are post-facto models: developed to describe a certain observation by using (usually) mathematical formulations. Depending on the focus chosen for a model, one might choose an empirical model, a physically-based model or a hybrid of both extremes. Empirical models describe only the observed quantities by approximating them using some mathematical formula. While it may contain elements describing physical processes, the empirical model usually contains large simplifications. Physically-based models on the other hand are attempts at describing all contributions by physical or chemical processes to a certain observation and combining them in a consistent model. Once such a formulation has been found, it will contain a number of fit parameters. One will then have to find the suitable values for these parameters to replicate the experimental observations. Usually a physically-based model is much more complex, but will have parameters that are directly related to fundamental physical properties, such as energies, thermodynamical properties or similar. Empirical models will have fewer parameters, but may only be valid over a limited range of input quantities.

Once a set of parameters has been found, the model needs to be validated. Usually this is also done while finding a “good” set of parameters using some optimization method, but an additional validation using experimental data can show if the model can be extended to different effects as well – an important property that is usually desired because it allows the prediction of unknown properties of the material in addition to representing known properties. This method of model development has been formalized by Ashby [1] as a nine-step process.

Computer-based model execution on relatively cost-efficient hardware enables quick evaluation of models and comparison with experimental observations. Especially the development of fast and efficient methods for numerically solving differential equations make large-scale parameter evaluations a possibility for systems that had previously been inaccessible to such analyses. At the same time, new applications now require models to be efficient from a computational perspective in addition to being accurate from a scientific point of view.



To achieve that balance between efficiency and quality, different length- and time scales must be considered. The higher the spatial and temporal resolution of the model, the better the quality will be – but at the same time, complexity and run time will rise exponentially. Several points of balance have been established and led to common designations for particular ranges of scales: nanoscale models up to macroscale models (see Figure 1).

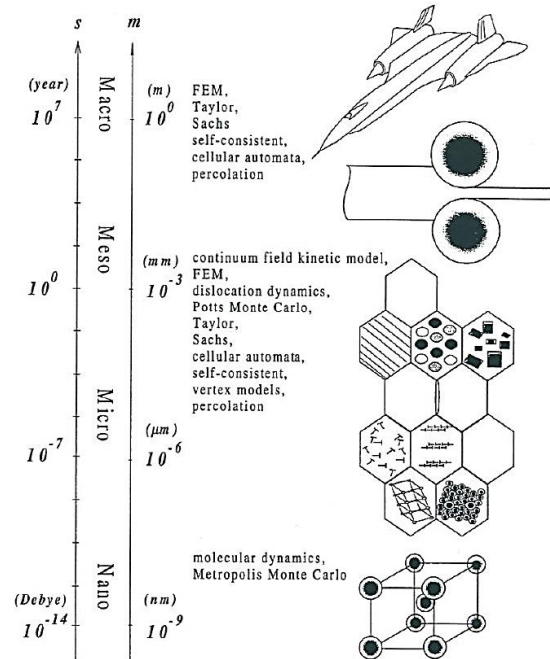


Figure 1: Time and length-scales in material modelling (image source: [2])

The following sections will give a short review of some representative models at different length scales: density functional theory at the nanometre scale and below, molecular dynamics in the range of tens of nanometres, discrete dislocation dynamics at the micrometre scale, phase-field models in the meso scale, and finally cellular automata at larger scales.

## 2. Density Functional Theory

At the most fundamental scale, the behaviour of atomic compounds is characterised by the electromagnetic forces between atom nuclei and electrons. For the case of metals and metallic solids, electrons exist in a delocalised electron gas, while for others (i.e. organic compounds) the shape and density of the electron orbitals are relevant and result in certain chemical bonds. Quantum theory describes the density of states using Schrödinger's equation for a charged particle in an electromagnetic field. This description would however lead to a very complex model. Density Functional Theory (DFT) is based on the Hohenberg-Kohn-theorem: it is sufficient to know the electron density do fully describe any system of electrons [3]. All other properties (such as cohesive energy or forces on atoms) can be computed from that, thus becoming *functionals* of the electron density.

The remaining problem of solving the Schrödinger equation for a many-electron system is then simplified by employing Kohn-Sham-(KS)-functions [4], which independently compute the Schrödinger equations for single electrons instead of solving a many-electron system at once. This greatly reduces the complexity of the computations. The individual solutions can then be combined into an effective potential.

The electron density can be written as the combination of KS-functions  $\phi_j$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

Individual KS-functions are given by the differential equation (2), in dependence on the effective potential function  $v_{eff}$ :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right)\phi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

The effective potential in turn is given by (3):

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

Because the effective potential occurs as a component in the KS function while also depending on the electron density (which requires solving the KS functions), the system can only be solved iteratively.

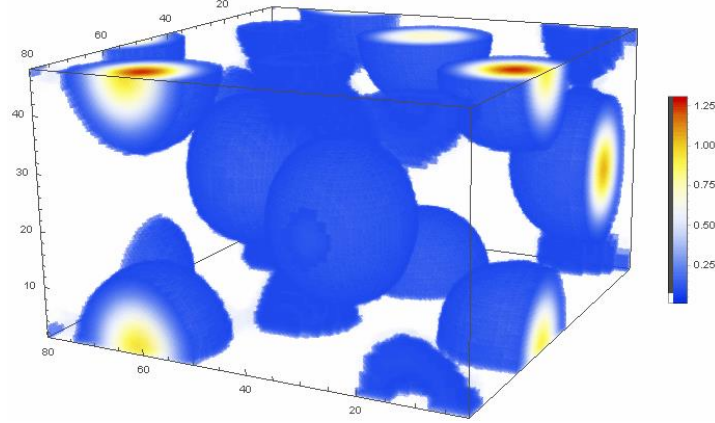
The exchange correlation (XC) term  $v_{xc}$  is essential for correctly treating a many-electron system from single-electron solutions. Because it also depends on the electron density, an exact formulation is not possible. There are however several approximations that have sufficient quality to result in self-consistent solutions of the KS functions. The major approximations are local density approximation (LDA), generalised gradient approximation (GGA), and hybrid methods involving other methods. LDA considers only the (iterative) electron density as a parameter. This is a valid assumption whenever the electron density does not vary much beyond a certain distance to the nucleus, such as for the delocalised electron gas of metals. GGA additionally considers the spatial derivative of the electron density. The most common form is the PBE functional, named for the authors Perdew, Burke and Ernzerhof [5], because for the longest time, it was regarded as the best parameter-free density functional. Hybrid methods solve part of the XC using the Hartree-Fock-method [6]. Hybrid methods are most accurate (the Hartree-Fock-method has only natural constants as parameters), but also computationally very expensive. The quality of GGA methods varies depending on the form chosen and the specific system. LDA is the least complex method, but because of the flat shape, they are susceptible to an error known as overbinding: bond energies are consistently overestimated, thus resulting in prediction of too short bond lengths. The form chosen must be validated for the system under investigation: for example, organic compounds can only be treated using hybrid potentials, as local approaches do not reflect Van-der-Waals-interactions at all. Spin-dependent systems (that is, ferromagnetic systems) must also be treated differently.

The KS functions themselves may have different forms which have a large influence on the speed of calculations on a computer. Gaussian functions (often in tabulated form) on their own are fast and provide good results for organic molecules, but are not reliable for bulk materials. Plane wave (PW) functions reflect the far-field and valence electrons accurately, but are less accurate near the nuclei. Combinations and extensions include augmented plane waves (APW), Gaussian plane waves (GPW) or projector augmented waves (PAW). Most codes implement a selection of methods and can use several parameterisations.

As stated initially, many system quantities can be derived from the electron density field. In addition to the total system energy at ground state, that also includes derivatives such as stresses and forces. By minimizing these quantities, DFT can be used for geometry optimisation to find



equilibrium lattices constants and bond angles. In semiconductors, DFT can predict valence and conduction bands. Applying per-atom forces to the atoms enables accurate ab-initio molecular dynamics (AIMD, see following section).



*Figure 2: Charge density distribution of a  $Zr_3Si_2$ -type intermetallic phase of  $MoZrB_2$ . Different elements can be distinguished by different charge well depths at their cores, as well as by different radii of the spherical iso-charge cutoffs.*

While the mathematical simplifications involved greatly reduce computational needs compared to conventional quantum mechanics, it becomes very expensive to simulate systems with more than a few hundred to one thousand atoms. This is mostly because of the highly interdependent nature of the equations, requiring many iterative steps (and, depending on the implementation, high-resolution spatial sampling) for accurate solutions. Classical molecular dynamics aims to solve this problem.

### 3. Molecular Dynamics

Classical atomistic methods (of which molecular dynamics are a subset) are based on the observation that for most condensed matter, the nucleus carries almost all of the mechanical inertia, but does not contribute significantly to the forces between atoms (that is indeed true up to densities almost approaching that of neutron stars [7]). It should therefore be sufficient to model the motion of atoms and molecules by considering classical Newtonian mechanics of forces acting on point masses, similar to an interconnected spring network. The “stiffness” of these springs results from the gradient of an energy function representing the interaction between the electron shells, the so-called potential function. The potential function becomes a simplified analogue of the electron density computed in DFT, but is not defined by quantum mechanical processes but instead constructed from an empirical model function that aims to capture the behaviour of the electron density while being massively easier to compute. Such potentials can also include long-range interactions such as Van-der-Waals forces or arbitrary external influences such as electrical fields.

The most general form of potential functions is shown in eq. (4), with  $\Phi$  denoting the potential function, and the most commonly included terms  $\Phi_1$  external potentials (such as walls),  $\Phi_2$  the two-particle interaction and  $\Phi_3$  the three-particle interactions.

$$\Phi = \sum_i \Phi_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \Phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \Phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (4)$$

Two- and three-particle interactions are of the most significant from the point of view of metallic materials, with higher-order interactions more relevant in organic chemistry. When discussing potential functions, one usually only refers to the combined terms  $\Phi_2$  and  $\Phi_3$  together and treats the others as additional boundary conditions.

The simplest potential function is the Lennard-Jones potential, a pair potential. It is defined by using the following ansatz function with  $n = 12$  and  $m = 6$ , leaving  $\epsilon$  and  $\sigma$  as free parameters:

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{4\epsilon\sigma^n}{r_{ij}^n} - \frac{4\epsilon\sigma^m}{r_{ij}^m} \quad (5)$$

This potential is useful only in cases where the electron orbits can be safely treated as constant and spherical: that is, almost exclusively for noble gases in their liquid phase.

Electrons in solids form an electron gas with density varying based on the Coulomb charge distribution (that is, atom placement), bond strengths, bond angles and several other factors. Transferring the concepts from DFT, all forces can be obtained if the density of that electron gas is known. In contrast to DFT, an empirical model is constructed to describe the effect of embedding an atom in such an electron gas – the embedded atom method (EAM). This method (and several others derived from it, such as Finnis-Sinclair EAM [8] or modified EAM (MEAM) [9]) is the most significant for metallic and other crystalline solids. Semiconductors and organic compounds may need different functionals, such as Tersoff or Stillinger-Weber potentials [10,11]. A rather recent extension to the MEAM method is the second-nearest neighbour modified embedded atom method (2NN-MEAM, [12]). By including three-particle interactions as screening functions, many more crystal structures can be described.

In software packages, potential functions are either implemented in code and their parameters loaded from user-defined data files, or they are distributed in tabulated form and simply interpolated. This largely depends on the implementer's choice. Development of such potential files to correspond to experimentally available quantities or first-principles calculations is a complete field of research in itself, but for many common elements, potentials are available in various repositories.

Once a suitable potential has been found and validated, the potential function can be used to find the system's total energy and forces at the atoms. In contrast to DFT, no information (such as actual electron density) is gained about the volume between the point-mass atoms.

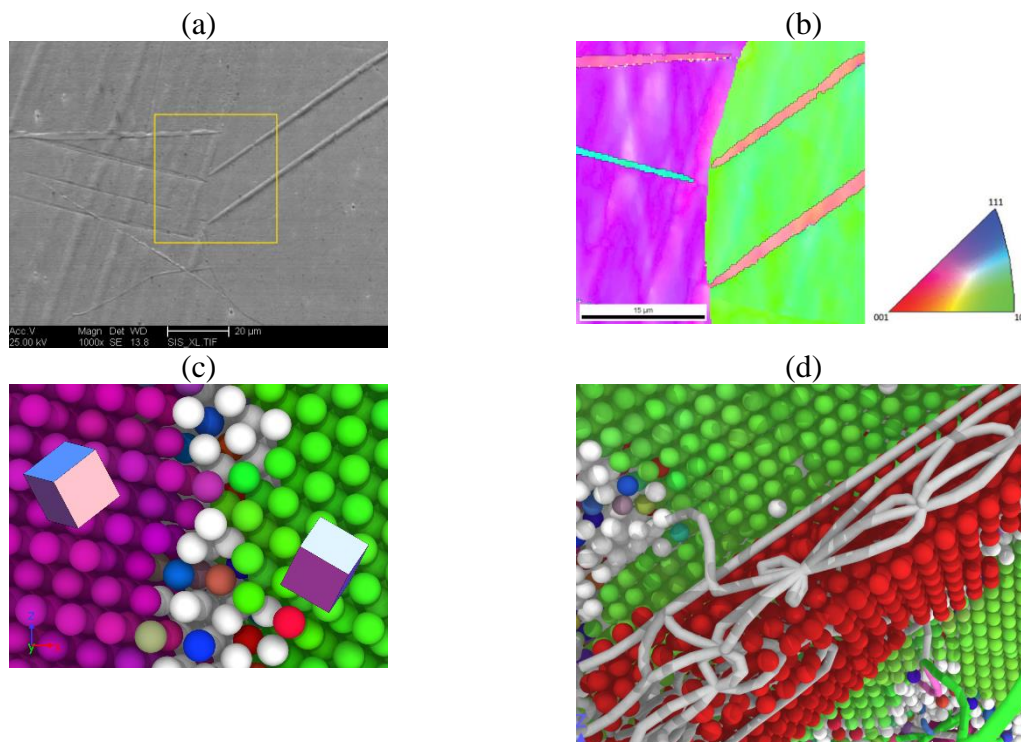
Because the forces on atoms can be obtained quite fast, it becomes possible to solve Newton's second law of motion  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  for the acceleration  $\mathbf{a}$ , using the known masses of atom nuclei. The masses of the electrons are assumed to be small enough to have no influence. Double integration of the acceleration (for example using Verlet's algorithm [13]) yields the trajectories of the atoms in time-step methods. The time step size should be chosen such that it is as large as possible (so that less solutions are required per simulation time), but also small enough to capture essential physical effects. For simulation at finite temperatures, the frequency of thermal vibrations (the Debye frequency in the order of  $10^{14}$  Hz) is the determining factor of the time step, which must therefore be in the order of 1 fs.

As the velocity of particles  $c_i$  can be related to a temperature, some form of temperature control is required to prevent a build-up of kinetic energy in the system. This is done by employing a thermostat corresponding to some form of exchange with a heat reservoir, normally using either simple rescaling of particle velocities to match a target temperature, or by adding a force component that acts as a friction-like term to bring particle velocities closer to the target value. Several methods are available, which are in general not equivalent (except

at the thermodynamic equilibrium). Care has to be taken to choose a thermostatting method that does not artificially constrain the quantity to be observed.

Post-processing of the atomistic trajectories can give further insights. Simple visual representation in programs such as OVITO [14,15] can quickly show spatial distribution of quantities. Additional processing can reveal information *not* directly computed by molecular dynamics itself: analysis of local lattice vectors allows an orientation mapping similar to that provided by electron backscattering [16], more complex analysis can show dislocations and dislocation reactions from atomic-scale results [17]. Depending on the quality of the potential, coupled with efficient computation and powerful computers, this can be used to yield insights very close to first-principles simulations without making assumptions about mechanisms such as those required for discrete dislocation dynamics.

As an example, the formation of deformation twins in iron has been studied by the author [16]. A rough outline of the modelling steps is shown in Figure 3.



*Figure 3: Complete process of the reproduction of twin formation in MD simulation: a) SEM micrograph of area selected for EBSD and OIM investigation, b) orientation map of the selected area, c) orientation map of the initial setup in MD, d) post-processed result: twin shown in red, dislocations involved in twin formation shown in grey.*

Most of the pre- and post-processing methods mentioned above have been used in the previously cited work to investigate possible dislocation reactions and dislocation-free mechanisms without prior knowledge except for experimental post-facto results.

#### 4. Discrete Dislocation Dynamics

As mentioned in the previous section, dislocation reactions can be simulated with molecular dynamics. For larger volumes, this is however not very useful: atomistic simulation cannot reach into continuum volumes because of the computational time required (and amount of data produced). Because most technically relevant plasticity is caused by dislocation movement and dislocation reactions, reducing to a model only containing dislocations can enable simulation of much larger volume. This concept is used by discrete dislocation dynamics (DDD).

The core concept of DDD is the splitting of an arbitrary dislocation line into segments of straight lines and computing their individual movement, as calculating forces on straight lines is considerably simpler compared to integration along a curved line. Line segments are treated as existing between nodes, which store their coordinates, burgers vector, slip system index, neighbour nodes and node type. Node types describe external limits on a dislocation, such as pinned nodes, junctions of multiple dislocations, jogs etc. An example might be a Frank-Reed type source [18] consisting of two pinned nodes (initially) connected by a single segment.

Stresses acting on a dislocation segment are added up to an effective net stress field in a linear combination. Depending on the problem to be simulated, these include elastic stresses around dislocations, external stresses, drag on moving dislocations, stresses from obstacles and surfaces, and others. Once the sum of the stresses acting on a line segment has been found, the resulting force and velocity on the dislocation can be found by applying the Peach-Koehler equation [19] and a law of motion, such as viscous motion.

$$\mathbf{F}_a = (\bar{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{b}_a) \times \mathbf{t}_a \quad (6)$$

$$V_{glide} = M(T, \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{b}_a, \mathbf{t}_a), \dots) \mathbf{F}_a$$

The mobility term  $M$  is an empirical term used to describe the force required to move a dislocation in a particular slip system at a particular simulation temperature (and additional influences). The quality of this term largely determines the accuracy of the model. It is normally found by fitting model parameters to continuum mechanical calculations, experiments, and MD simulations.

The glide velocity from (6) can then be integrated to obtain a displacement for that segment. Segment connection nodes must then be moved in a consistent way. This can be quite complicated if one allows free movement of nodes. Some codes, such as microMegas, therefore constrain the movement of nodes to a lattice [20]. Assuming the lattice resolution is chosen well, the mode will yield correct behaviour while allowing many simplifications, such as using look-up tables for many computations. After the movement has happened, possible dislocation reactions must be detected and treated explicitly. Reactions may occur when dislocations intersect, when dislocations split up into partials or when parallel segments annihilate or form locks. All of these reaction's characteristics must be known in advance. For some crystal systems (such as fcc crystals), they are well-known and can be obtained by from analytical considerations. For others, they are more complicated and must be investigated separately first, for example using molecular dynamics simulation of smaller volumes.

By observing stresses and global integrals of them, identification of active slip systems, hardening effects (from pinned dislocations) and the effects of boundaries and surfaces become possible.

## 5. Phase-Field Methods

Tracking the evolution of the microstructure during phase transitions has been an attractive but difficult subject. None of the methods presented so far are very well suited for such simulation: while DFT and MD both implicitly contain the relevant quantities, computation time prohibits realistic simulations on large enough volumes and time scales.

For example predicting the microstructure of alloys, which is controlling their final physical and chemical properties, is important from the engineering point of view. For this goal, a phase-field approach has been developed in the last decades. The main focus of the phase field method is to investigate and predict the evolution of microstructures. The method is particularly

interesting because it provides a visual impression of the development of microstructure. For example, investigating the advancement of interface pattern and formation of complex microstructures during solidification is one of the attractive abilities of phase field models [21–23].

The thermodynamic principles state that every phenomenon tends to reduce the free energy of the system in order to reach the equilibrium state. In phase transformations, this energy reduction is the driving force of the phenomenon. In this regard, the most important part of applying the Phase Field Method (PFM) in a transition simulation is to identify the phase equilibria and recognize the thermodynamic description and material characteristics of the present phases. In order to arrange the thermodynamic description of the system based on the distribution of the phases, PFM introduces a variable called “phase field variable”, which is conventionally given as  $\Phi$  [24]. The earliest phase field expressions used to deal with a single phase transition along a sharp (step) interface. By this concept, the  $\Phi$  could have two distinct values, 0 or 1, and each of those was supposed to indicate the presence of a phase. However, the PFM has been developed to multiphase transitions nowadays. Recently, Steinbach and Pezzolla have introduced a new variable called interface field to describe the interface and thanks to this approach the diffuse interface was introduced. Figure 4 shows the a) sharp interface and b) diffusive interface [21].

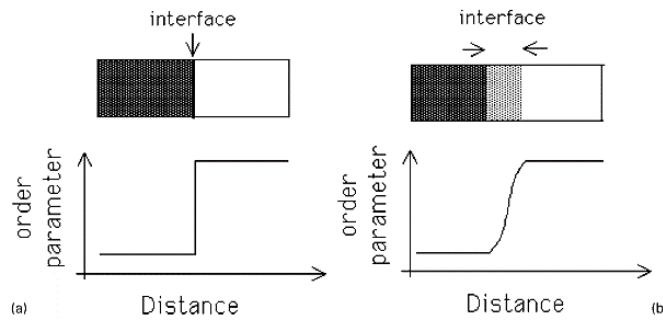


Figure 4: Interface definitions used in phase field model (image source: [25])

In this approach, the phase field variable becomes an order parameter. For the general case of  $N$  phases present in a matrix, there will be a corresponding number of phase field order parameters  $\Phi_i$  with  $i=1..N$ .  $\Phi_i=1$  then represents the domain where phase  $i$  exists,  $\Phi_i=0$  where it is absent and  $0<\Phi_i<1$  its bounding interface. According to the principles of phase field, sum of the  $\Phi_i$  at each region must be equal to 1 [25].

The main principle in determining the phase evolution pattern is to investigate the evolution of the phase field variable over time. The time derivative of  $\Phi$  shows the development of each phase at each location  $X$ :

$$\dot{\Phi}_s(X, t) = \mu \left[ \sigma \left( \nabla^2 \Phi_s - \frac{(1 - \Phi_s)(1 - 2\Phi_s)\Phi_s^2}{\eta} \right) + \frac{1}{\eta} \Delta G \Phi_s (1 - \Phi_s) \right] \quad (7)$$

Where  $\mu$  is interfacial mobility,  $\eta$  is interfacial thickness and  $\sigma$  denotes interfacial energy.

In the first term of the equation (highlighted in blue), the  $\dot{\Phi}_s$  is correlated to  $\nabla^2 \Phi_s$ . This term is a diffusion-type equation. The main concept in deriving the diffusion equation is mass conservation. Connecting the free energy of the system to the diffusion equation could be given as follows [26]:



$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \sum_i \Phi_i \nabla c_i \quad (8)$$

The transition of the phases will proceed until the system reaches stable state. This is applied in the equations with a double well potential term which is shown in the second term (highlighted in green).

As mentioned above, the driving force of the phase transition is the energy of the system. It is shown in the third part of the equation (in red) that until there is a difference between the energy of the phases present in the system, the phase transition would continue. So the phase field modelling would be controlled dominantly by diffusion, stabilization and free energy difference of phases.

The underlying thermodynamic quantities, such as free energies and reaction enthalpies are usually obtained by coupling with a thermodynamics code.

The phase field equations can now be evaluated over a simulation domain. This is done using the finite differences method (FDM) over a lattice of points. Using a sharp interface, that lattice would need to have very fine resolution near the interface, either requiring tracking of the interface or a high resolution mesh everywhere. A diffusive interface solves this issue by representing incomplete phase transitions in the continuum of possible values of the order parameter. FDM then approximates the partial derivatives  $\frac{\partial}{\partial x} \Phi$  by employing a central differences scheme between neighbouring lattice points. Temporal integration is done using explicit time stepping. The evolution of the system towards the equilibrium state can then be simulated. Modifying boundary conditions (i.e. temperature) during the run enables non-equilibrium simulations, such as directional solidification.

Phase field methods are often used to model complex microstructural evolution. One such example can be found in [27] and is reproduced in Figure 5. In this work, the ternary eutectic Mo-Si-B composition has been determined and phase-field methods have been used to simulate the microstructure obtained by directional solidification of this composition.

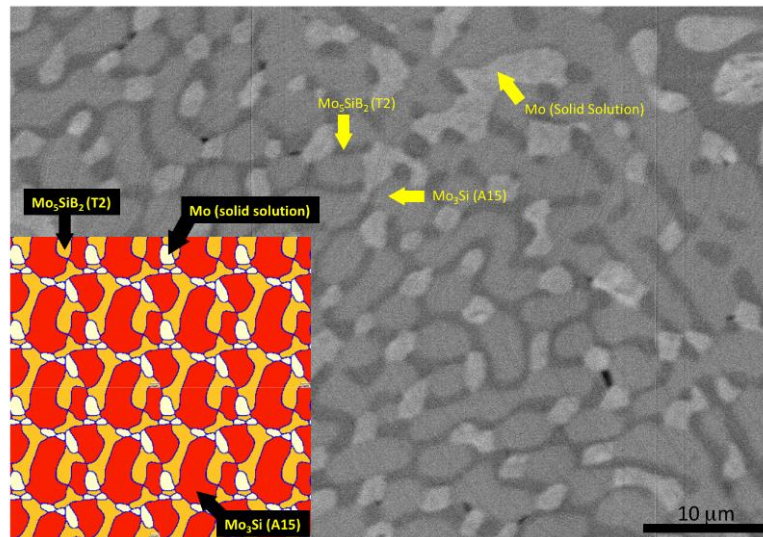


Figure 5: Experimental results vs simulation: Prediction of phase evolution perpendicular to the growth direction. Simulation and SEM micrographs are in the same scale. (image source: [27])

## 6. Cellular Automata

While PFM already employs a spatially discrete grid for the numerical solution, the phase field itself is still essentially a continuous formulation in space and time.

Cellular automata (CA) are a concept introduced by John von Neumann as algorithms that describe self-reproducing Turing automata [28], by defining a cellular automaton as an algorithm for the discrete spatial and temporal evolution of an (arbitrarily complex) system from application of mostly local deterministic rules. To do that, space is divided into a regular lattice of “cells”, which evolve in constant time steps according to a transformation rule. Transformation here refers to the computational sense of the word, as the transition of a state machine from one state to another.

The division of “space” is usually considered to refer to real space, but may be any similar mathematical concept, such as wave vector space or orientation space [29]. Cellular automata can be constructed at many resolutions, essentially depending on only the kind of phenomena to be captured by their transformation rules. There is, however, a dependence between the lattice resolution and time step size, which will be discussed later in this section.

In addition to strictly deterministic transformation rules, probabilistic transformation rules are also possible. In this case, instead of a specific state always transitioning into the same next state, only a transition probability is given, depending on which any of a number of transitions may happen (or none at all). Probabilistic Cellular Automata (PCA) are well suited for transformations which occur with different velocities depending on some outer quantity, such as thermally activated processes which are slow or impossible at lower temperatures and proceed faster at elevated temperatures.

Transformation rules depend on some initial “state” of a cell. In the simplest form, this may be only the value of the cell itself. Most rules will also depend on values from neighbouring cells. The definition of “neighbour” depends on the cellular lattice used. For square grid lattices, only using nearest neighbours is called von Neumann neighbouring, while also using next-nearest (diagonal) neighbours is referred to as Moore neighbouring (see Figure 6). All forms of neighbouring can be reduced to von Neumann neighbouring by modifying the transformation rules [30].

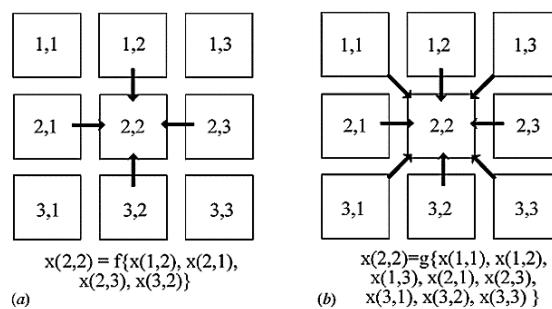


Figure 6: Neighbourhood definition for grid lattices: a) von Neumann configuration, b) Moore configuration. (image source: [29])

Cellular automata are so far a generalisation of many discrete methods, such as FDM. Because their rules are mostly very local and may be quite simple (differential terms, even of higher order, can almost always be linearized across neighbouring cells), they are extremely well suited for parallel computation on modern many-core computers: the per-timestep computation can be distributed almost arbitrarily without requiring communication between cells. This is in contrast to methods such as implicit finite element codes, where the basic nature of the computation sets a limit on possible gains by parallel execution. Cellular automata

models can also be easily extended and coupled, simply by carrying more conserved values on cells and defining additional transformation rules instead of requiring the explicit formulation (and solving) of fully-coupled differential equations, making them attractive for Multiphysics problems.

In materials science, CA models have been employed for a variety of problems. The most straightforward application consist simply of defining the state variables on CA lattice points and using finite differences formulations for their evolution over time (essentially, phase field equations) to define transformation rules. This method does however not always reach the full potential of a CA model, as the transformation rule may end up being more complex than strictly necessary. Other discrete methods such as Potts- or kinetic Monte Carlo methods may be considered special cases of generalised CA, employing a particular transformation rule. Recurring applications of CA include recrystallization, grain growth, and phase transformations, which can all be readily described by highly local PCA rules.

Physical laws in these applications often result in some form of equation for the velocity of a transformation front, while the PCA requires a transition probability ( $\hat{w}$ ) for a particular cell. This probability is obtained by relating the time this front will require to pass the volume of the cell to the smallest possible time the automaton can experience (the time step  $t_{min} = t_s$ ). A complete treatment of this normalisation step can be found in [29].

If the transition front passes through a cell in one time step or less,  $\hat{w}$  will have the maximum value of 1. Therefore, the maximum transition front velocity a PCA can exhibit is determined by the time step and lattice grid size. It should be obvious that the time step must be chosen small enough to be able to resolve the fastest phenomenon to be observed – a CA model for the growth of individual Martensite laths must be able to resolve close to the speed of sound, while a model only predicting averaged volume fractions can have a larger time constant.

The actual execution of the time step of a PCA occurs by performing a Monte Carlo step: a random number between 0 and 1 is chosen and the transformation is executed or rejected according to the following rule:

$$\text{Random number } r \in [0..1) \begin{cases} r \leq \hat{w} & \rightarrow \text{execute} \\ \text{else} & \rightarrow \text{reject} \end{cases} \quad (9)$$

It should be noted that up to this point, the entire model is deterministic, and by statistical averaging of many such random choice events, the resulting evolutions will be quasi-deterministic again. This rule execution step happens *per definitionem* for all cells at the same time. If that was not the case, an already-updated cell would influence the update of its neighbours in the same time step. A simulation always evaluated along one axis first will contain an artificial drift in that direction. In CA codes, this can obviously not be implemented directly: there is no such thing as “at the same time” in computers. The problem can be solved by two methods: either by using two copies of the lattice and alternately updating one from the results of the other (which increases required memory), or by updating cells in a randomized order, so that drift will cancel itself out over time (which increases computational complexity).

A phase transformation model using coupled CA for temperature and phase evolution during heat treatment has recently been developed in ref. [31]. Figure 7 shows a snapshot of the CA cell values (quantities) after 20 s of quenching by application of a fixed-temperature boundary condition on the outer cells. The temperature model is based on a finite differences formulation of the heat conduction differential equations, while the phase fraction model is based on Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) and Koistinen-Marburger (KM)



equations. The model already shows good agreement with other methods and with experiments, and will be developed further.

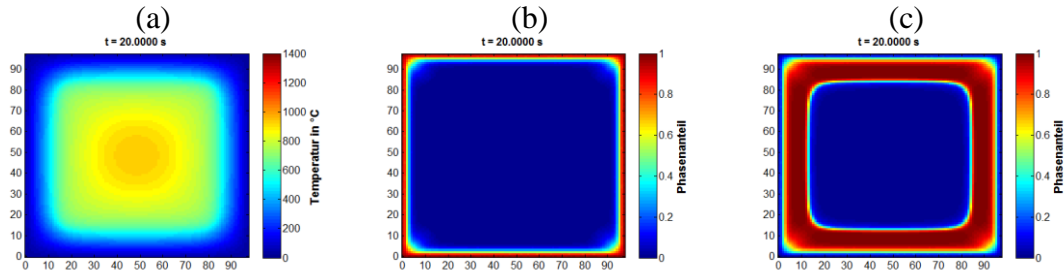


Figure 7: CA state after 20 s quenching: a) temperature field, b) phase fraction Martensite, c) phase fraction combined Ferrite+Bainite. Phase fraction remaining to sum of unity is Austenite. (image source: [31])

## 7. Conclusions and Outlook

All methods that are not ab-initio methods contain simplifications of behaviour from smaller length scales. While information about these behaviours may come directly from experiments, it is tempting to combine models from different length scales and avoid potentially difficult or hard-to-replicate experiments. This approach is called scale-bridging modelling. While it is possible to obtain a consistent model using scale-bridging approaches, simplifications from one model are carried over as parameters to the next higher level. Coupling of different methods must therefore be validated separately (if possible at intermediate scales) to detect deviations of the model from reality. Examples of such coupling include the usage of dislocation dynamics to model hardening effects used in crystal plasticity simulations, or cellular automata to model recrystallization and texture effects during FEM simulation of hot forming.

This article has shown several material modelling methods across length scales. The boundaries between the length scales are less defined by the models themselves and more strictly determined by the computational power available at the time. Development of computer architectures is constantly shifting the upper usable bounds of methods, and has already moved effective use of molecular dynamics to the simulation of more complex dislocation reactions than possible a decade ago. Improved mathematical methods can also help in that regard, such as the use of fast Fourier transforms to solve plane wave formulations in DFT. New hardware architectures such as general-purpose GPU (GPGPU) computation bring new levels of parallelisation that can greatly enhance the performance of specific algorithms, while it may bring little improvement to others. These factors place the development of simulation methods in an interface between the fields of materials science, physics, mathematics, and computer science. However, many methods are implemented in relatively user-friendly software packages that do not require the user to know all the implementation details and instead allow a focus on the material-specific problems to be investigated.

## References

- [1] M.F. Ashby, Physical modelling of materials problems, *Materials Science and Technology*. 8 (1992) 102–111.
- [2] D. Raabe, *Computational Materials Science: The Simulation of Materials Microstructures and Properties*, Wiley-VCH, 1998.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/physrev.136.b864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/physrev.140.a1133.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
- [6] C.F. Fischer, General Hartree-Fock program, *Computer Physics Communications*. 43 (1987) 355–365. doi:10.1016/0010-4655(87)90053-1.
- [7] J. Schaffner-Bielich, Unheimlich und exotisch, *Physik Journal*. 16 (2016).
- [8] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, A simple empirical N-body potential for transition metals, *Philosophical Magazine A*. 50 (1984) 45–55. doi:10.1080/01418618408244210.
- [9] M.I. Baskes, R.A. Johnson, Modified embedded atom potentials for HCP metals, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2 (1994) 147–163. doi:10.1088/0965-0393/2/1/011.
- [10] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Physical Review B*. 37 (1988) 6991–7000. doi:10.1103/physrevb.37.6991.
- [11] F.H. Stillinger, T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Physical Review B*. 31 (1985) 5262–5271. doi:10.1103/physrevb.31.5262.
- [12] B.-J. Lee, M.I. Baskes, H. Kim, Y.K. Cho, Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals, *Physical Review B*. 64 (2001). doi:10.1103/physrevb.64.184102.
- [13] L. Verlet, Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review*. 159 (1967) 98–103. doi:10.1103/physrev.159.98.
- [14] OVITO, Open Visualization Tool, (n.d.). <http://ovito.org/>.
- [15] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (2010) 015012.
- [16] S. Hütter, Experimentelle und molekulardynamische Untersuchungen zur Zwillingsbildung in bcc-Eisen, (2015).
- [17] A. Stukowski, K. Albe, Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 18 (2010) 085001.
- [18] F.C. Frank, W.T. Read, Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations, *Physical Review*. 79 (1950) 722–723. doi:10.1103/physrev.79.722.
- [19] M. Peach, J.S. Koehler, The Forces Exerted on Dislocations and the Stress Fields Produced by Them, *Physical Review*. 80 (1950) 436–439. doi:10.1103/physrev.80.436.

- [20] B. Devincre, R. Madec, G. Monnet, S. Queyreau, R. Gatti, L. Kubin, Modeling crystal plasticity with dislocation dynamics simulations: The “microMegas” code, *Mechanics of Nano-Objects*. (2011) 81–100.
- [21] S.G. Kim, W.T. Kim, T. Suzuki, M. Ode, Phase-field modeling of eutectic solidification, *Journal of Crystal Growth*. 261 (2004) 135–158. doi:10.1016/j.jcrysgr.2003.08.078.
- [22] M. Apel, B. Boettger, H.-J. Diepers, I. Steinbach, 2D and 3D phase-field simulations of lamella and fibrous eutectic growth, *Journal of Crystal Growth*. 237–239 (2002) 154–158. doi:10.1016/s0022-0248(01)01895-4.
- [23] W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma, Phase-Field Simulation of Solidification, *Annual Review of Materials Research*. 32 (2002) 163–194. doi:10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803.
- [24] I. Steinbach, Phase-field models in materials science, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 17 (2009) 073001. doi:10.1088/0965-0393/17/7/073001.
- [25] R.S. Qin, H.K. Bhadeshia, Phase field method, *Materials Science and Technology*. 26 (2010) 803–811. doi:10.1179/174328409x453190.
- [26] O. Kazemi, G. Hasemann, M. Krüger, T. Halle, Phase field simulation of a directional solidification of a ternary eutectic Mo-Si-B Alloy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 118 (2016) 012028. doi:10.1088/1757-899x/118/1/012028.
- [27] M. Krüger, G. Hasemann, O. Kazemi, T. Halle, Microstructure Evolution of a Directionally Solidified Ternary Eutectic Mo-Si-B Alloy, *Materials Science Forum*. 879 (2016) 1226–1232. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.879.1226.
- [28] J. Von Neumann, A.W. Burks, others, Theory of self-reproducing automata, *IEEE Transactions on Neural Networks*. 5 (1966) 3–14.
- [29] D. Raabe, Cellular Automata in Materials Science with Particular Reference to Recrystallization Simulation, *Annual Review of Materials Research*. 32 (2002) 53–76. doi:10.1146/annurev.matsci.32.090601.152855.
- [30] A.R. Smith, Cellular automata complexity trade-offs, *Information and Control*. 18 (1971) 466–482. doi:10.1016/s0019-9958(71)90501-8.
- [31] P. Scholz, Mesoscale-Modellierung von Werkstoffen mittels Ansätzen der statistischen Physik, (2017).

# Ein nachhaltiger Baustein im Fundament unseres Energiehaus(halt)es: Wärmespeicherung und Wärmetransformation

U. Betke<sup>#\*</sup>, A. Lieb<sup>\*</sup>, S. Rannabauer<sup>#</sup>, F. Scheffler<sup>\*</sup>, M. Scheffler<sup>#</sup>

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

<sup>#</sup>Fakultät für Maschinenbau, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>\*</sup>Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Institut für Chemie

## 1. Einleitung

Der Primärenergieverbrauch im Jahr 2016 betrug für Deutschland etwa 13.500 PJ, eine Energiemenge, mit der sich etwa 180 Bio. Tassen Kaffee kochen ließen, läge der Wirkungsgrad der Erhitzung von je 200 ml Wasser von 10 °C auf 100 °C bei 100 %. Dies entspricht einem Wasservolumen von 35,8 km<sup>3</sup>; zum Vergleich: der Bodensee fasst ein Wasservolumen von 48 km<sup>3</sup>. Die dafür genutzten Energieträger entstammen zu etwa 87 % fossilen und nuklearen Quellen, der Gesamtanteil der Primärenergie aus erneuerbaren Quellen macht trotz Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) nur knapp 13 % aus [1, 2]. Die Endlichkeit der Reichweite fossiler/nuklearer Energieträger sowie der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre ist bislang noch nicht annähernd in dem Maße in unser Bewusstsein eingedrungen, in dem adäquates Handeln zur CO<sub>2</sub>-Emissionsvermeidung und zur Ressourcenschonung notwendig wäre; Beispiele auf politischer Ebene sind die Reaktion des Berliner Kreises der Christlich-Demokratischen Union Deutschlands auf die Aufkündigung der Mitarbeit am Klimaabkommen durch den Präsidenten der Vereinigten Staaten von Amerika [3] – „*Wir haben tatsächlich Zweifel, ob der Treibhauseffekt und die Rolle der Treibhausgase tatsächlich als Erklärungsmuster für sämtliche Klimaveränderungen in der Welt trägt.*“ Bundestagsabgeordneter P. Lengsfeld, CDU – oder die unbegreiflich arrogante Haltung der Vorstände der deutschen Automobilindustrie beim „Dieselgipfel“ 2017 [4]. Selbst in der Kollegenschaft – eine als aufgeklärt angenommene Klientel – wird der CO<sub>2</sub>-Zertifikatehandel immer wieder als die allein selig machende Steuerfunktion der Energiepolitik dargestellt, z. B. in [5].

Die Wärmebereitstellung hat am Primärenergieverbrauch einen Anteil von etwa 50 %. Diese umfasst, beginnend bei der Brauchwassererwärmung bis hin zur Hochtemperatur-Prozesswärme einen Temperaturbereich von etwa 40 °C bis weit über 1.000 °C für Hochtemperaturprozesse, beispielsweise für das Sintern von Refraktärmetallen oder von Hochleistungskeramiken. Der Endenergieeinsatz für Prozesswärme wird für Deutschland auf etwa 1.600 PJ geschätzt. Abwärme mit Temperaturen von >140 °C betrug im Jahr 2007 geschätzt 316 PJ, weitere 160 PJ fallen im Temperaturbereich von 60 °C bis 140 °C an. Der Anteil an Abwärme in den Temperaturbereichen von 40 °C bis 60 °C und von 25 °C bis 40 °C liegt mit ~260 PJ bzw. 150 PJ in gleicher Größenordnung [6].

Unabhängig von der Präzision der auf Schätzungen basierenden, oben dargestellten Zahlen handelt es sich um gewaltige Energiemengen, die ungenutzt bleiben, die jedoch aufgrund des großen Temperaturbereichs eine breite Palette an Energiewandlungsverfahren von der Kompressionswärmepumpe bis zu keramischen Hochtemperaturspeichern bedienen können. In diesem Beitrag wird über das Konzept der Sorptionswärmespeicherung zellular geträgerter Aktivkomponenten – Zeolithe und metallorganische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks; MOFs*) – berichtet, deren molekulare Struktur und Wirkungsmechanismen bei der Wärmespeicherung und -transformation den Temperaturbereich zwischen 80 °C und 300 °C begrenzen.

## 2. Wärmespeicherprinzip, Anforderungen und Konzept

Das Prinzip der Wärmespeicherung und -umwandlung über Sorptionsprozesse beruht auf der Reaktion zwischen polaren Molekülen (Adsorptiv) und der adsorbierenden Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens), Kondensations- und Hydratationsprozesse kommen hinzu. Als Adsorptiv hat sich aufgrund seines stark polaren Charakters, gleichbedeutend mit einem hohen Energieumsatz, sowie seiner einfachen Handhabung, Wasser bewährt. Als technisch relevante Adsorbentien können Salze oder poröse Festkörper mit starker Bindung zum Wasser herangezogen werden [7-9]. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Abbildung 1 mit zugehöriger Reaktionsgleichung dargestellt.

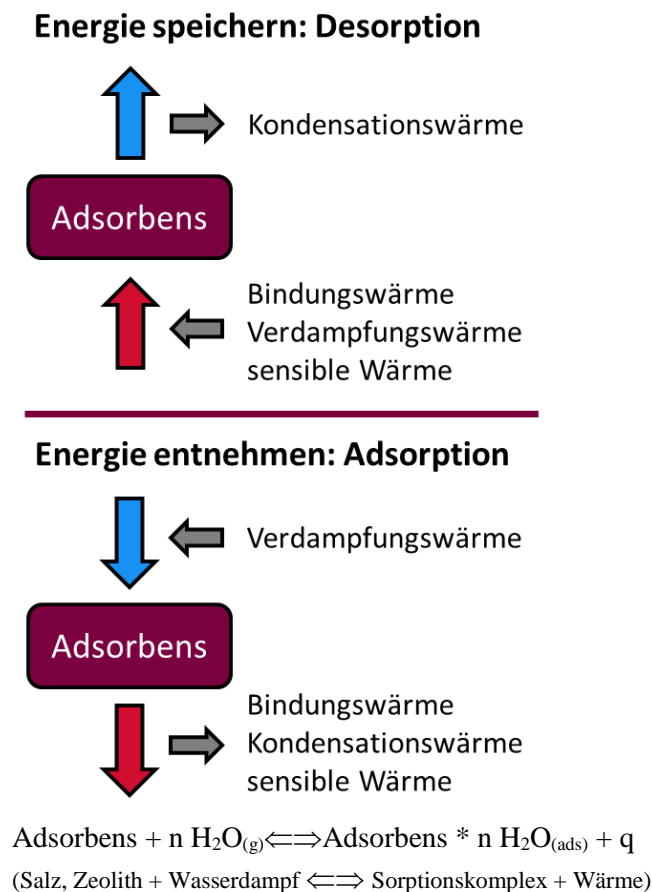


Abb. 1. Prinzip der sorptiven Wärmespeicherung; Speicher laden (oberer Teil der Abbildung); Wärme entnehmen (unterer Teil der Abbildung); darunter: Reaktionsgleichung.

Wasser wird dabei in einem definiert feuchten Trägerluftstrom (Wärmespeicheranwendungen) oder im geschlossenen System bei niedrigem Partialdruck (Wärmepumpenanwendungen) zu- bzw. abgeführt. Im Verlauf der Reaktion von links nach rechts erfolgen die Teilprozesse, bei denen Wärme freigesetzt wird (Entladung). In umgekehrter Richtung erfolgt die Ladung unter Zufuhr von Wärme und Desorption des Wassers; diese Wärme stammt idealerweise aus solarthermischen Prozessen oder ist als Abwärme verfügbar.

Für Wärmetransformationsprozesse, beispielsweise in adsorptionsbetriebenen Wärmepumpen zur Raumklimatisierung, wird die aufzubringende Verdampfungswärme des im Adsorptionsschritt aufgenommenen Wasser ausgenutzt, s. Abbildung 1, unten. Diese zur Verdampfung des Wassers benötigte Energiemenge wird dabei unter Temperaturenniedrigung dem zu kühlenden Raum entnommen.

Die wärme wandelnden Prozesse können nicht losgelöst von der Zugänglichkeit der inneren Festkörperoberfläche durch Wasser betrachtet werden, d. h., die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers bestimmt die Lade- und Entladegeschwindigkeit des Wärmespeichers wesentlich mit. Zeolithe und andere nutzbare Adsorbentien sind in der Regel feinputikuläre Pulver, die in einer zu durchströmenden Schüttung zu erheblichem Druckverlust und zur Limitierung von Stoff- und Wärmetransport führen. Ideal wäre in diesem Zusammenhang eine Oberfläche mit nur wenigen Lagen des Adsorbens, die vom Wasser durch ein Transportporensystem erreicht werden können. Transportporen bedeuten andererseits die Reduzierung von Adsorbensmenge in einem definierten Volumen. Daraus leiten sich für ein effizientes Wärmespeichermaterial weitere Randbedingungen ab: die volumetrische Speicherdichte, hier die Menge an Adsorbens auf einem Träger und die Zugänglichkeit über ein Transportporensystem müssen optimal aufeinander abgestimmt sein, wobei für Kälteanwendungen ein besonders schneller Transport notwendig ist [7-9]. Hierfür bietet sich eine Kombination aus mikroporösen Adsorbentien, die aktive Zentren aufweisen, und zellularen Materialien, die das Transportporensystem zur Verfügung stellen, an. In der Vergangenheit hat es dazu zahlreiche Arbeiten gegeben, bei denen Zeolithe als Adsorbentien mit Wärmespeicherfunktion auf keramische Schäume aufgebracht wurden [10]. Der Schaumträger muss offenzellig sein, eine große Oberfläche aufweisen, um viel zeolithisches Material auf selbiger aufnehmen zu können und sollte über eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit verfügen. In Abbildung 2 ist das Konzept geträgerter Adsorbentien für die Wärmespeicherung schematisch dargestellt.

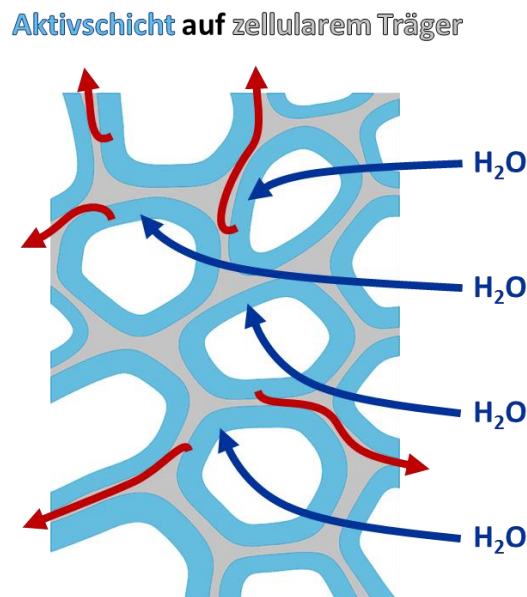


Abb. 2. Konzept zellular geträgerter Adsorbentien (schematisch); der offenzellige Trägerschaum ist grau, die Aktivschicht ist blau dargestellt. Wasser muss die Aktivschicht über ein offenes Transportporensystem erreichen (thermische Entladung; Wärme wird freigesetzt) bzw. verlassen (thermische Aufladung des Speichers; Desorption des Wassers) können.

### 3. Werkstoffe

#### 3.1 Trägerwerkstoffe

An den offenzelligen Trägerwerkstoff werden folgende Anforderungen gestellt: Porengröße und -form müssen den fluiddynamischen Anforderungen gerecht werden, seine Oberfläche muss für die Anbindung der Aktivkomponente geeignet sein oder sich kompatibilisieren lassen, er sollte nach Möglichkeit über eine hohe Wärmeleitfähigkeit verfügen und kostengünstig herstellbar sein. Die kostengünstigsten Träger stellen keramische Schäume dar. Diese können aus einer Vielzahl keramischer Ausgangsmaterialien nach einem Replika-Prozess mit polymeren Schäumen, die als Porenschablone mit einem keramischen Schlicker beschichtet und anschließend ausgebrannt werden, hergestellt werden. Ihre Porenweiten liegen im Bereich von etwa 100 µm bis hin zu einigen Millimetern. Prinzipiell lassen sich alle keramischen Pulver in eine Schaumstruktur überführen. Für den technischen Einsatz sind nur wenige Werkstoffe (Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Aluminiumnitrid) geeignet, wobei die Oberflächen solche Schäume nicht selten chemisch modifiziert werden müssen, um die Haftung ausreichender Mengen an Aktivkomponente zu gewährleisten. Details zu solchen Trägern sind in [11] sowie in diesem Berichtsband [12] zu finden.

#### 3.2 Aktive Komponenten

Als wärmeumsatzaktive Komponenten werden hydrophile Sorbentien mit Porengrößen im Bereich der Größe kleiner Moleküle wie Wasser (kinetischer Durchmesser: 2,7 Å) eingesetzt. Poren dieser Größenordnung werden von Zeolithen und ihren Verwandten gebildet.

##### *Zeolithe*

Zeolithe sind poröse Gerüstsilikate, die aus eckenverknüpften  $\text{TO}_4$ -Tetraedern aufgebaut sind. T stellt dabei Aluminium, Silicium und Phosphor dar. Die klassischen Zeolithe bestehen aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. Wenn  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder am Zeolithaufbau beteiligt sind, entstehen negative Ladungen im Zeolithgitter, die durch Kationen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  oder Protonen kompensiert werden; diese Kationen sind frei beweglich und stellen die aktiven Zentren, im Falle der Wärmespeicher-Zeolithe die Adsorptionszentren für Wasser dar – hier erfolgt der Wärmeumsatz. Sind  $\text{PO}_4$ -Tetraeder am Zeolithaufbau beteiligt, erfolgt die Kompensation der dadurch positiven Gitterladung durch die gleiche Anzahl an  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern mit ihrer negativen Gitterladung; solche als AIPOs bezeichneten Zeolithe weisen ladungsneutrale Gerüste auf. Sind darüber hinaus  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Gitter eingebaut, handelt es sich um SAPOs. Ihre Gerüstladung ist aufgrund der gleichen Anzahl an  $\text{PO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern neutral, kann bei einem  $\text{AlO}_4$ -Überschuss jedoch auch negativ sein, was dann durch Protonen kompensiert wird. Die Porenform und Porengröße der mehr als 200 strukturell verschiedenen Zeolithe werden durch den kristallographischen Aufbau definiert [13, 14]. Um an die Anwendung angepasste fluiddynamische Eigenschaften zu erhalten, werden die Zeolithe auf keramischen Schäumen geträgert. Dies kann a) über ein dem bereits kristallisierten und aufbereiteten Zeolith zugesetztes Bindemittel, b) durch Direktkristallisation des entsprechenden Zeolithtyps auf dem Träger unter Zugabe der ihn aufbauenden Komponenten zum Synthesystem oder c) durch teilweise Umwandlung des Trägers in den späteren Zeolith erfolgen [15-17]; letztgenanntes Verfahren führt zu besonders guter Anbindung des Zeoliths an den Träger und geht mit hohen Wärmeübertragungsraten einher.

### *Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)*

In neueren Arbeiten auf dem Gebiet der adsorptiven Wärmespeicherung und adsorptionsgetriebener Wärmepumpen für Klimaanwendungen wurde die Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*) als Aktivkomponente demonstriert, Tabelle 1, HKUST-1 und CAU-10. Vorteile einiger dieser Vertreter der noch recht jungen Klasse offenporiger Gerüstmaterialien sind: (i) eine vergleichsweise steile Wasser-Adsorptionsisotherme, wodurch die Adsorptionskapazität bereits bei niedrigen relativen Luftfeuchten (10 % RH bis 25 % RH) effizient genutzt werden kann, (ii) eine ausreichend hohe Adsorptionskapazität und (iii) eine hohe Zyklenstabilität. Besonders eine steile Wasser-Adsorptionsisotherme prädestiniert diese Materialien für die Wärmespeicherung und für die Verwendung in Adsorptionswärmepumpen, also für die Erzeugung von Kälte [18]. Durch vergleichsweise niedrige Desorptionstemperaturen (typisch unter 200 °C) lässt sich für die Aktivierung der Speicherkomponente bzw. für das Laden des Speichersystems (vgl. oberer Teil in Abbildung 1 bzw. Reaktionspfeil von rechts nach links) solarthermisch erzeugte Wärme nutzen [19]. Abbildung 3 zeigt zwei computertomographische Rekonstruktionen zweier Aluminiumoxidschäume mit unterschiedlichen Zellgrößen, die durch Direktkristallisation mit einem MOF belegt wurden.

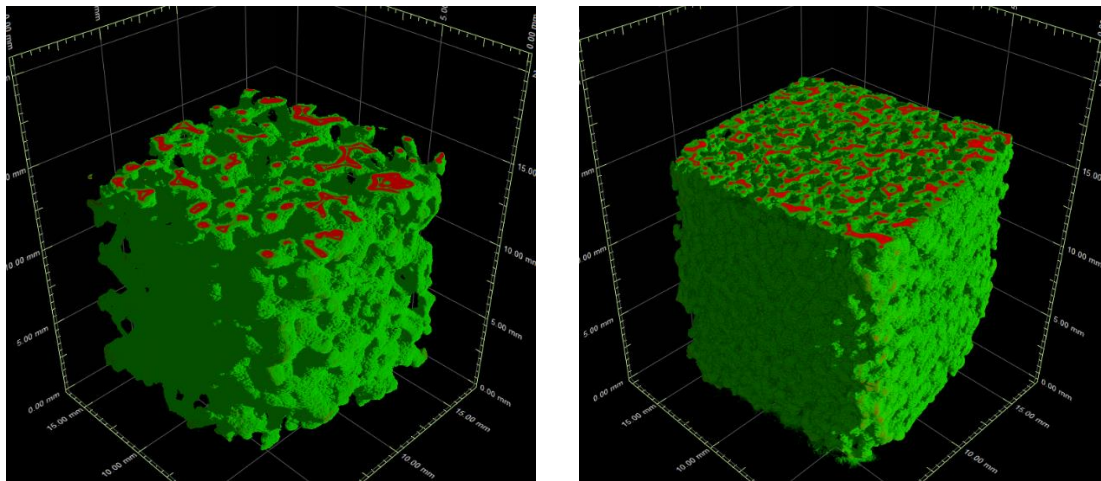


Abb. 3. Mittels Direktkristallisation mit dem MOF CAU-10 belegte Aluminiumoxidschäume; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schaum mit einer Zellgröße von 20 ppi (links) und 30 ppi (rechts); rot: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schaum, grün: MOF.

Die Abbildungen spiegeln den Einfluss der Zellgröße auf die Beladung mit Aktivkomponente wider: je kleiner die Schaumzellen (ppi bedeutet pores per linear inch) sind, also je größer die ppi-Zahl, desto mehr Aktivkomponente kann aufkristallisiert werden ; kleinere Schaumzellen liefern größere spezifische Oberflächen. Andererseits ist der Kristallisationsprozess diffusionslimitiert und eine zu geringe Restzellgröße beeinflusst die Diffusion des Adsorptivs (hier: Wasser) negativ.

In Abbildung 4 ist beispielhaft ein MOF vom Typ MIL-101(Cr) auf einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schaumoberfläche dargestellt.



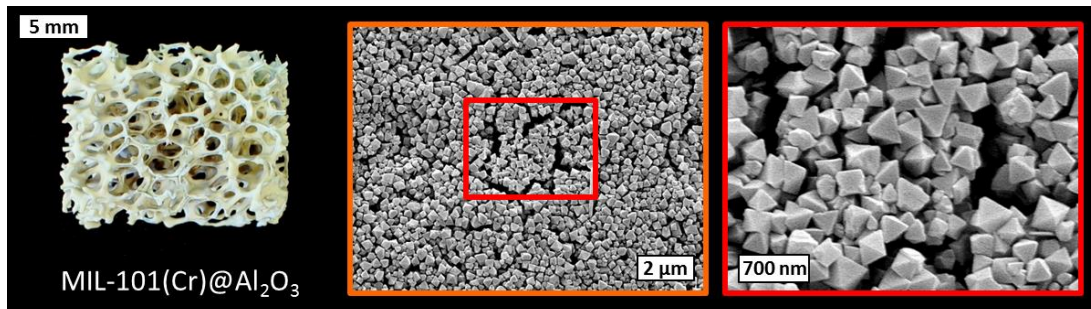


Abb. 4. MIL-101(Cr) auf Aluminiumoxidschaum; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schaum (links), rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme von MIL-101(Cr) auf Aluminiumoxidschaum (Mitte), MOF-Kristalle auf Aluminiumoxidschaum – hohe Auflösung (rechts).

Ein wichtiger Parameter für die effiziente Wärmespeicherung und –wandlung ist der Anteil an Aktivkomponente; dieser bestimmt die Speicher- bzw. Wärmeumsatzkapazität. In Tabelle 1 sind verschiedene Zeolith/Schaum– und MOF/Schaum-Systeme mit den bislang erreichten volumetrischen Energiespeicherdichten aufgeführt. Bei Si-O-C handelt es sich um einen polymerabgeleiteten Keramikschaum mit dem Zeolith LSX; der mit Zeolith 4A beladene Kupferschaum wurde zum Vergleich mit aufgeführt, besitzt jedoch keine technische Relevanz.

Tabelle 1. Mikroporöse Wärmespeichermaterialien auf offenzelligen Schäumen und ihre volumetrischen Speicherdichten [20].

Aktivmaterial	Trägermaterial	Anteil Aktivmaterial, Ma. %	Energiespeicherdichte, kWh m <sup>-3</sup>
<b>Zeolith 4A</b>	Kupferschaum	17,0	23,4
<b>Zeolith LSX</b>	Si-O-C Schaum	60,0	99,1
<b>HKUST-1</b>	30 ppi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> silanisiert	12,5	26,0*
<b>CAU-10</b>	30 ppi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,5	58,8*

\* maximale für Kälteanwendung nutzbare spezifische Verdampfungswärme

Diese Werte, besonders bei einem hohen Anteil an Aktivmaterial, sind im Vergleich mit der Speicherkapazität von Wasser als sensiblem Wärmespeichermaterial vielversprechend: so entspricht ein Volumen von 1 m<sup>3</sup> Wasser, das von 10 °C auf 60 °C erhitzt wird, einer Wärmemenge von 58 kWh, wobei das Tara-Behältervolumen und das Volumen eines geeigneten Isolationsmaterials nicht berücksichtigt sind. Hinzu kommt, dass die Speicherung im aktivierten Zeolithmaterial solange aufrechterhalten werden kann, bis wieder aktiv Wasser zugeführt wird. Die gespeicherte fühlbare Wärme eines Wasserspeichers hingegen nimmt trotz Isolierung des Behälters mit der Zeit ab; gute Isolierung ist hier ein Kostenfaktor.

## Zusammenfassung

Ein bedeutender Beitrag zur Reduzierung des Primärenergieverbrauchs und somit zur Minderung des Ausstoßes des Treibhausgases CO<sub>2</sub> kann durch die Speicherung und Transformation von Abwärme und von solarer Wärme geleistet werden. Dazu werden für den jeweiligen Temperaturbereich und die jeweilige Speicherdauer maßgeschneiderte Speichersysteme benötigt. Für den Bereich mittlerer Temperaturen, etwa von 80 °C bis 300 °C, bieten sich Zeolithe als Aktivkomponenten an; für Wärmepumpenanwendungen sind MOFs vielversprechende Kandidaten. Um einen effizienten Stoff- und Wärmeaustausch zu gewährleisten, ist jedoch ihre Trägerung – Zeolithe und metallorganische Gerüstverbindungen fallen nach ihrer Synthese als Pulver an – auf porösen Werkstoffen mit einstellbarer Oberflächengröße

und Durchströmbarkeit notwendig. Hierfür eignen sich prinzipiell keramische Schäume, die in großer Werkstoffbreite nach dem Replika-Verfahren hergestellt werden können. Für den optimalen Einsatz dieser Schäume ist es jedoch notwendig, solche Eigenschaften wie Festigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Durchströmbarkeit und Beladung mit Aktivkomponente zu verbessern. Erst die Kombination dieser verschiedenen Eigenschaftsgruppen erlaubt es, diese neuartigen Wärmespeicher- und Wärmetransformationswerkstoffe effizient einzusetzen. Dazu sind disziplinübergreifende Forschungsverbände notwendig; allein mit einer Optimierung einzelner Größen wird es nicht getan sein.

## Danksagung

Im Rahmen der Nachwuchsforschergruppe NEOTHERM sind zahlreiche Ergebnisse besonders zur Trägerung von MOFs entstanden. Diese von Alexandra Lieb (Dritte v. li.) geleitete Arbeitsgruppe wird seit 2013 vom BMBF unter dem Kennzeichen 03SF0450 gefördert und ist am Lehrstuhl für Technische Chemie (Franziska Scheffler, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, li.) sowie am Lehrstuhl für Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe und Verbundwerkstoffe (Michael Scheffler, Fakultät für Maschinenbau, re.) der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg angesiedelt (Zweiter v. li.: Ulf Betke; Vierter v. li.: Stefan Rannabauer). Unser Dank gilt dem BMBF für seine finanzielle Unterstützung.



## Referenzen

- [1] <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/Energiedaten/Energiegewinnung-und-Energieverbrauch/energiedaten-energiegewinnung-verbrauch-03.html>, 01.08.2017.
- [2] z. B. [http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Recht-Politik/Das\\_EEG/das\\_eeg.html;jsessionid=2FCA46740F4B81477AA273EA89A91B03](http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Recht-Politik/Das_EEG/das_eeg.html;jsessionid=2FCA46740F4B81477AA273EA89A91B03), 01.08.2017.
- [3] z. B. <http://www.mdr.de/nachrichten/politik/inland/klimakritik-aus-union-100.html>, 01.08.2017.
- [4] <http://www.zeit.de/wirtschaft/2017-08/dieselgipfel-vw-software-bundesregierung-autokonzerne>, 02.08.2017.

- [5] z. B. J. Weimann, Alles Elektro – oder was? Frankfurter Allgemeine Zeitung, 02.08.2017.
- [6] [https://www.izu.bayern.de/publikationen/detail\\_publicationen.php?pid=0903010100953](https://www.izu.bayern.de/publikationen/detail_publicationen.php?pid=0903010100953), 07.08.2017.
- [7] J. Jänchen, T. H. Herzog, K. Gleichmann, B. Unger, A. Brandt, G. Fischer, H. Richter, Performance of an open thermal adsorption storage system with Linde type A zeolites: Beads versus honeycombs, *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 207, 179.
- [8] M. Tatlier, G. Munz, G. Fuedner, S. K. Henninger, Effect of zeolite A coating thickness on adsorption kinetics for heat pump applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 193, 115.
- [9] U. Wittstadt, G. Földner, O. Andersen, R. Herrmann, F. Schmidt, A New Adsorbent Composite Material Based on Metal Fiber Technology and Its Application in Adsorption Heat Exchangers, *Energies* 2015, 8, 8431-8446.
- [10] M. Scheffler, and F. Scheffler, Zeolite coatings on porous monoliths, *Advances in Science and Technology* 45 (2006) 1260-1267.
- [11] T. Fey, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler, Reticulated replica ceramic foams: processing, functionalization and characterisation, *Adv. Eng. Mater.* 2017, in print.
- [12] K. Schelm, K. Dammler, X. Chen, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler, Keramische Schäume: Herstellung und Funktionalisierung, in: *Berichtsband zum Sommerkurs 2017*, S. 207-216.
- [13] <http://www.iza-structure.org/databases/DatabaseHistory.htm>, 24.12.2016.
- [14] *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Santi Kulprathipanja (ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim (2010), 1-3.
- [15] F. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts, *Catalysis Today* 69 (2001) 337-342.
- [16] G.B.F. Seijger, O.L. Oudshoorn, W.E.J. van Kooten, J.C. Jansen, H. van Bekkum, C.M. van den Bleek, H.P.A. Calis, In situ synthesis of binderless ZSM-5 zeolitic coatings on ceramic foams, *Microporous Mesoporous Mater.* 39, (2000) 195–204.
- [17] F. Scheffler, A. Zampieri and W. Schwieger, J. Zeschky, M. Scheffler and P. Greil Zeolite-covered polymer-derived ceramic foams: novel hierarchical pore systems for sorption and catalysis, *Adv. Appl. Ceram.* 104 (2005) 43-48.
- [18] S. Henninger, C. Janiak, Water Sorption Cycle Measurements on Functionalized MIL-101Cr for Heat Transformation Application, *Chem. Mater.* 2013, 25 (5), 790
- [19] <https://fahrenheit.cool/zeolith-technologie>, 28.07.2017.
- [20] U. Betke, A. Lieb, S. Rannabauer, F. Scheffler, M. Scheffler, Hochleistungskeramiken für nachhaltige Wärmespeicherung und Kälteerzeugung; *In: Hochleistungskeramik 2017 - Lampertheim: ALPHA Informationsgesellschaft.*

## **HSD®-Stahl** **optimierter TWIP-Stahl** **im Legierungssystem Fe-Mn-Al-Si**

Dr.-Ing. Manuel Otto, M.Sc.

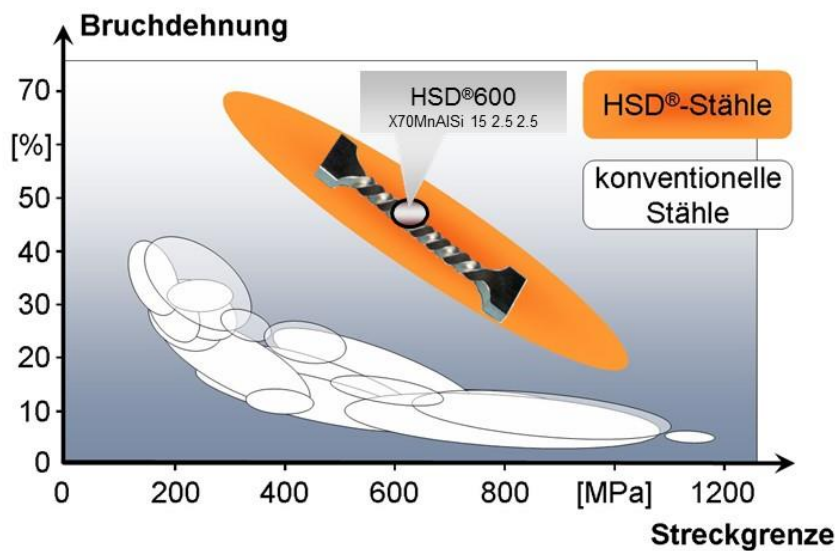
HSD®-Stahl, optimierter TWIP-Stahl im Legierungssystem Fe-Mn-Al-Si

### **Einleitung**

**HSD®-Stähle** (HSD® = High Strength and Ductility),

**Eisen-Mangan-Aluminium-Silicium-Stähle**

zeichnen sich durch **hohe Festigkeiten** bei gleichzeitig **hoher Duktilität** aus.



**Einleitung; HSD®-Stahl vs. DP-Stahl**

HSD®-Stähle (HSD® = High Strength and Ductility),

**Eisen-Mangan-Aluminium-Silicium-Stähle**

zeichnen sich durch **hohe Festigkeiten** bei gleichzeitig **hoher Duktilität** aus.

X70MnAlSi 15 2.5 2.5	HSD®600	DP800	DP1000
R <sub>p0.2</sub> [MPa]	620	450	600 / 700
R <sub>m</sub> [MPa]	1000	780	980
A <sub>80</sub> [%]	50	14	10 / 8
E [GPa]	<b>180</b>	210	210
ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>7.4</b>	7.8	7.8

**Einleitung, HSD®-Stahlfamilie**

HSD®-Stähle (HSD® = High Strength and Ductility),

**Eisen-Mangan-Aluminium-Silicium-Stähle**

zeichnen sich durch **hohe Festigkeiten** bei gleichzeitig **hoher Duktilität** aus.

HSD®-Stahlfamilie	HSD®600	HSD®900	HSD®1100
R <sub>p0.2</sub> [MPa]	620	920	1120
R <sub>m</sub> [MPa]	1000	1150	1250
A <sub>80</sub> [%]	50	30	17
E [GPa]	180	180	180
ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	7.4	7.4	7.4



## Gießtechnische Herausforderungen

### Mangan (15 - 25%):

- Stabilisiert Austenit
- Unterstützt TWIP-/TRIP-Effekt

### Silicium / Aluminium (1.7 - 2.6%):

- Beeinflusst Stapelfehlerenergie
- Verringert Dichte (1 % Al, Si: ca. 1 % Verringerung Dichte)
- Bietet inhärenten Korrosionsschutz
- Verhindert verzögerte Rissbildung

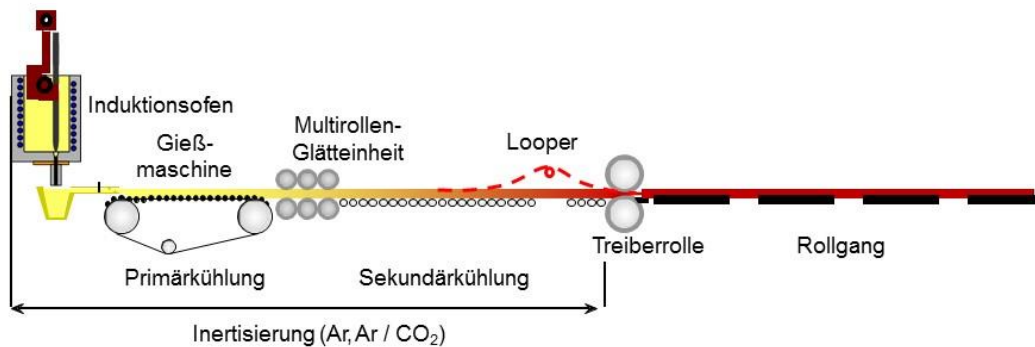
### Folgen:

- Wechselwirkung mit Gießpulver
- Niedrige Hochtemperaturverformbarkeit
- Hohe Biegekräfte
- Mn und Si verringern Viskosität
- Mn, Al, Si sind seigernde Elemente

### Lösung: Belt Casting Technology

- Keine Reibung mit stehender Kokille: kein Gießpulver notwendig
- Keine Biegeoperation (horizontaler Prozess)
- Keine offene Wasserkühlung
- Eigenschaftverbesserung durch ausreichend Warmumformung möglich
- Unempfindlich gegenüber Begleitelementen
- Seigerungsarm

## Anlagentechnik: Schema Versuchsanlage (TU Claust.)



Gießband,  
Seitenbegrenzungen

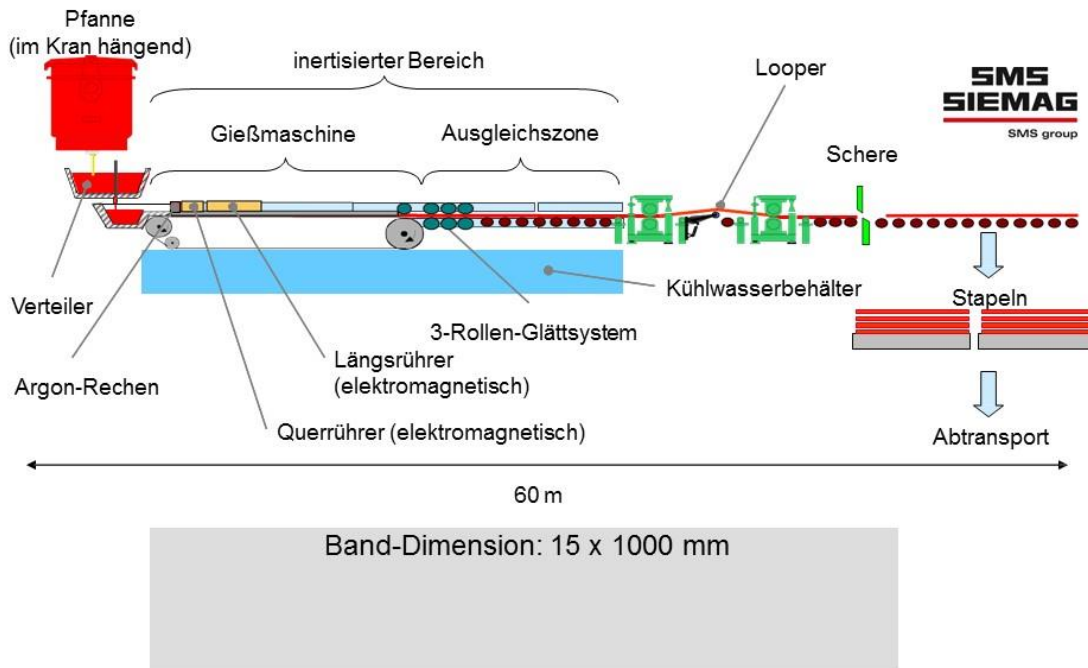


Multirollen-  
Glätteinheit



Rollgang

**Anlagentechnik: Schema BCT®-Pilotanlage (Peine)**



**Mechanisch – technologische Eigenschaften**

Dehngrenze $R_{p0.2}$ [MPa]:	620	(900...1100)
Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]:	1000	(1150...1350)
Gleichmaßdehnung $A_{gl}$ [%]:	45	
Bruchdehnung $A_{80}$ [%]:	50	(30...17)
E-Modul [GPa]:	180	
n-Wert [-]:	0.36	
r-Wert [-]:	0.75, 1.0, 1.0 (l, q, d)	



Stilisierter B-Säulen Fuß  
HSD®-Stahl; 1.5mm

Wärmeleitfähigkeit [W/(K·m)]:	12: bei RT;	24: bei 1000°C
Wärmeausdehnung [10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> ]:	23.5	(mittel 20°C - 1000°C)
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	7.4	

Geschickte Kombination von  
Kaltwalzen und Wärmebehandlung

Mechanische und technologische Eigenschaften  
je nach Kundenbedarf **variabel** einstellbar

Chemische Zusammensetzung:

Mangan:	15 %
Kohlenstoff:	0.7 %
Aluminium:	2.5 %
Silicium:	2.5 %

**Untersuchungsschwerpunkte**

- ↻ **Oberflächentechnik:**
  - ▶ Verzinkbarkeit
  - ▶ Zwischenschicht gegen Flüssigmetallversprödung
- ↻ **Umformtechnik:**
  - ▶ Vergleich mit anderen Fe-Mn-Stählen
  - ▶ Rückfederung
  - ▶ Spannungsrisskorrosion
- ↻ **Fügetechnik:**
  - ▶ Widerstandspunktschweißen (Heißrisse, Erstarrungslinie, Flüssigmetallversprödung, ...)
  - ▶ Neuer Stand der Technik
  - ▶ Laserstrahlschweißen
  - ▶ MSG-Schweißen (Drahtentwicklung, ...)
  - ▶ Mechanisches Fügen
  - ▶ ...
- ↻ **Bauteil- und crashrelevante Eigenschaften:**
  - ▶ ...

**Vorserien-Entwicklungsprojekte**

	<b>Sitzseitenteil</b>	<b>Türaufprallträger</b>	<b>Stoßfängerquerträger (front/heck end)</b>
	HSD®600	HSD®1100	HSD®600
Partner:	Volkswagen AG	Audi AG, A7	Kirchhoff Automotive
Ergebnisse:	<ul style="list-style-type: none"> <li>↻ 30 % Gewichtsreduzierung mit Seriengeometrie</li> <li>↻ 37 % Gewichtsreduzierung mit angepasster Geometrie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↻ 17 % Gewichtsreduzierung mit Seriengeometrie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↻ 20 % Gewichtsreduzierung möglich</li> <li>↻ Bauteilintegration möglich</li> </ul>
Quelle:	<p>SCT2014</p> <p>M. Otto, R. Roser, T. Brückner: High alloyed FeMnSiAl-steel – automotive lightweight potential for complex parts.</p>	<p>SCT2014</p> <p>M. Schneider, M. Otto, M. Gramling: Engineering, simulation and part-design for new TWIP-steels in automotive car body crash systems.</p>	<p>IAA2013 Hannover Messe 2014 IZB 2014</p>
Bauteilbild:			



## Zusammenfassung

- Streckgrenzenbereich bietet Einsatzmöglichkeiten für crashrelevante Bauteile
- Kalt nachgewalzte HSD®-Stähle mit erhöhten Dehngrenzen können pressgehärtete Bauteile substituieren
- Substitution eines Härteprozesses durch die Nutzung des enormen Verfestigungspotentials
- Bauteilintegration von zwei oder mehreren Bauteilkomponenten zu einem Bauteil denkbar
- Reduzierung der notwendigen umformtechnischen Fertigungsschritte möglich



**Was auch immer Sie vorhaben.**

**Ansprechpartner HSD®-Stahl:**  
Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH  
Dr.-Ing. Manuel Otto, M.Sc.  
Werkstoff- und Prozessentwicklung,  
Hochlegierte Stähle  
Tel.: (05341) 21 59 01  
E-Mail: [m.otto@sz.szmf.de](mailto:m.otto@sz.szmf.de)

[www.salzgitter-ag.de](http://www.salzgitter-ag.de)

 SALZGITTERAG  
Stahl und Technologie



# Thermoelektrika – eine Herausforderung für Chemie, Physik und Materialwissenschaft

**O. Oeckler**

Universität Leipzig

Fakultät für Chemie und Mineralogie

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft

Thermoelektrika können Wärme direkt und reversibel in elektrischen Strom umwandeln. Sie werden daher mit Blick auf die Nutzung von Abwärme weltweit viel diskutiert, wenngleich die Effizienz oft noch gering ist. Die Materialoptimierung ist eine große Herausforderung, da scheinbar unvereinbare physikalische Eigenschaften gleichzeitig vorliegen müssen. Der thermoelektrische Effekt (Seebeck-Effekt) ist bei Materialien mit niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen besonders ausgeprägt. Diese haben naturgemäß geringe elektrische Leitfähigkeiten, sodass nur über die Ladungsträgermobilität eine gewisse Optimierung möglich ist. Materialien mit hohen thermoelektrischen Gütefaktoren  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  benötigen neben hohen Seebeck-Koeffizienten  $S$  auch hohe elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma$ . Diese bedingen aber auch einen hohen elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  (Wiedemann-Franz-Gesetz), wobei aber über deren phononischen Anteil eine Optimierungsmöglichkeit besteht. Dies führt zu PGEC (phonon glass – electron crystal) Materialien, in denen Realstruktureffekte oder „rattling atoms“ eine erhöhte Phononenstreuung bedingen. Neuerdings werden PLEC (phonon liquid – electron crystal) Materialien viel untersucht, in denen mobile Atome diesen Effekt weiter verstärken. Die fundamentalen physikalischen Zusammenhänge, die der Optimierung von Thermoelektrika entgegenstehen, gelten vor allem für ideale Einkristalle. Fehlordnung und Realstruktureffekte von der atomaren Ebene bis hin zum Gefüge bieten daher einzigartige Möglichkeiten, insbesondere wenn auch mehrphasige Systeme mit nanokristalliner Gefügeausbildung oder mit Nanopräzipitaten in einer in sich ebenfalls fehlgeordneten Matrix vorliegen.

Nanostrukturierte Telluride gehören zu den effizientesten Thermoelektrika. In chemisch homogenen Systemen können nanoskalige Domänenstrukturen durch unvollständig ablaufende Phasenumwandlungen Symmetrierniedrigung erzeugt werden, wobei Leerstellen und Mischkristallbildung eine entscheidende Rolle spielen. Temperaturabhängige Strukturänderungen am Beispiel von Germaniumantimontelluriden  $(\text{GeTe})_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (GST-Materialien) und verwandten Verbindungen geben einen Einblick in komplexe Ordnungsmechanismen.[1] Viele dieser Verbindungen haben Hochtemperaturphasen mit NaCl-Strukturtyp, wobei Ge, Sb und Leerstellen die Kationenposition zufällig-statistisch besetzen. Beim Abkühlen ordnen diese Leerstellen schichtartig aus und bilden beim schnellen Abkühlen pseudokubische Domänenstrukturen, die wie auch die Hochtemperaturphase gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen. Dies gilt jedoch nicht für langreichweitig und langperiodisch ausgeordnete Leerstellenschichten, die als Van-der-Waals-Lücken in Verbindungen mit Schichtblöcken vorliegen. Es gilt daher, zu weitgehende Leerstellenausordnung zu vermeiden. Dies kann durch den teilweisen Ersatz von  $\text{Ge}^{2+}$  durch  $\text{Li}^+$  erfolgen, wobei die Leerstellen zunehmend gefüllt werden. Daraus erhält man thermodynamisch stabile, stark fehlgeordnete Strukturen. Dabei besteht der weitere Vorteil, dass die Li-Atome schon wenig oberhalb der Raumtemperatur eine ausgeprägte Dynamik im Sinne von Ionenleitung aufweisen, wie Festkörper-NMR-Spektren (motional narrowing) und inelastische Neutronenstreuung zeigen.

Eine Reihe weiterer Substitutionsexperimente eröffnen Zugänge zur Steuerung von Leerstellenkonzentration und -verteilung und über die Änderung von Phasenumwandlungstemperaturen auch der Nanostruktur. Durch Beeinflussung der chemischen Bindung können auch die elektronischen Eigenschaften gesteuert werden. Neben dem partiellen Ersatz von Te durch Se [2] bewirkt u.a. auch die Substitution von Ge durch Sn [3] oder Cd [4] bzw. von Sb durch In [5] in bestimmten Temperaturbereichen eine deutliche Verbesserung. Da oft multinäre Systeme mit Atomen ähnlicher Ordnungszahl vorliegen, ist resonante Röntgenbeugung eine ideale Methode zur Bestimmung der Atomverteilung.

GST-Phasen sind auch vielversprechende Komponenten von chemisch heterogenen Systemen, in denen idealerweise nanoskalige Präzipitate in einer intrinsisch ebenfalls grenzflächenreichen Matrix vorliegen. Um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gut untersuchen zu können, ist es vorteilhaft, wenn die beiden Phasen unterschiedliche Zusammensetzungen und geringe gegenseitige Löslichkeiten haben. Dies ist bei Cobaltgermanid-Präzipitaten in GST-Material realisiert, wo Nanostrukturen kaum zur Vergrößerung neigen, da die Matrix praktisch kein Cobalt löst. Durch solche komplexen Modifikationen können die ZT-Werte deutlich gesteigert werden.[6] Ein weiterer Effekt ist die deutlich verbesserte mechanische Stabilität der Materialien. Daher können feinverteilte Ausscheidungen selbst dann sinnvoll sein, wenn sie die Transporteigenschaften nicht beeinflussen. Bei GST mit Präzipitaten im Skutterudit-Typ (Varianten von  $\text{CoSb}_3$ ) [7] werden zwei gute Thermoelektrika kombiniert. Um die Kristallstrukturen von Präzipitaten aufzuklären, wurde mikrofokussierte Synchrotronstrahlung in Kombination mit Transmissionselektronenmikroskopie verwendet, wobei Einkristalldatensätze bis submikrometergroßen Kristallen erhalten werden können.

Die Situation in heterostrukturierten Materialien wird komplexer, wenn sich die Komponenten gegenseitig dotieren. Wenn man z. B. Kupfertellurid-Präzipitate in GST-Materialien erzeugt, wird – ähnlich zur Substitution mit  $\text{Li}^+$  – auch  $\text{Cu}^+$  in die Matrix eingebaut und beeinflusst so auch deren Leerstellenkonzentration und damit die intrinsische Domänenstruktur. So resultieren Thermoelektrika mit sehr guter Zyklisierbarkeit und Langzeitbeständigkeit trotz komplexer Phasenumwandlungen und Phasengleichgewichte, die sehr hohe ZT-Werte erreichen. Um die elektrische Leitfähigkeit möglichst wenig herabzusetzen, sind heterogene Systeme mit endotaktischer Verwachsung der unterschiedlichen Phasen besonders interessant. Solche liegen zum Beispiel bei Kompositen im System Sn/In/Te vor, wo In-reiche Präzipitate mit Defekt-Zinkblende-Strukturtyp in eine Sn-reiche Matrix mit NaCl-Strukturtyp eingewachsen sind.

Den scheinbar intrinsischen Problemen der ZT-Optimierung kann also dadurch begegnet werden, dass man zu komplexen fehlgeordneten und heterogenen Materialien übergeht und „ideale Kristalle“ vermeidet. Dabei wird die Langzeitstabilität immer besondere Aufmerksamkeit verdienen müssen.

- [1] T. Rosenthal, M. N. Schneider, C. Stiewe, M. Döblinger, O. Oeckler, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4349 – 4356.
- [2] T. Rosenthal, P. Urban, K. Nimmrich, L. Schenk, J. de Boor, C. Stiewe, O. Oeckler, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2567–2578.
- [3] T. Rosenthal, L. Neudert, P. Ganter, J. de Boor, C. Stiewe, O. Oeckler, *J. Solid State Chem.* **2014**, *215*, 231 – 240.
- [4] S. Welzmler, F. Fahrnbauer, F. Hengersdorf, S. Dittmann, M. Liebau, C. Fraunhofer, W. G. Zeier, G. J. Snyder, O. Oeckler, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500266.
- [5] T. Rosenthal, S. Welzmler, O. Oeckler, *Solid State Sci.* **2013**, *25*, 118 – 123.
- [6] F. Fahrnbauer, D. Souchay, G. Wagner, O. Oeckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12633–12638.
- [7] F. Fahrnbauer, S. Maier, M. Grundei, N. Giesbrecht, M. Nentwig, T. Rosenthal, G. Wagner, G. J. Snyder, O. Oeckler, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10525–10533.

# Poröse Keramiken: von der Herstellung zur Applikation

T. Fey

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Technische Fakultät

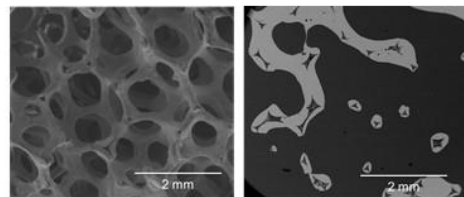


## Summary sheets

- Processing of porous ceramics

- Replica process

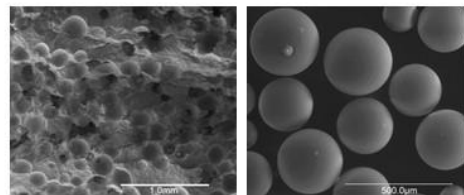
- Slurry and template based
    - Organic template (e.g. polyurethane reticulate foam)
    - Complex debinding and sintering process (mass rate debinding)
    - Open-Cell pores, up to 95% P.



30ppi alumina foam

- Sacrificial template

- Amount of template, size, shape and dimension effects processing and properties
    - Common way for porous ceramics
    - Most closed-cell Pores, up to 80% P.

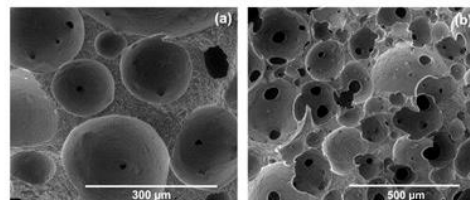


Alumina with pores by sacrificial template

- Processing of porous ceramics

- Direct foaming

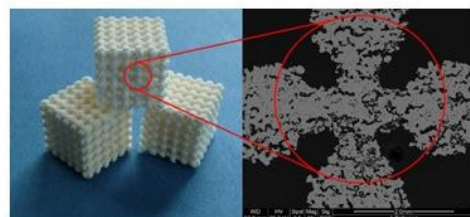
- Gas incorporation by stirring ceramic suspension
    - Complex foaming process
    - Most closed-cell pores.



Porous alumina, pore agent agarose

- 3D-Printing

- Layer by Layer printing technique directly with ceramic powder
    - Complex CAD designed structures possible
    - Grain size and distribution mainly effects microstructure and properties



3D-printed structure

Porous strut



## Summary sheets

### • Characterization

#### • Porosity

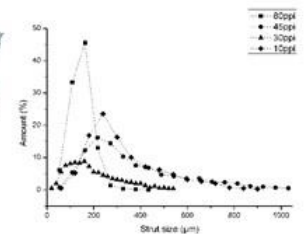
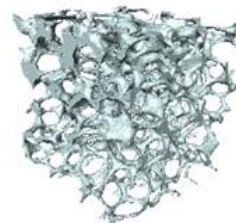
- strut ( $\rho_{\text{strut}}$ ), geometrical ( $\rho_{\text{geo}}$ ) density
- Relative Density  $\rho_{\text{rel}} = \rho_{\text{geo}} / \rho_{\text{strut}}$
- Porosity  $P = 1 - \rho_{\text{rel}}$
- Porous material:  $P > 60\%$ ,  $\rho_{\text{rel}} < 0.4$
- He-pycnometrie method
- Mercury intrusion method



Open, non-permeable porosity  
Open, permeable porosity  
Closed porosity

#### • Microstructure ( $\mu$ CT)

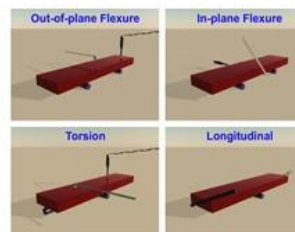
- 3D tomography of microstructure
- Quantitative analysis regarding cell and strut size distributions
- Provides data for FEM-analysis



### • Characterization

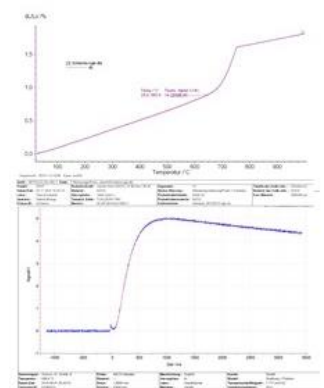
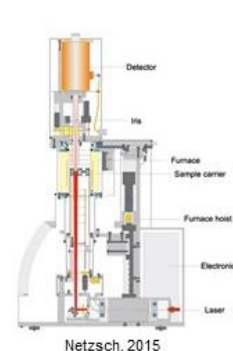
#### • Mechanical properties

- Compression test (load based)
- Impulse excitation
- Ultrasonic runtime



#### • Thermal properties

- Hot disc method
- Hot wire method
- Laserflash method
- Dilatometry
- DSC and TGA



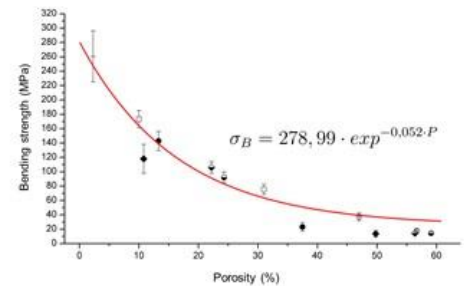
## Summary sheets

### • Properties

- Mechanical properties

$$E_S = E_* \exp^{-bP} = E_* \exp^{-b\left(1 - \frac{\rho_*}{\rho_S}\right)}$$

$$\frac{E_*}{E_S} = C_2 \left(\frac{\rho_*}{\rho_S}\right)^2$$



- Gibson and Ashby Model for porous foams

$$\text{Foam property} = C_i \cdot (\text{solid property}) \cdot \left(\frac{\rho_*}{\rho_S}\right)^{n_i}$$

- Fracture toughness

$$K_{IC} = C_1 \sigma_{fS} \sqrt{\pi L} \left(\frac{\rho_*}{\rho_S}\right)^{3/2}$$

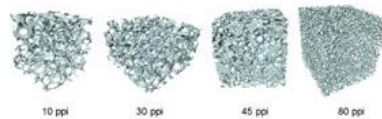
- Compressive strength

$$\sigma_{fc} = C_2 \sigma_{fS} \left(\frac{\rho_*}{\rho_S}\right)^{3/2}$$

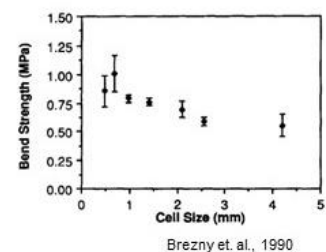
### • Properties

- Mechanical properties

- Influence of cell size



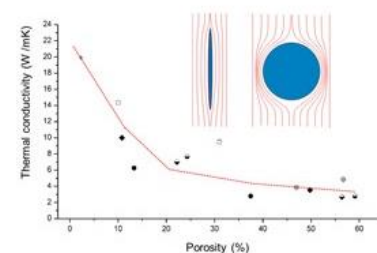
$$\frac{\rho_*}{\rho_S} = C_1 \left(\frac{t}{L}\right)^2$$



- Thermal properties

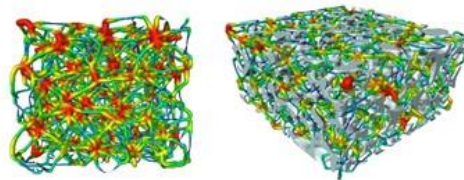
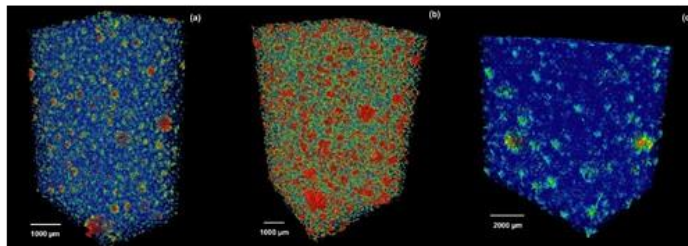
- Depending on pore orientation, form and pore size
- Depending on strut properties
- Depending on pore percolation

$$\lambda_m = \lambda_{eff} \left(\frac{1 - v_d}{1 + v_d}\right)$$

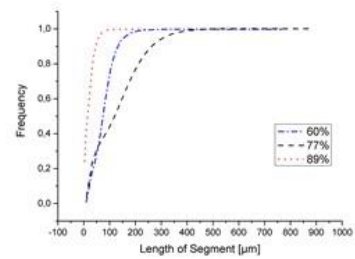


## Summary sheets

- Properties Microstructure
  - Pore network

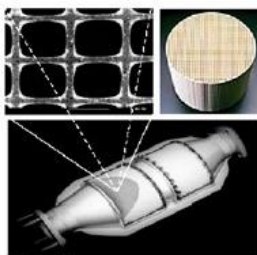


10ppi (high resolution)



Fey et. al., 2015

- Applications
  - Catalysis



E. Therman, 2002

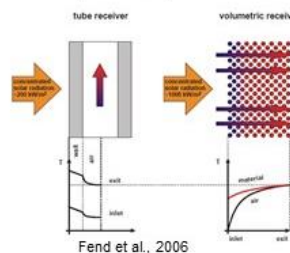


<http://www.kauf4u.com>, 2010

### Energy

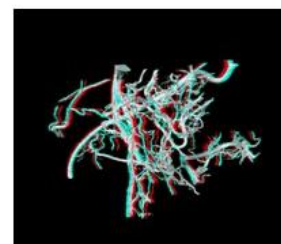


[www.ivanpahsolar.com/photos-and-videos](http://www.ivanpahsolar.com/photos-and-videos)



Fend et al., 2006

### Biomedical





# Qualitätssicherung in einer Lohnhärterei

## Mehr als die werkstofftechnische Prüfung wärmebehandelter Bauteile

**K. Schilling**

Hanomag Härtol Lohnhärterei GmbH,  
Betriebsstätte Gommern

### Kurzbeschreibung

Die Hanomag Lohnhärterei Unternehmensgruppe ist ein führender Dienstleister im Bereich der Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen mit einem umfassenden Leistungsspektrum. Mehrere Standorte bundesweit sowie ein Standort in Polen (**Abb. 1**) stellen sich den Anforderungen eines vielfältigen Kundenstammes aus den Branchen Maschinen-, Anlagen- und Apparatebau sowie Automobilindustrie. Allen gemein ist die Forderung nach einwandfrei bearbeiteten Aufträgen / Bauteilen. Zur Gewährleistung dieses Ziels sind diverse organisatorische und technische Maßnahmen beginnend in der Auftragsvorbereitung, über die Auftragsbearbeitung bis hin zur Auftragsprüfung und Rücklieferung an den Kunden erforderlich. Im Vortrag soll anhand von Beispielen aus einer Lohnhärterei verdeutlicht werden, wie dieses Ziel in der betrieblichen Praxis verfolgt wird.



**Abb. 1:** Standorte der Hanomag Lohnhärterei Unternehmensgruppe



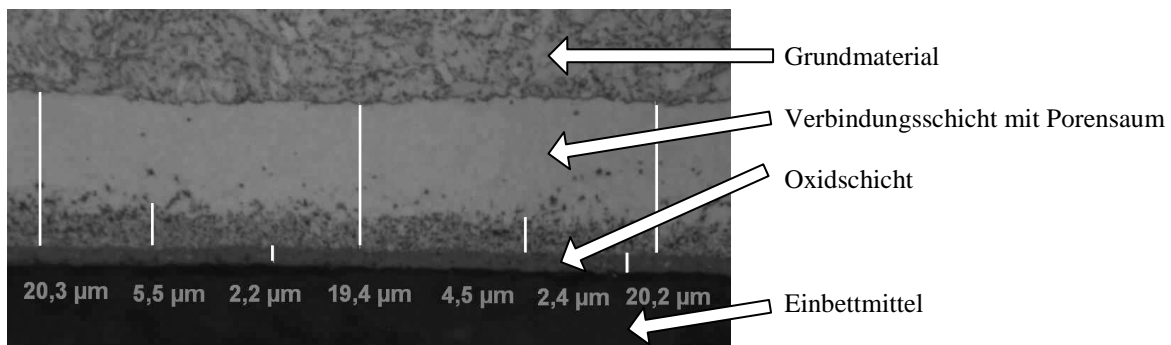
**Abb. 2:** Hanomag Härtol Lohnhärterei GmbH, Betriebsstätte Gommern, Werk I

Die vordergründige Aufgabe der Qualitätssicherung besteht in der Überprüfung der erzielten Ergebnisse der wärmebehandelten Aufträge / Bauteile. I.d.R. erfolgt diese Überprüfung durch die Ermittlung von werkstofftechnischen Kennwerten, die belegen, dass die Wärmebehandlung zum gewünschten Ziel geführt hat. Hierzu werden Härteprüfungen in den verschiedenen Verfahrensvarianten zur Prüfung der Oberflächenhärte oder der Kernhärte herangezogen. Ebenso gehören metallografische Untersuchungen und die Ermittlung von Nitrierhärte- und Einsatzhärtungstiefen zu den täglichen Prüfaufgaben.

Die ermittelten Prüfergebnisse dienen nicht nur als Beleg gegenüber dem Kunden z.B. in Form eines Prüfprotokolls, dass die gewünschte Wärmebehandlung ordnungsgemäß durchgeführt wurde, sondern sind wichtige Rückmeldungen für die Fertigung. So erfolgt bspw. beim Nitrocarburieren mit nachfolgender Oxidation (**Abb. 3**) von Serienbauteilen nicht nur die direkte Überwachung der Anlagen- bzw. Ofenparameter während der Durchführung der Wärmebehandlung. Die ermittelten Ergebnisse der metallografischen Untersuchung (**Abb. 4**) geben Aufschluss darüber, ob in den Wärmebehandlungsprozess der nachfolgenden Ofencharge ggf. korrigierend einzugreifen ist, um die Sollvorgaben sicher zu erreichen.



**Abb. 3:** Anlagentechnik für das Nitrieren und Nitrocarburieren inklusive Nachoxidation



**Abb. 4:** lichtmikroskopische Aufnahme eines metallografischen Schiffs eines nitrocarburierten Bauteils mit Ergebnissen der Schichtdickenmessung für die Verbindungsschichtdicke, Anteil des Porensaums sowie der Oxidschichtdicke

Insbesondere Fälle, in denen die Vorgaben des Kunden nicht erfüllt werden konnten, zeigen, dass die Aufgaben der Qualitätssicherung über das beschriebene Prüfen hinausgehen. Mitarbeiter der Qualitätssicherung, die diese Fälle betreuen, gewinnen Einblicke in alle Bereiche der Lohnhärterei und setzen sich mit Fragen zu betrieblichen Abläufen auseinander, die vom Einkauf bis hin zur Qualifikation von Mitarbeitern reichen.

Aber auch bei der Ausarbeitung von Angeboten, Erstellung von Machbarkeitsanalysen bzw. bei der Umsetzung von Neuaufträgen ist die Mitwirkung der Qualitätssicherung unerlässlich.

# Ersetzt Kleben das Schweißen?

**N. Mitzschke, S. Jüttner**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

## Abstract

Das Kleben wird als die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts angesehen. Dafür sprechen viele Gründe, die das Kleben als Technologie von anderen Fügeverfahren abgrenzen. Eine besondere Eigenschaft, die mehr und mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Fähigkeit, nicht nur artgleiche Werkstoffe, sondern nahezu alle Materialien miteinander zu verbinden. Eine weitere wichtige Besonderheit, die in dieser Art und Weise nur die Klebtechnik bietet, ist die Fähigkeit Werkstoffe zu fügen ohne deren Eigenschaftsprofil nachhaltig zu verändern. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber dem Schweißen oder Löten, die immer mit einem Wärmeintrag verbunden sind, sowie gegenüber dem Nieten oder Schrauben, die immer auch eine Beschädigung der Füge Teile nach sich ziehen.

Der Automobilbau als wesentlicher Treiber innovativer Fügetechnologien, hat ebenfalls das Potenzial der Klebtechnik für sich entdeckt. Durch die zunehmende Mischbauweise steht der automobiler Leichtbau als Paradebeispiel für die Verknüpfung der Klebtechnik mit etablierten Fügeverfahren. Durch diese Hybridisierung der Fügeverfahren lassen sich Prozesse optimieren, Taktzeiten verkürzen, Fahrzeuggewichte reduzieren und somit Ressourcen einsparen.

Trotz des stetig steigenden Einsatzes von Klebstoffen, werden dessen Einsatzmöglichkeiten oft nach dem Trial-and-Error Prinzip erprobt. Die Berücksichtigung in Normen oder Regelwerken ist immer noch stark eingeschränkt. So werden heute in nur wenigen Fällen Klebeverbindungen anhand von Normen geplant und umgesetzt. Die zukünftigen Möglichkeiten der Klebtechnik werden somit noch unterschätzt.

Für weitere Informationen zum Thema wenden Sie sich bitte an:

Prof. Dr.-Ing. Sven Jüttner

Tel.: (0391) 67-58613

eMail: sven.juettner@ovgu.de

oder

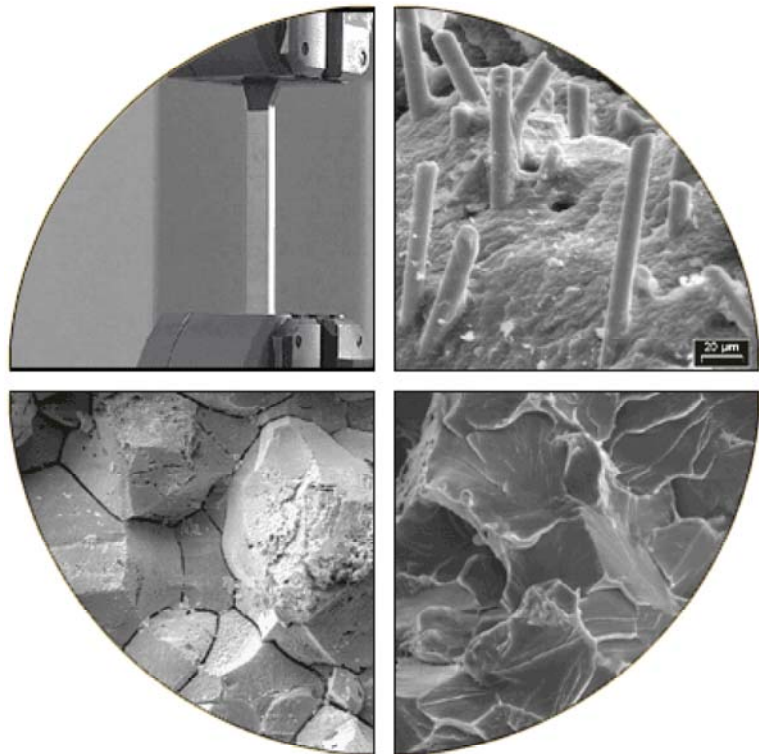
M.Sc. Niels Mitzschke

Tel. : (0391) 67-52436

eMail : niels.mitzschke@ovgu.de

## Kompetenzen

- Zerstörungsfreie Prüfung
- Pulvermetallurgie
- Korrosionsforschung
- Fügen
- Schadensfalluntersuchungen



Das Methodisch-Diagnostische Zentrum Werkstoffprüfung e. V. ist ein gemeinnütziger Verein zur Förderung von Wissenschaft und Forschung auf dem Gebiet technischer Werkstoffe.

Wir erforschen die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Werkstoffe und ihren Eigenschaften.

Jährlich richtet das MDZ ein wissenschaftliches Forschungsseminar aus, auf dem die wichtigsten Ergebnisse des vergangenen Jahres vorgestellt und diskutiert werden. Der Besuch dieser Veranstaltung ist kostenlos und steht jedem Interessenten offen. Außerdem stehen die Vorträge auf den Internetseiten des Vereins unter [www.mdz.ovgu.de](http://www.mdz.ovgu.de) bereit. Anlässlich dieses Forschungsseminars wird der Absolventenpreis des MDZWP vergeben.

Über eine Zusammenarbeit mit Ihrem Unternehmen würden wir uns sehr freuen!

MDZ WP e. V.

c/o Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Postfach 4120, D - 39016 Magdeburg

Tel./Fax: (0391)67-54583/69

Vorstandsvorsitzender:

Prof. Dr.-Ing. habil. G. Mook

E-Mail: [mdz-werkstoffpruefung@ovgu.de](mailto:mdz-werkstoffpruefung@ovgu.de)

Geschäftsführer:

Dipl.-Phys. A. H. Hilbig

# **Der Programmierte-Verformungs-Riss-Test als Instrument zur Erzeugung von Probenkörpern mit definiertem Heißrissauftreten**

**M. Dieckmann, M. Zinke, S. Paczulla, S. Jüttner**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

Dieser Beitrag stellt Ergebnisse aus Versuchen vor, in denen die Anwendbarkeit des Programmierten-Verformungs-Riss-Tests (PVR-Test) nach DIN-Fachbericht 17641-3 zur Fertigung äußerlich rissfreier, mit inneren Heißrissen behafteter Probenkörper untersucht wurde. Zunächst wurde eine kritischen Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{kr}$  im konventionellen PVR-Test bestimmt und im Anschluss modifizierte PVR-Tests mit variierten konstanten Längsverformungsgeschwindigkeiten durchgeführt, mit dem Ziel, ein definiertes Heißrissauftreten in der Schweißraupe zu generieren. Die Detektion der erzeugten Heißrisse, erfolgte anhand metallographischer Längsschliffe. Ergänzend wurden die Schweißungen zerstörungsfrei mittels Computertomographie (CT) geprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass eine gezielte Steuerung der Heißrissausprägung möglich ist und metallographische Längsschliffe zur Charakterisierung der unter den vorliegenden Versuchsbedingungen generierten Heißrissausprägung herangezogen werden können. Darüber hinaus konnten Einsatzgrenzen für die zerstörungsfreie Prüfung mittels CT definiert werden.

## **1 Einleitung**

Die DIN EN ISO 5817 regelt die Zulässigkeit von Unregelmäßigkeiten im Bereich des Schmelzschweißens. Im Fall von Mikrorissen ist die Zulässigkeit für die Bewertungsgruppen C und B jedoch nicht eindeutig definiert. Sie ist laut DIN abhängig vom Grundwerkstoff und dessen Rissanfälligkeit [1]. Ein Bezug auf tatsächlich vorliegende Betriebsbeanspruchungen ist jedoch nicht gegeben.

Im Bereich fossiler Kraftwerke treten bspw. auf Grund der zunehmenden Flexibilisierung und Wirkungsgradsteigerung komplexe thermo-mechanische Wechselbeanspruchungen auf. Derartige Beanspruchungen machen den Einsatz von Werkstoffen mit guten Hochtemperatureigenschaften notwendig. Ein möglicher Kandidat ist die Nickelbasislegierung alloy 617 (B). Diese kann jedoch wie viele andere Werkstoffe in Abhängigkeit der Bauteilkonstruktion und der Schweißparameter zum Auftreten von Heißrissen unterschiedlicher Art und Ausprägung neigen.

Heißrisse werden dabei unterschieden in Erstarrungsrisse (ER), Wiederaufschmelzrisse (WAR) und Risse durch Verformbarkeitsabfall des Werkstoffes (auch als Ductility Dip Cracks (DDC) bezeichnet). Während ER oft bereits an der Oberfläche der Schweißnaht sichtbar sind, treten WAR und DDC eher unter der Werkstoffoberfläche auf [2]. Letztere weisen dabei Abmessungen auf, die in die Kategorie Mikrorisse eingeordnet werden können und deren Zulässigkeit bzw. Unzulässigkeit unter Betriebsbedingungen nicht eindeutig geklärt ist.

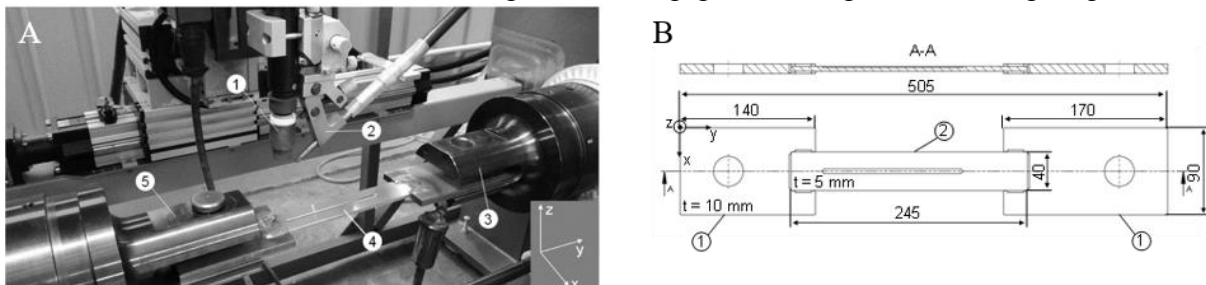
Zur Bewertung der Heißrissneigung eines Werkstoffes kommen unterschiedliche Heißrissprüfverfahren zur Anwendung. In den nachfolgend vorgestellten Untersuchungen zur definierten Heißriss erzeugung wurde der Programmierte-Verformungs-Riss-Test (PVR-Test) eingesetzt. Dieser zählt zu den Heißrissprüfverfahren mit fremdbeanspruchten Proben. Er ermöglicht die Generierung der zuvor genannten Heißrissarten sowie die quantitative Charakterisierung der

Heißbrissanfälligkeit des jeweiligen Prüfwerkstoffes auf Basis des für jede Heißbrissart ermittelbaren Heißbrisskriteriums, der kritischen Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{kr}$  [3, 4]. Zur Bildung des Heißbrisskriteriums muss zunächst die Lage des 1. Heißrisses an der Probenoberfläche entlang der Schweißraupe bestimmt werden. Hier wird der Riss, der bei 25-facher Vergrößerung unter dem Stereomikroskop detektierbar ist, herangezogen [4]. Bei Längsverformungsgeschwindigkeiten unterhalb  $v_{kr}$  treten demnach keine Oberflächenrisse auf. Metallographische Untersuchungen zeigen jedoch ein erhebliches Rissaufreten im Inneren der Schweißraupe und des Grundwerkstoffes, wobei die Ausprägung der Risse von der extern aufgetragenen, linear ansteigenden Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{PVR}$  beeinflusst wird. Die zerstörende Prüfung hat allerdings zum einen den Nachteil, dass die aus den PVR-Proben entnommenen Probenkörper mit heißbrissbehafteten Schweißraupen in Folgeversuchen zur Untersuchung des Festigkeits- und Bruchverhaltens unter Wechsellast nicht mehr verwendet werden können. Zum anderen kann die Auswertung der generierten Risse nur in der jeweiligen Schliffebene erfolgen. Um Kenntnis über die räumliche Gestalt der auftretenden Risse zu erhalten, besteht der Ansatz darin, Probenkörper mit heißbrissbehafteten Schweißraupen zu erzeugen und die Heißrisse im Anschluss mittels CT-Prüfung zerstörungsfrei nachzuweisen. Besonderes Interesse gilt hierbei der Ermittlung von Anwendungsmöglichkeiten und -grenzen der CT-Prüfung als zerstörungsfreies Prüfverfahren, hinsichtlich möglicher Durchstrahlungsdicken der Probenkörper und der in diesem Zusammenhang nachweisbaren geringsten Rissgrößen.

## 2 Versuchsbeschreibung

### 2.1 Programmierter-Verformungs-Riss-Test

Der PVR-Test als Heißbrissprüfverfahren mit fremdbeanspruchten Proben wird zur quantitativen Charakterisierung der Heißbrissanfälligkeit eines Werkstoffes durch Ermittlung eines Heißbrisskriteriums in Form einer kritischen Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{kr}$  herangezogen [3, 4].



**Bild 1.** A) Aufnahmebereich der PVR -400/400; ① WIG-Schweißbrenner, ② Schweißzusatzwerkstoffzuführung, ③ Zugzylinder (Loslager → Aufbringung  $v_{PVR}$ ), ④ PVR-Probe, ⑤ Zugzylinder (Festlager). B) PVR-Probe; ① Einspannungen (S355J2), ② PVR-Probenkörper (Alloy 617 (B)).

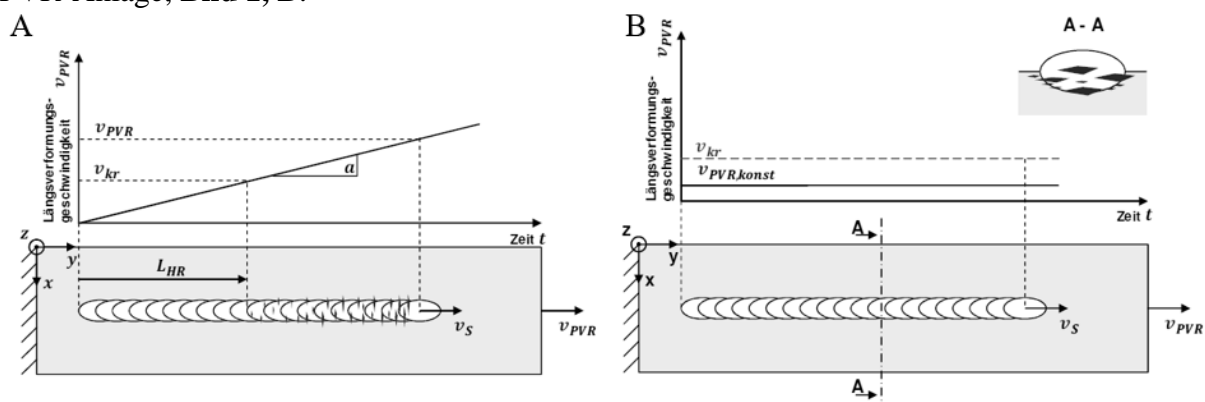
Im Versuchsfeld des Instituts für Werkstoff- und Fügetechnik (IWF) der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg steht für die PVR-Tests die PVR -400/400 der Fa. WPM zur Verfügung, **Bild 1, A**.

Das Heißbrisskriterium ermöglicht den Vergleich der Heißbrissanfälligkeit zwischen unterschiedlichen Prüfwerkstoffen. Dabei können sowohl Grundwerkstoffe durch reine Umschmelzung, als auch Schweißzusatzwerkstoffe bzw. Kombinationen aus Grund- und Schweißzusatzwerkstoffen geprüft werden [3]. Konventionell wird im PVR-Test eine extern aufgetragene, linear ansteigende Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{PVR}$  mit einer konstanten Schweißgeschwindigkeit  $v_s$  überlagert, **Bild 2, A**.

Dabei entstehen in Abhängigkeit der gewählten Schweißprozessparameter und der Überlagerung von  $v_{PVR}$  und  $v_S$  komplexe, thermo-mechanische Beanspruchungen im Bereich des Schmelzbades und der umliegenden wärmebeeinflussten Grundwerkstoffbereiche [5].

Die Bildung des Heißrisskriteriums  $v_{kr}$  erfolgt nach Versuchsende. Hierzu wird zunächst das Farbeindringverfahren (PT) durchgeführt, um die bis an die Oberfläche heranreichenden Heißrisse zu detektieren. Anschließend wird bei 25-facher Vergrößerung (im Falle von Mikrorissen bis zu 80-fach) der Ort des ersten Heißrissauftritts mittels Stereomikroskopie ermittelt [4]. Dabei ist  $v_{kr}$  eine Funktion des Ortes des 1. Heißrissauftritts ( $L_{HR}$ ), der konstanten Zugbeschleunigung ( $a$ ), welche von der Schweißraupenlänge und der maximalen, extern aufgetragenen, linear ansteigenden Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{PVR,max}$  zu Versuchsende abhängt, sowie der Schweißgeschwindigkeit ( $v_S$ ).

Die PVR-Tests wurden an PVR-Probenkörpern aus NiCr23Co12Mo (B) (Alloy 617 (B)), 2.4673) durchgeführt [6]. Die Konstruktion und Dimensionierung der PVR-Proben erfolgte in Anlehnung an den DIN-Fachbericht 17641-3 unter Berücksichtigung des Bauraumes der PVR-Anlage, **Bild 1, B**.



**Bild 2.** A) Prinzip des konventionellen PVR-Tests [4]. B) Prinzip des modifizierten PVR-Tests.

Um den Praxisbezug zu gewährleisten, wurde als Schweißverfahren im PVR-Test das Wolfram-Inertgas-Schweißen mit gepulstem Lichtbogen und Kaltdrahtzuführung (S Ni 6617, 2.4627;  $\varnothing$  1,2 mm) eingesetzt. In den PVR-Probenkörper wurde eine Nut mit einer Länge von 140 mm, einer Breite von 5 mm und einer Tiefe von 1 mm gefräst. Dies bewirkt, dass zum einen die Nahtüberhöhung der Auftragraupe geringer und der Nahtflankenwinkel größer ausfällt. Zum anderen liegen die erzeugten inneren Heißrisse dadurch weiter in Probenmitte, was für die Fertigung der CT-Probenkörper mit rissfreien Oberflächen eine entscheidende Rolle spielt. Die mittlere Schweißspannung betrug 12 V, die mittlere Schweißstromstärke 167 A, die Schweißgeschwindigkeit 20 cm/min, die Drahtvorschubgeschwindigkeit 1,49 m/min und maximale Längsverformungsgeschwindigkeit 45 mm/min. Als Schutzgas kam ein Argon (98%)-Wasserstoff (2%)-Mischgas mit einem Volumenstrom von 20 l/min zum Einsatz.

## 2.2 Modifizierter Programmierter-Verformungs-Riss-Test

Im konventionellen PVR-Test steigt die Probenbeanspruchung im fortlaufenden Prüfverlauf aufgrund der linear ansteigenden Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{PVR}$  an, sodass die auftretenden Heißrisse in Größe und Anzahl zunehmen (vgl. **Bild 2, A**). Im modifizierten PVR-Test wird statt der linear ansteigenden Verformungsgeschwindigkeit eine konstante Verformungsgeschwindigkeit  $v_{PVR,konst}$  programmiert. Dadurch treten über die gesamte Länge der Schweißraupe Heißrisse mit ähnlicher Intensität auf. Wählt man  $v_{PVR,konst} < v_{kr}$ , so ist das Rissaufreten auf innere, nicht an die Probenoberfläche heranreichende Heißrisse beschränkt, **Bild 2, B**. Die übrigen Schweißprozessparameter, welche zuvor im konventionellen PVR-Test bei der Bestimmung von  $v_{kr}$  definiert wurden, werden beibehalten.



### 2.3 Computertomographie (CT)

Zur zerstörungsfreien Prüfung auf innere Heißrisse wurde das im Versuchsfeld des IWF zur Verfügung stehende *phoenix nanotom® s* der Fa. *General Electric* genutzt, mit dem zwei- und dreidimensionale Scans (2D-/3D-Scans) möglich sind. Als Strahlenquelle dient eine offene Röhre mit Wolframfilament. Als Detektor ist ein Flächendetektor verbaut. Die Steuerung erfolgt mit dem Softwaresystem *phoenix datos/x 2.0 acquisition* der Fa. *GE Inspection Technologies*. Bei voller Geräteauslastung und in Abhängigkeit der Objektgröße beträgt die maximal Voxelauflösung  $0,5 \mu\text{m}$ .

Die Röhrenspannung wurde auf  $U = 110 \text{ kV}$  und der Röhrenstrom auf  $I = 140 \mu\text{A}$  festgelegt. Zusätzlich wurde ein  $0,5 \text{ mm}$  Sn-Filter vor der Strahlenquelle zur Schwächung der am Probenkörper vorbeigehenden Strahlung angebracht. Der Abstand des Probenkörpers zur Röntgenstrahlquelle (bedingt durch die Probenkörpergeometrie:  $114 \times 40 \times 3 \text{ mm}$ ) beträgt  $31 \text{ mm}$  und zum Flächendetektor  $189 \text{ mm}$ . Bei einem Binnig von  $2 \times 2$  ergab sich damit eine Voxelgröße von  $28,2 \mu\text{m}$ , d. h. es können theoretisch Imperfektionen mit Abmessungen  $\geq 28,2 \mu\text{m}$  als Graustufenunterschied im CT-Bild erkannt werden.

Im ersten Schritt wurden 2D-Scans durchgeführt, um zunächst den Bereich der Schweißraupe einzugrenzen, in dem Heißrisse detektiert werden können. Im zweiten Schritt erfolgte die dreidimensionale Durchstrahlung in Form von 3D-FastScans in dem zuvor in den 2D-Scans definierten Bereich.

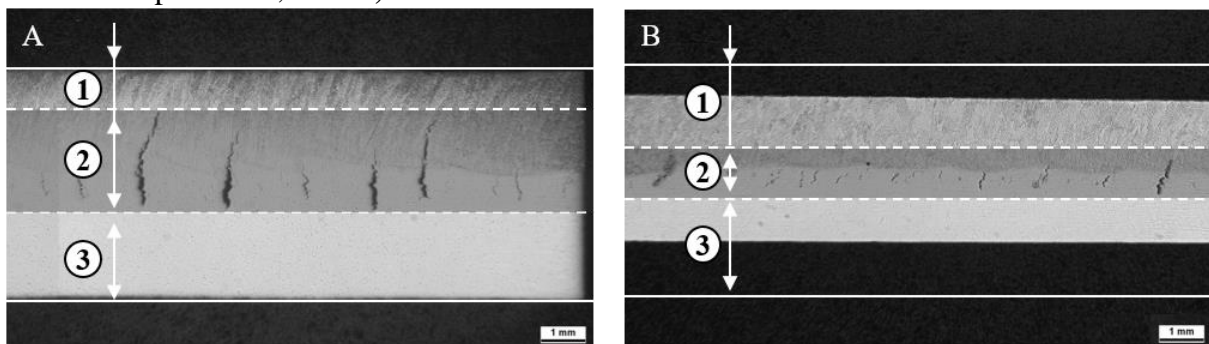
## 3 Versuchsergebnisse

### 3.1 Definierte Heißrisserzeugung mittels modifizierten PVR-Tests

Im konventionellen PVR-Test wurde zunächst die kritische Längsverformungsgeschwindigkeit  $v_{kr}$  ermittelt. Mit den gewählten Schweißprozessparametern ergab sich ein Wert von  $v_{kr} = 26 \text{ mm/min}$ .

Im zweiten Untersuchungsschritt wurde, zur Erzeugung von Heißrisen mit möglichst homogener Ausprägung im Inneren des Probenkörpers entlang der gesamten Schweißraupe, der modifizierte PVR-Test durchgeführt. Für die zu programmierende konstante Längsverformungsgeschwindigkeit wurde ein Wert  $< v_{kr}$  von  $v_{PVR,konst} = 25 \text{ mm/min}$  gewählt. Im Ergebnis traten an der Oberfläche entlang der Schweißraupe in Abhängigkeit der gewählten Prüfbedingungen noch vereinzelt Heißrisse mit mikroskopischer Abmessung auf.

Im dritten Untersuchungsschritt wurden zur Detektion der inneren Heißrisse zunächst metallographische Untersuchungen an den mittels modifizierten PVR-Tests erzeugten Probenkörpern durchgeführt. Dazu wurden jeweils drei Längs-, Quer-, und Oberflächenschliffe entlang der Schweißraupe entnommen. Am aufschlussreichsten für eine erste Beurteilung des Rissauftritts stellten sich die Längsschliffe entlang der Symmetrieebene (y-z-Ebene) der Schweißraupe heraus, **Bild 3, A und B**.



**Bild 3.** Längsschliffe bei unterschiedlichen konstanten Längsverformungsgeschwindigkeiten. Innere Heißrissebildung entlang der Schweißraupe bei A)  $v_{PVR,konst} = 25 \text{ mm/min}$ . und B)  $v_{PVR,konst} = 13 \text{ mm/min}$  (Probe bereits auf  $3 \text{ mm}$  abgearbeitet).

Um einen Vergleich der Rissausprägung von Proben unterschiedlicher konstanter Längsverformungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, wurden die in den Längsschliffen bei 8-facher Vergrößerung erkannten Risse zunächst in die nachfolgenden Klassen unterteilt:

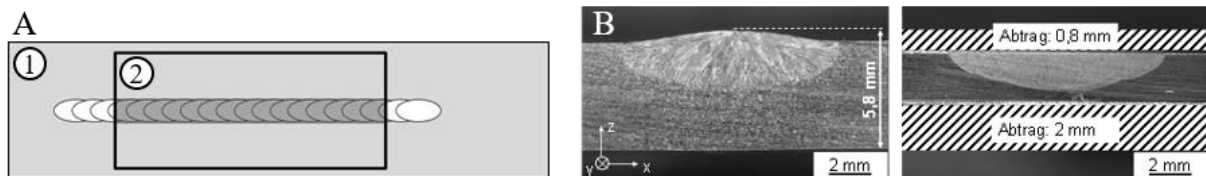
- Klasse 1: Seigerungsrisse, die sich von der Wärmeeinflusszone (WEZ) des Grundwerkstoffs (GW) in das Schweißgut (SG) erstrecken und sich nicht eindeutig als WAR bzw. ER klassifizieren lassen,
- Klasse 2: WAR, in der WEZ des GW.

Beide Rissklassen treten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in einem bestimmten Bereich (Bereich ②) der Probe auf, der als „rissbehafteter Bereich“ definiert wurde. Die Bereiche ① und ③ sind bei geringer konstanter Längsverformungsgeschwindigkeit auch an der Probenoberfläche vollständig rissfrei. Eine schnelle Methode zur Charakterisierung der Rissausprägung ist die Bestimmung der Ausdehnung des rissbehafteten Bereichs ②. Dieser hat bei  $v_{PVR, konst} = 25 \text{ mm/min}$  eine Abmessung von 2,3 mm und im Vergleich dazu bei  $v_{PVR, konst} = 13 \text{ mm/min}$  eine Abmessung von 0,9 mm, **Bild 3, A und B**. Diese Werte zeigen, dass durch die Reduzierung der konstanten Längsverformungsgeschwindigkeit die Heißrissausprägung gesteuert werden kann.

Auf Basis der metallographischen Schlitte kann jedoch nicht auf die räumliche Gestalt der Risse geschlossen werden. Hierfür wurde im Rahmen der vorgestellten Versuche die zerstörungsfreie Prüfung mittels CT durchgeführt.

### 3.2 CT-Probenkörperpräparation

Die Probenkörper für die CT-Prüfung wurden zunächst aus mittels konventionellen PVR-Tests erzeugten heißrissbehafteten PVR-Proben herausgearbeitet, **Bild 4, A**. Die Nahtüberhöhung und Probenunterseite wurde mittels Planfräsen soweit abgetragen, dass eine Restproben Dicke von 3 mm vorlag, **Bild 4, B**.



**Bild 4.** A) Entnahme CT-Probenkörper ② aus PVR-Probenkörper ①. B) Materialabtrag zur CT-Probenkörperfertigung aus einem mittels konventionellen PVR-Tests generierten Probenkörper. Querschliff der Probenstirnseite vor (l.) und nach der Fräsbearbeitung (r.).

Die Probendicke von 3 mm wurde in Anlehnung an [7] gewählt, welche für die Durchstrahlung von reinem Nickel eine 10 % Transmission und damit ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Röhrenspannung von 160 kV und unter Verwendung eines 0,5 mm Cu-Filters verspricht. Aufgrund der zuvor diskutierten Leistungsreduzierung zum Schutz des Detektors, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass eine 10 % Transmission im Versuch nicht erreicht wurde.

Die Aufteilung des Abtrags auf der Ober- und Unterseite der im konventionellen PVR-Test generierten Probenkörper wurde auf Basis der ermittelten Lage und Ausprägung der im modifizierten PVR-Test erzeugten Probenkörper so gewählt, dass möglichst keine inneren Heißrisse geöffnet werden. Zur Überprüfung wurden die CT-Probenkörper nach der Fräsbearbeitung dem PT unterzogen. Dieser ergab, entsprechend den Erwartungen, dass im Bereich der Schweißbraupe, an der im konventionellen PVR-Test  $v_{PVR} > 25 \text{ mm/min}$  vorlag, die Größenordnung der Rissausdehnung in z-Richtung zur beidseitigen Öffnung der Heißrisse führte.

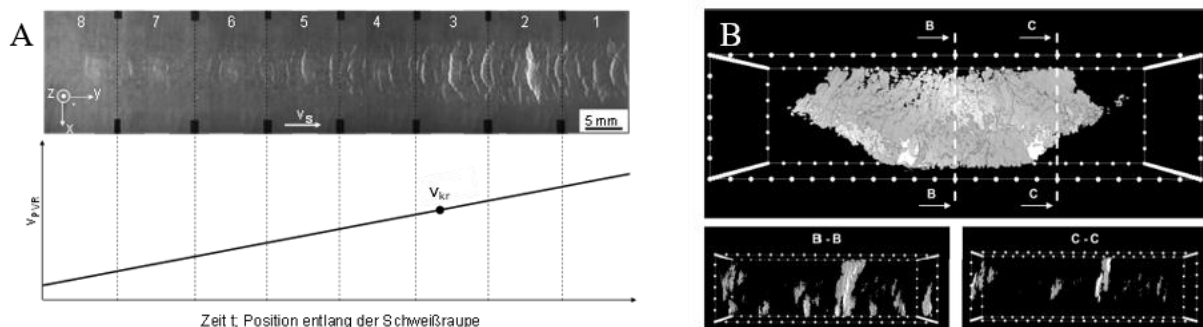
### 3.3 Bestimmung der Abbildungsgenauigkeit der CT-Bilder im 2D-Scan

Aufgrund der hohen Kernladungszahlen der Legierungskomponenten des Probenkörperwerkstoffes (z. B. Ni = 28, Cr = 24) konnte die sich aus den Prüfbedingungen ergebende Voxelgröße von 28,2  $\mu\text{m}$  nicht direkt als Maß für die Darstellungsgenauigkeit herangezogen werden. Untersuchungen im 2D-Scan mit einem Bildgüteprüfkörper vom Typ W 13 FE nach [8] ergaben eine Bildgütezahl von W 17, d. h. der kleinste im CT-Bild über eine Länge von 10 mm zusammenhängend erkennbare Fe-Drahtdurchmesser betrug 0,08 mm. Somit können unter den vorliegenden Prüfbedingungen Materialunterschiede  $> 0,08$  mm als Grauwertunterschied erkannt werden. Demnach wird angenommen, dass auch innere Unregelmäßigkeiten erst bei Abmessungen von  $> 0,08$  mm in alle Raumrichtungen vollständig in der Durchstrahlungsaufnahme abgebildet werden.

### 3.4 Zerstörungsfreie Detektion innerer Heißrisse mittels CT

Zunächst wurden 2D-Scans der Schweißbraupe durchgeführt, um das allgemeine Rissaufreten zu untersuchen und die Bereiche zu definieren, in denen auch in den 3D-FastScans Risse detektiert werden können.

Zur exakten Probenkörperausrichtung im Strahlengang wurde auf die Probenoberfläche ein Raster aufgezeichnet. Entlang der Rasterlinien wurden anschließend Markierungen aus mit Blei beschichtetem Papier im Abstand von 10 mm zueinander und im Abstand von 6 mm zur Schweißbraupenmitte aufgeklebt, um die Position der Heißrisse in der anschließenden Scanwertung definieren und ihnen die entsprechende Längsverformungsgeschwindigkeit zuzuordnen zu können. Diese wurden im 2D-Bild mit deutlichem Grauwertunterschied zum Probenkörper abgebildet, da sie aufgrund der hohen Kernladungszahl des Bleis ( $\text{Pb} = 82$ ) die Röntgenstrahlung abschwächten. Die Aufteilung der Schweißbraupe ergab acht Scanbereiche. Für jeden dieser Bereiche wurde zunächst ein 2D-Scan durchgeführt und die Aufnahme als Bilddatei gespeichert. Im Nachgang wurden die einzelnen Bilder zu einem Gesamtbild zusammengesetzt, welches das Rissaufreten im Inneren entlang der Schweißbraupe in Abhängigkeit der Längsverformungsgeschwindigkeit und des zeitlichen Prüfverlaufs zeigte, **Bild 5, A**.



**Bild 5.** A) 2D-Scan des im konventionellen PVR-Test erzeugten heißrissbehafteten Probenkörpers. B) Rissausdehnung im Scanbereich 2, x-/z-Ausdehnung (o.), Rissdarstellung in Abhängigkeit der Schnittebene (u.). Schnittebene B-B entspricht der Längsschliffebene.

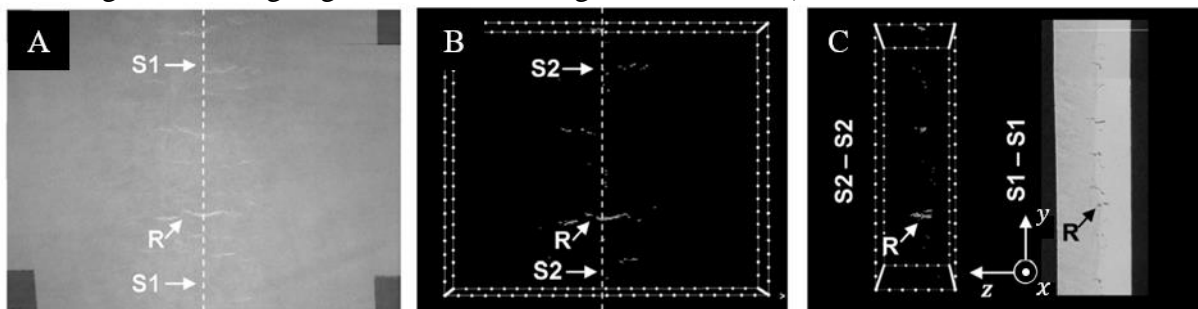
Im Nachfolgenden sind exemplarisch für die Bereiche 4 und 8 die entsprechenden Längsverformungsgeschwindigkeiten aufgeführt:

- Bereich 4: 25-23 mm/min,
- Bereich 8: 14-11 mm/min.

Der letzte sicher detektierbare Riss im 2D-Bild lag dabei im Bereich 8, für den eine Längsverformungsgeschwindigkeit von  $v_{PVR, konst} = 13$  mm/min ermittelt wurde.

Anhand der 3D-FastScans konnte die räumliche Gestalt der Risse näher betrachtet werden. Die virtuelle Betrachtung der Schnittebenen B-B und C-C zeigt, dass die maximale Rissausdehnung in der Mitte der Schweißnaht liegt und zu den Rändern hin abnimmt. Dieser Umstand ist entscheidend für die Auswertung der Rissausprägung anhand von Längsschliffen. Liegt die Schliffebene nicht in der Symmetrieebene der Schweißnaht, kann anhand des Längsschliffs nicht auf die maximale Rissausdehnung in z-Richtung geschlossen werden, **Bild 5, B**.

Die Durchstrahlung der PVR-Probe des modifizierten PVR-Tests mit einer Längsverformungsgeschwindigkeit von  $v_{PVR,konst} = 13 \text{ mm/min}$  zeigt, dass ein inneres Rissauftreten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zerstörungsfrei nachgewiesen werden kann. Risse größerer Abmessung können sowohl im 2D-Scan als auch im 3D-FastScan abgebildet werden. Zur Validierung wurden Längsschliffe mit den Durchstrahlungsbildern verglichen, wobei eine eindeutige Zuordnung abgebildeter Risse möglich war, **Bild 6, A-C**.



**Bild 6.** A) 2D- und B) 3D-Durchstrahlungsaufnahmen des im modifizierten PVR-Test bei  $v_{PVR,konst} = 13 \text{ mm/min}$  erzeugten heißrissbehafteten Probenkörpers. C) Abgleich des rekonstruierten mit dem tatsächlichen Rissauftreten.

#### 4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit dem modifizierten PVR-Test durch Variation der konstanten Längsverformungsgeschwindigkeit mit inneren Heißrissen behaftete Probenkörper generiert werden können und die Rissausprägung gesteuert werden kann.

Bei der Fräsbearbeitung zur Fertigung der CT-Probenkörper mit einer Dicke von 3 mm wurden Heißrisse, die im Bereich der Schweißnaht bei  $v_{PVR} \geq 25 \text{ mm/min}$  auftraten, wie erwartet, aufgrund ihrer großen Ausdehnung in z-Richtung geöffnet. Damit kann der obere Grenzwert für die konstante Längsverformungsgeschwindigkeit im modifizierten PVR-Test mit  $v_{PVR,konst,OG} < 25 \text{ mm/min}$  definiert werden.

Sowohl im 2D-Scan, als auch im 3D-FastScan konnte im Bereich 8 (vgl. **Bild 5, A**) der letzte mittels CT-Prüfung detektierbare Heißriss, mit einer Ausdehnung in x-Richtung von 2,54 mm und in y-Richtung von 0,05 mm ermittelt werden, für den im konventionellen PVR-Test  $v_{PVR} = 13 \text{ mm/min}$  vorlag. Wird der Anspruch auf zerstörungsfreie Nachweisbarkeit der inneren Heißrisse gestellt, ist demnach, unter den vorliegenden Prüfbedingungen, der untere Grenzwert für die konstante Längsverformungsgeschwindigkeit im modifizierten PVR-Test mit  $v_{PVR,konst,UG} \geq 13 \text{ mm/min}$  zu definieren.

Bei Rissausdehnungen  $< 0,05 \text{ mm}$  konnte im 2D-Bild kein Grauwertunterschied mit Sicherheit festgestellt werden. Dieser Wert liegt knapp unterhalb des in Abschnitt 3.3 bei der Untersuchung der Abbildungsgenauigkeit ermittelten kleinsten Drahtdurchmesser von 0,08 mm. Dies zeigt, dass über die verwendeten Bildgüteprüfkörper eine Abschätzung der Abbildungsgenauigkeit möglich ist. Die im 2D-Scan vorliegende Nachweisgrenze liegt damit bei einer Rissausdehnung von ca. 0,05 mm. Diese liegt jedoch noch oberhalb der Rissausdehnung von Mikrorissen, welche bei der vorliegenden Legierung Längen von ca. 33  $\mu\text{m}$  und Breitenabmessungen von ca. 4  $\mu\text{m}$  aufweisen.

## 5 Zusammenfassung

- Mittels modifizierten PVR-Versuchs lassen sich Schweißraupen mit relativ homogenem Rissauftreten erzeugen. In metallographischen Untersuchungen kann anhand der Ausdehnung des rissbehafteten Bereiches das Rissauftreten charakterisiert werden.
- Zur Erzeugung von CT-prüfbareren Probenkörpern, welche nur innere Heißrisse im Bereich der Schweißraupe und der angrenzenden WEZ aufweisen, muss  $v_{PVR,konst}$  im modifizierten PVR-Versuch in einem Grenzbereich von  $13 \text{ mm/min} \leq v_{PVR,konst} < 25 \text{ mm/min}$  gewählt werden (gilt nur für die in Abschnitt 2 diskutierten Randbedingungen).
- Die zerstörungsfreie Prüfung der heißrissbehafteten Probenkörper mittels CT ist bis zu einer Rissausdehnung in alle Raumrichtungen von ca. 0,08 mm unter den vorliegenden Randbedingungen möglich. Mittels Fe-Bildgüteprüfkörper kann eine Abschätzung der erzielbaren Abbildungsgenauigkeit getroffen werden.
- Die 3D-Darstellung der inneren Heißrisse gibt einen Einblick über deren Ausdehnungen und Verteilungen in allen Raumrichtungen und verifiziert die Möglichkeit die Heißrissausprägung anhand von Längsschliffen zu charakterisieren.

## 6 Gegenstand derzeitiger Untersuchungen

- Modifizierte PVR-Versuche im Grenzbereich  $13 \text{ mm/min} \leq v_{PVR,konst} < 25 \text{ mm/min}$  zur Generierung von Probenkörpern mit definiertem Heißrissaufkommen sowie deren metallographische Untersuchung und CT-Prüfung.
- Weitere Reduzierung der maximalen Rissausdehnung bis auf Mikrorissgröße.
- Verbesserung der Abbildungsgenauigkeit im 2D-Scan und 3D-FastScan.
- Rissgrößenbestimmung und Charakterisierung des Rissauftretens im 3D-FastScan.

## 7 Schrifttum

- [1] DIN EN ISO 5817: Schweißen – Schmelzschweißverbindungen an Stahl, Nickel, Titan und deren Legierungen (ohne Strahlschweißen) – Bewertungsgruppen von Unregelmäßigkeiten, Beuth - Verlag 2014, S. 15
- [2] Merkblatt DVS 1004-1 - Heißrissprüfverfahren Grundlagen, Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, November 1996, S. 1
- [3] Merkblatt DVS 1004-2 - Heißrissprüfverfahren mit fremdbeanspruchten Proben, Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, November 1996, S. 5
- [4] DIN-Fachbericht 17641-3: Zerstörende Prüfung von Schweißverbindungen an metallischen Werkstoffen - Heißrissprüfungen für Schweißungen - Lichtbogenprozesse - Teil 3: Fremdbeanspruchte Prüfungen; Beuth - Verlag 2004, S. 14/6
- [5] Fink, C.: Ductility Dip Cracking beim Schweißen von Nickel-Basislegierungen - Phänomenologische und experimentelle Betrachtungen. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2016, S. 50
- [6] VDM ® Alloy 617 B, Materialdatenblatt Nr. 4061, VDM Metals GmbH Werdohl, Stand: Dezember 2014, S. 12
- [7] DIN EN 16016-2:2012-01: Zerstörungsfreie Prüfung - Durchstrahlungsverfahren - Computertomografie - Teil 2: Grundlagen, Geräte und Proben; Beuth - Verlag 2012, S. 15
- [8] DIN EN ISO 19232-1:2013-12: Zerstörungsfreie Prüfung - Bildgüte von Durchstrahlungsaufnahmen - Teil 1: Ermittlung der Bildgütezahl mit Draht-Typ-Bildgüteprüfkörper, Beuth - Verlag 2013, S. 4/8

# **Einfluss der Schweißnaht-Nachbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit vom Duplexstahl 1.4062**

**P. Rosemann<sup>1,2</sup>, C. Müller<sup>2</sup>, T. Halle<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

<sup>2</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,

Institut für Werkstoff- und Füge­technik, IWF

Der Duplexstahl 1.4062 (X2CrNi22-2) hat sich im Bauwesen als Werkstoffalternative zu den nichtrostenden Austeniten etabliert. Die Korrosionsbeständigkeit von Schweißverbindungen wird, neben dem Grundwerkstoff, dem Schweißzusatzwerkstoff und dem Schweißverfahren, auch sehr stark von der Schweißnaht-Nachbehandlung beeinflusst. Je nach zukünftigem Anwendungsbereich, geforderter Optik und Korrosionsbeständigkeit wird die Schweißnaht geschliffen, gebeizt, elektro­poliert oder gestrahlt, um die beim Schweißen entstehenden Anlauffarben zu entfernen. Gestrahlte Oberflächen sind in der industriellen Praxis häufig anzutreffen, da sie deutlich schneller und kostengünstiger herzustellen sind, als geschliffene, gebeizte oder polierte Oberflächen. Das Strahlen mit Korund ist außerdem effektiver als das Strahlen mit Glasperlen. In den letzten Jahren wurden korrosionsanfällige Oberflächen bei nichtrostenden Stählen beobachtet, wenn diese mit Korund geschliffen wurden. Daher wird nun auch beim Strahlen kritisch hinterfragt, ob die eingesetzten Strahlmittel die Korrosionsbeständigkeit beeinflussen. Diese Fragestellung wird beantwortet, indem geschliffene, gebeizte, polierte und mit verschiedenen Strahlmitteln gestrahlte Schweißverbindungen vom Duplexstahl 1.4062 im Vergleich zu gleichartig behandeltem Walzmaterial untersucht werden. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen werden vorgestellt und mit den raster­elektronenmikroskopischen Untersuchungen der gestrahlten Oberflächen korreliert.

## **1. Einleitung**

In den letzten 10 Jahren gab es einen deutlichen Zuwachs bei der Anwendung nichtrostender Duplexstähle im Bauwesen, da sie die hohe Bruchzähigkeit der Austenite mit der guten Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit der Ferrite verbinden [1]. Die höhere Festigkeit der Duplexstähle ermöglicht konstruktiven Leichtbau, was sich positiv auf die Bauteilkosten auswirkt. Besonders die Duplexstähle mit niedrigen Legierungsgehalten von Ni und Mo (1.4062, 1.4162 und 1.4362) reduzieren die Materialkosten in vielen technischen Anwendungen [2-3]. Verschiedene Untersuchungen belegen außerdem die gleiche oder bessere Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle im Vergleich zu den nichtrostenden Austeniten (z.B. 1.4404), wenn die gleiche Korrosionswiderstandsklasse (KWK III) verwendet wird [2, 4]. Diese Vorteile initiierten die sehr erfolgreiche Anwendung von Duplexstählen in verschiedenen technischen Bereichen mit hohen Ansprüchen an die Korrosionsbeständigkeit [1-3, 5-12]. Dem gegenüber gibt es nur wenige Langzeituntersuchungen zur Beständigkeit von Duplexstählen im Bauwesen unter unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen [4]. Außerdem sind Herstellung, Verarbeitung und insbesondere das Schweißen von Duplexstählen anspruchsvoller als bei den nichtrostenden Austeniten, was auch die Anpassung der Verarbeitung erfordert. Die Korrosionsbeständigkeit von Schweißnähten wird durch das Grundmaterial, den Schweißzusatzwerkstoff, den Schweißprozess und die Schweißnaht-Nachbehandlung beeinflusst [13, 14]. Dies erfordert eine werkstoffbezogene Optimierung der Fertigung aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit [2, 8, 11].

Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, den Einfluss der Schweißnaht-Nachbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit am Duplexstahl 1.4062 zu charakterisieren. Die Anlauffarben vom Schweißprozess reduzieren erheblich die Korrosionsbeständigkeit von Schweißverbindungen und müssen daher entfernt werden [2, 4, 14]. Langzeitauslagerungsversuche unter verschiedenen realen Einsatzbedingungen (Stadtatmosphäre, maritimes Klima, mit erhöhter Schadstoffbelastung) wären der sicherste Ansatz, um den Einfluss der Schweißnaht-Nachbehandlung zu charakterisieren. Diese Versuche würden aber mehrere Jahre Auslagerung erfordern [2]. Deshalb wurden ausschließlich elektrochemische Methoden zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit verwendet, um die industriell hergestellten Schweißnähte und insbesondere die Verfahren zur Entfernung der Anlauffarben in kurzer Zeit vergleichend zu bewerten. Je nach Anwendungsbereich, geforderter Optik und Korrosionsbeständigkeit kann die Schweißnaht-Nachbehandlung durch Schleifen, Beizen, Elektropolieren oder Strahlen erfolgen [4]. Aus der industriellen Praxis ist bekannt, dass das Strahlen mit Korund effektiver als das Strahlen mit Glasperlen ist. In den letzten Jahren zeigten nichtrostende Austenite eine ungewöhnlich hohe Anfälligkeit für Lochkorrosion nach dem Schleifen mit Korund [15]. Aus diesem Grund wird nun kritisch hinterfragt, ob die Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Duplexstählen auch durch das verwendete Strahlmittel beeinflusst wird. Dieser Fragestellung wurde durch den direkten Vergleich geschliffener, gebeizter, korundgestrahlter und glasperlengestrahlter Schweißnähte vom Duplexstahl 1.4062 nachgegangen. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen (EPR-Verfahren, KorroPad, kritische Lochkorrosionspotentiale) werden durch die metallographische Charakterisierung vom Schweißnahtgefüge und die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung der gestrahlten Oberflächen ergänzt. Abschließend wird verglichen, wie sich der Effekt der Oberflächen-Nachbehandlung mit und ohne Schweißprozess auswirkt, um werkstoffseitige und oberflächenbedingte Einflussgrößen zu separieren.

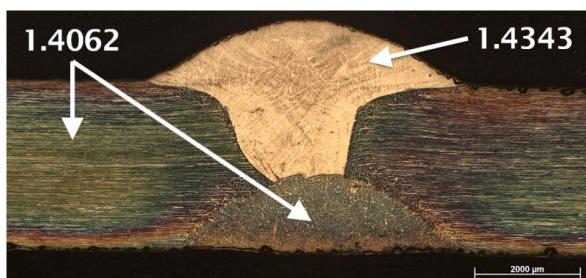
## 2. Experimentelles und Methoden

### 2.1. Werkstoffe, Schweißprozess und Schweißnahtgefüge

Die Schweißnähte wurden aus kaltgewalzten Blechen vom Werkstoff 1.4062 (X2CrNiN22-2) bei der Firma Wilhelm Modersohn GmbH & Co KG durch Metall-Schutzgasschweißen mit einer artgleichen Wurzellage aus 1.4062 und einer überlegierten Decklage aus 1.4343 (X2CrNiMoN22-9-3) hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in **Tab. 1** und die Makrostruktur der Schweißverbindung in **Abb. 1** dargestellt.

**Tab. 1:** Chemische Zusammensetzung der Grund- und Schweißzusatzwerkstoffe (Gew.-%)

	Werkstoff	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	P	S
Grundwerkstoff	1.4062	24.44	2.54	0.21	1.39	0.42	0.137	0.033	0.015	< 0.001
Wurzellage	1.4062	24.28	2.64	0.23	1.21	0.30	0.143	0.029	0.017	< 0.001
Decklage	1.4343	22.34	8.92	2.89	1.19	0.38	0.128	0.027	0.019	< 0.001



**Abb. 1.:** Makrostruktur der Schweißnähte, Ätzung nach Beraha II [19]



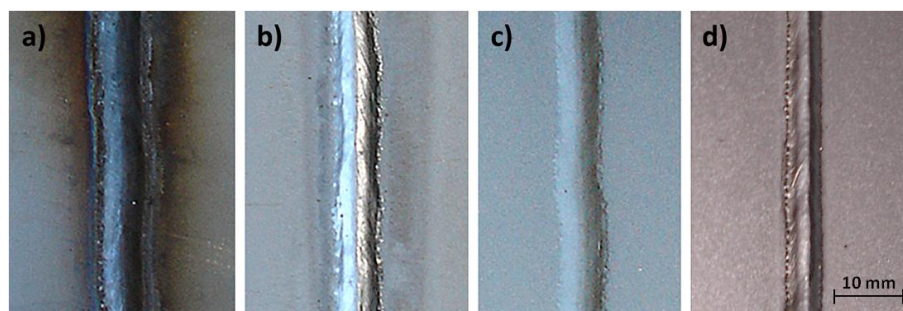
Das Gefüge der Schweißnähte wurde zunächst metallographisch begutachtet. Dazu wurden die Schweißverbindungen mit SiC-Papier aufsteigender Körnung nass geschliffen, mit 3  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension poliert und nach Beraha II (800 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 400 ml  $\text{HCl}$ , 48 g  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$  und 0,1 g/l  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) für 20 s bei Raumtemperatur geätzt.

## 2.2. Elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung

Vor den Untersuchungen zum Einfluss der Schweißnaht-Nachbehandlung wurde mit der elektrochemisch potentiodynamischen Reaktivierung (EPR) überprüft, ob bereits der Schweißprozess die Korrosionsbeständigkeit signifikant beeinflusst. Das EPR-Verfahren charakterisiert das Passivierungsvermögen und die Passivschichtstabilität, was den Nachweis einer Sensibilisierung der Wärmeeinflusszone ermöglicht. Die überlegierte Decklage (1.4343) wurde mit der artgleichen Wurzellage (1.4062) und dem Walzmaterial (1.4062) verglichen, wobei zuvor die Schweißnahtüberhöhung mechanisch entfernt wurde. Vor den EPR-Versuchen wurde die Oberfläche mit SiC-Papier (1000er Körnung) nass geschliffen. Eine Versuchsfläche von 1,54  $\text{cm}^2$  wurde mit 2,3 ml einer 0,5 M Schwefelsäure, der 0,01 M KSCN als Aktivator zugesetzt wurde, gefüllt. Mit einer klassischen Dreielektrodenanordnung ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Bezugselektrode, Platin-Gegenelektrode und Probe) wurde die Versuchsfläche mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 2  $\text{mV/s}$  von  $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  bis  $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  anodisch polarisiert, um die Oberfläche zu passivieren. Anschließend wurde die Polarisationsrichtung umgekehrt und von  $+100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  bis  $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  kathodisch zurückpolarisiert, um die selektive Auflösung chromverarmter Bereiche zu bewirken. Die maximalen Stromdichten bei Passivierung ( $i_P$ ) und Reaktivierung ( $i_R$ ) wurden ermittelt, um den Grad der Sensibilisierung ( $C = i_R/i_P$ ) zu bestimmen.

## 2.3. Oberflächen-Nachbehandlung und REM-Untersuchungen

Die Zunderschichten und Anlauffarben, die beim Schweißen entstehen, wurden bei der Firma Modersohn mit verschiedenen industriellen Nachbehandlungsprozessen entfernt. Für die Untersuchungen wurden Schweißnähte mit gebeizten, gestrahlten, elektropolierten und plasmapolierten Oberflächen zur Verfügung gestellt. In **Abb. 2** sind ausgewählte Schweißnähte nach verschiedenen Schweißnahtnachbehandlungen dargestellt. Die Anlauffarben vom Schweißprozess (a) behindern die Ausbildung der Passivschicht und wurden durch b) Beizen, c) Strahlen oder d) Polieren entfernt.



**Abb. 2:** Erscheinungsbild der Schweißnähte nach verschiedenen Oberflächen-Nachbehandlungsverfahren: a) ohne Nachbehandlung, b) Beizen, c) Strahlen und d) Polieren [19]

Beim Strahlen wurden als Strahlmittel Glasperlen und Korund verwendet. Zum Nachweis von Strahlmitteln in den gestrahlten Oberflächen wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Sekundärelektronenkontrast (SE-Kontrast) und Rückstreuielektronenkontrast (BSE-Kontrast) untersucht, um anschließend an Auffälligkeiten eine EDX-Spot-Analyse der enthaltenen Elemente durchzuführen.

## 2.4. KorroPad-Prüfung

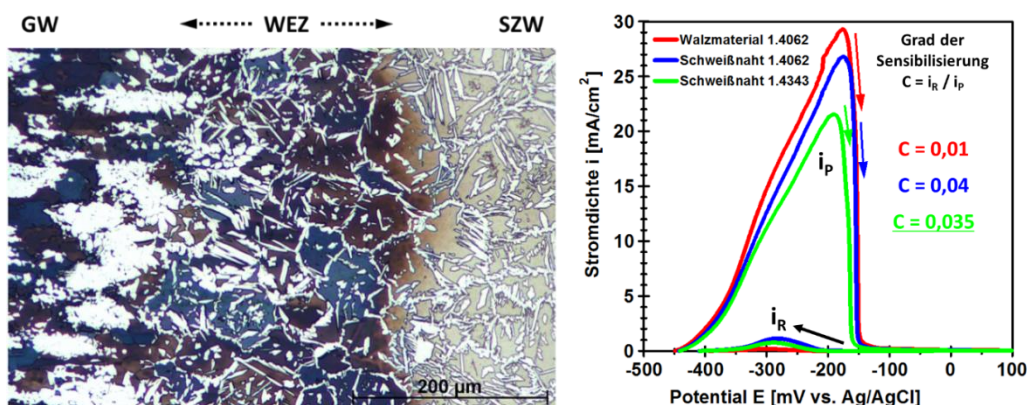
Der Einfluss der Oberflächennachbehandlung auf die Lochkorrosionsbeständigkeit wurde mit der KorroPad-Prüfung [16] untersucht. Diese ermöglicht einen sehr schnellen Nachweis korrosionsanfälliger Zustände bei nichtrostenden Stählen [17, 18]. Alle Proben wurden nach der Oberflächenbehandlung für 24 h bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert, um die Ausbildung eines vergleichbaren und stabilen passiven Zustands zu ermöglichen. Die standardisierten KorroPads (0,1 M NaCl und 1 % Kaliumhexacyanoferrat) wurden für eine Prüfdauer von 15 min auf die überlegierten, nachbehandelten Schweißnähte sowie auf das identisch behandelte Walzmaterial appliziert und anschließend hochauflösend eingescannt. Zur Einschätzung der Lochkorrosionsbeständigkeit wurden die KorroPads visuell verglichen.

## 2.5. Bestimmung kritischer Lochkorrosionspotentiale

Die Lochkorrosionsbeständigkeit aller Zustände wurde außerdem anhand kritischer Lochkorrosionspotentiale bewertet, die durch potentiodynamische Polarisierung ermittelt wurden. Die Versuche wurden ebenfalls vergleichend im Bereich der höher legierten Schweißnaht und am Walzmaterial durchgeführt. Alle Proben wurden nach der Oberflächenbehandlung für 24 h bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert, um die Ausbildung eines vergleichbaren und stabilen passiven Zustands zu ermöglichen. Aufsatzmesszellen mit einer Versuchsfläche von ca. 1,5 cm<sup>2</sup> wurden mit einem inerten Lack auf die zu untersuchenden Bereiche geklebt, um das Auftreten von Spaltkorrosion zu verhindern. Mit einer klassischen Dreielektrodenanordnung (Ag/AgCl-Bezugselektrode und Platin-Gegenelektrode) wurden die Versuchsflächen einzeln in einer standardisierten Versuchslösung (3 g/l Cl<sup>-</sup>, pH 4.5) mit 1 mV/s in anodische Richtung polarisiert und das kritische Lochkorrosionspotential beim Überschreiten einer Stromdichte von 0,1 mA/cm<sup>2</sup> ermittelt.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die Qualität der Schweißnähte bewertet, um anschließend den Einfluss der Oberflächen-Nachbehandlung zu untersuchen. Dazu wurde das Gefüge im Bereich der Wärmeinflusszone (WEZ) der überlegierten Schweißnaht (GW 1.4062, SZW 1.4343) visualisiert und das Sensibilisierungsverhalten mit dem EPR-Verfahren untersucht, siehe **Abb. 3**.

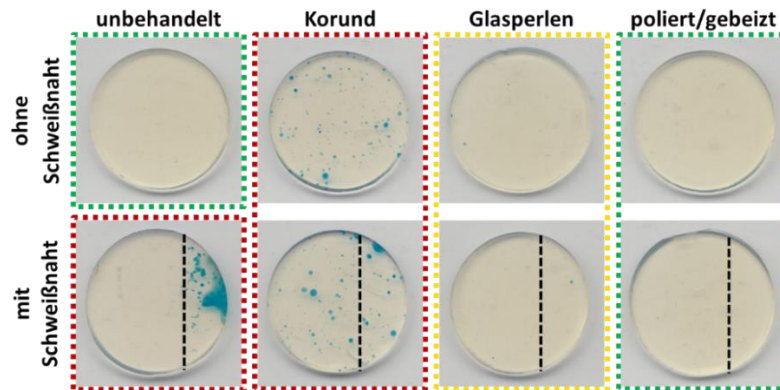


**Abb. 3:** Gefüge der WEZ und EPR-Kurven an Walzmaterial und Schweißnähten [19]

Der Wärmeeintrag beim MSG-Schweißen verursacht eine ca. 200 µm breite WEZ im oberflächennahen Bereich. In den EPR-Kurven in **Abb. 3** ist außerdem zu erkennen, dass die überlegierte Schweißnaht (1.4343) geringere Passivierungsstromdichten ( $i_p$ ) zeigt, was auf den höheren Molybdängehalt zurückgeführt werden kann, der  $i_p$  absenkt. Bei der Rückpolarisation

zeigt das Walzmaterial eine sehr geringe Reaktivierungsstromdichte ( $i_R$ ), die durch den Wärmeeintrag beim Schweißen deutlich ansteigt. Anhand der Sensibilisierung ( $C = i_R / i_P$ ) ist zu erkennen, dass der kritische Wert von  $C = 0,05$  nicht erreicht wird. Damit kann von einer minimal erhöhten Korrosionsanfälligkeit im Bereich der Schweißnaht ausgegangen werden, der den technischen Einsatz und die technische Sicherheit jedoch nicht beeinträchtigt.

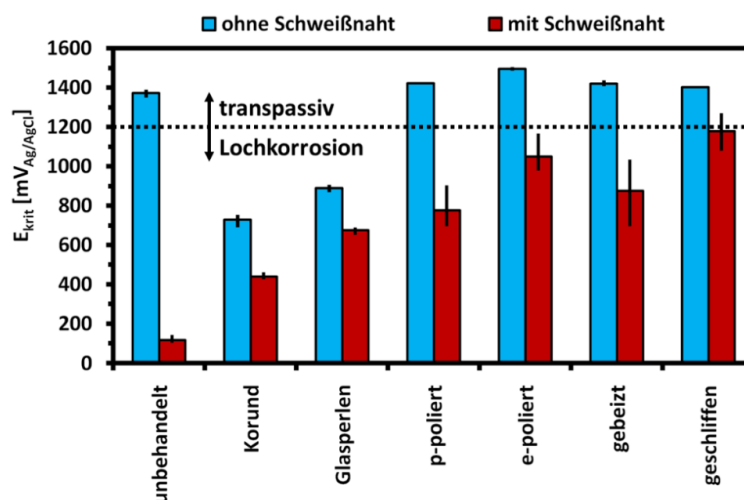
In **Abb. 4** sind die Ergebnisse der **KorroPad-Prüfung** für verschiedene Zustände dargestellt.



**Abb. 4:** Ergebnisse der KorroPad-Prüfung nach Oberflächen-Nachbehandlungen (unbehandelt, gestrahlt mit Korund, gestrahlt mit Glasperlen sowie gebeizt/poliert) ohne und mit Schweißnaht

Das Walzmaterial (unbehandelt, ohne Schweißnaht) zeigt die werkstoffseitig zu erwartende hohe Lochkorrosionsbeständigkeit vom nichtrostenden Duplexstahl 1.4062. Werden die Anlauffarben nach dem Schweißprozess nicht entfernt (unbehandelt, mit Schweißnaht), so tritt eine hohe Anfälligkeit für Lochkorrosion auf. Mit Korund gestrahlte Oberflächen zeigen, unabhängig ob mit oder ohne Schweißnaht, eine hohe Anzahl metastabiler (kleiner) Anzeigen. Mit Schweißnaht sind diese deutlich größer, was auf einen kritischeren Zustand hinweist. Die glasperlengestrahlten Oberflächen zeigen eine deutlich geringe Lochkorrosionsanfälligkeit, da nur einzelne metastabile Anzeigen auftreten. Gebeizte oder polierte Oberflächen sind dagegen vergleichbar mit dem unbehandelten Walzmaterial und zeigen keine Anzeigen bei der KorroPad-Prüfung.

In **Abb. 5** sind die **kritischen Lochkorrosionspotentiale** aller erzeugten Oberflächenzustände, ohne und mit Schweißnaht, gegenübergestellt.

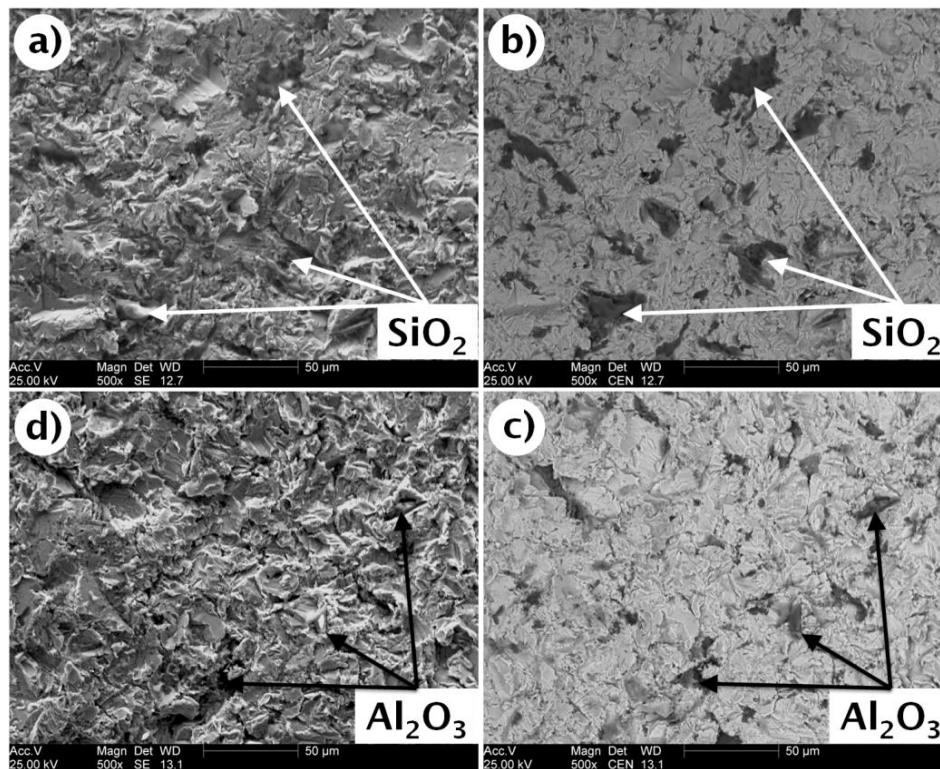


**Abb. 5.** Kritische Lochkorrosionspotentiale ( $E_{krit}$ ) von Bereichen ohne und mit Schweißnaht in Abhängigkeit von der Oberflächen-Nachbehandlung

Es ist zu erkennen, dass die unbehandelte Schweißnaht vom 1.4062, mit dem geringsten kritischen Lochkorrosionspotential, am anfälligsten für Lochkorrosion ist, weshalb die Schweißnaht-Nachbehandlung von entscheidender Bedeutung für Korrosionsbeständigkeit ist.

Alle Oberflächenbehandlungsverfahren verbessern diesen anfälligen Zustand der Schweißnaht. Die gestrahlten Oberflächen führen aber zu einer geringeren Lochkorrosionsbeständigkeit, wenn diese mit dem unbehandelten Walzmaterial (unbehandelt, ohne Schweißnaht) verglichen werden. Ohne Schweißnaht sind plasmapolierte, elektropolierte, gebeizte und geschliffene Oberflächen vergleichbar mit dem Walzmaterial. Mit Schweißnaht sind die kritischen Lochkorrosionspotentiale bei jeder Oberflächennachbehandlung etwas geringer als ohne Schweißnaht, was auf die Sensibilisierung vom Schweißprozess (vgl. **Abb. 3**) zurückgeführt werden kann. Die Oberflächen-Nachbehandlungsverfahren lassen sich, aufgrund der Überlagerung von werkstoff- und oberflächenbezogenen Einflussfaktoren, deutlich feiner abstufen.

Um die Ursache der hohen Lochkorrosionsanfälligkeit der gestrahlten Oberflächen zu ermitteln, wurden die Oberflächen im Rasterelektronenmikroskop untersucht, siehe **Abb. 6**.



**Abb. 6:** Analyse der gestrahlten Oberflächen im REM [19]  
 Glasperlen gestrahlt: a) mit SE-Kontrast, b) mit BSE-Kontrast  
 Korund gestrahlt: c) mit SE-Kontrast, d) mit BSE-Kontrast

In den REM-Aufnahmen mit SE-Kontrast sind sehr raue Oberfläche bei beiden Strahlmitteln vorhanden (Korund:  $Rz = 26 \pm 2$ ,  $Ra = 3,8 \pm 0,2$  und Glasperlen:  $Rz = 29 \pm 8$ ,  $Ra = 4,1 \pm 0,5$ ). Wenn dieselbe Oberfläche mit BSE-Kontrast untersucht wird, so sind viele dunkle Bereiche vorhanden, die von leichteren Elementen verursacht werden. Eine Analyse dieser Bereiche mittels EDX ergibt für glasperlengestahlte Oberflächen  $SiO_2$ , während bei korundgestrahlten Oberflächen  $Al_2O_3$  nachgewiesen wird. An diesen Stellen sind, bei genauer Betrachtung im SE-Kontrast, Fremdpartikel in der Oberfläche vorhanden, die vom Strahlprozess herrühren. Diese Fremdpartikel erschweren die Ausbildung einer stabilen Passivschicht, was die erhöhte Lochkorrosionsanfälligkeit erklärt.

#### 4. Zusammenfassung

Die Korrosionsbeständigkeit der Schweißnähte vom Duplexstahl 1.4062 wurde in Abhängigkeit vom verwendeten Oberflächen-Nachbehandlungsverfahren untersucht. Die metallurgisch bedingte Korrosionsbeständigkeit der Schweißnaht ist, gegenüber dem kaltgewalzten Grundwerkstoff, im Bereich der Wärmeeinflusszone nur minimal reduziert. Die Lochkorrosionsbeständigkeit ist erwartungsgemäß am niedrigsten, wenn die Zunderschichten und Anlauffarben nicht entfernt werden. In Abhängigkeit von der Nachbehandlung, die zum Entfernen der schädlichen Anlauffarben genutzt wird, und der damit erzeugten Oberflächen variiert die Lochkorrosionsbeständigkeit sehr stark. Gestrahlte Oberflächen sind sehr lochkorrosionsanfällig, was bereits bei der KorroPad-Prüfung deutlich wird. Die REM-Ergebnisse haben gezeigt, dass in den gestrahlten Oberflächen zahlreiche Partikel zu finden sind, die durch EDX-Spot-Analyse als die jeweils verwendeten Strahlmittel identifiziert wurden. Dies tritt bei glasperlen- und korundgestrahlten Oberflächen in vergleichbarer Form auf. Die Partikel werden durch den Strahlprozess zerkleinert und in die Oberfläche des Stahls hineingedrückt. Diese zahlreichen Defekte behindern die Passivierung gestrahlter Oberflächen und reduzieren signifikant die Lochkorrosionsbeständigkeit. Das Strahlen mit Korund bewirkt dabei eine höhere Anfälligkeit als das Strahlen mit Glasperlen. Auf Basis der kritischen Lochkorrosionspotentiale können alle Oberflächen-Nachbehandlungsverfahren bezüglich der Lochkorrosionsbeständigkeit verglichen werden. Dabei wird zwischen Bereichen ohne Schweißnaht, die nur den Effekt der Oberflächenbehandlung zeigen, und Bereichen mit Schweißnaht unterschieden. Letztere berücksichtigen sowohl die metallurgischen, als auch die oberflächenbedingten Einflussfaktoren auf Lochkorrosionsanfälligkeit. Dabei ergeben sich folgende, jeweils mit der Lochkorrosionsbeständigkeit ansteigenden, Reihenfolgen:

##### **ohne Schweißnaht:**

Korund < Glasperlen << Beizen, Schleifen, Elektro- und Plasmapolieren

##### **mit Schweißnaht:**

Anlauffarben << Korund < Glasperlen < Plasmapolieren, Beizen < Elektropolieren, Schleifen

Das Strahlen (mit Korund oder mit Glasperlen) ist zwar dazu geeignet Anlauffarben zu entfernen, erzeugt aber im Vergleich zu anderen Nachbehandlungsverfahren lochkorrosionsanfälligere Oberflächen.

#### 5. Literatur

- [1] **Gunn, R.N.:** „Duplex Stainless Steels, Microstructure, Properties and Applications“, Abington Publishing, 1997
- [2] **Burkert, A.; Modersohn, W.; Müller, T.; Busch, W.B.:** „Innovation und Sicherheit im Bauwesen durch Einsatz von Duplexstahl“, Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 82
- [3] **Eich, G.; Burkert, A.; Burkert, A.; Mietz, J.:** „Einsatz des nichtrostenden Duplexstahles 1.4362 als preisgünstige Alternative im Bauwesen“, Stahlbau 76, 2007, S. 898
- [4] **Burkert, A.; Gümpel, P.; Lehmann, J.; Burkert, A.; Zietelmann, C.; Leu, F.; Hoffmann, C.:** „Technische und wirtschaftliche Alternativen zu den klassischen nichtrostenden, austenitischen Stählen unter atmosphärischen Einsatzbedingungen“, Abschlussbericht zum IGF-Projekt 16049 N / 1, 2011
- [5] **Rauscher, T.; Nürnberger, U.:** „Hochfeste nichtrostende austenitische Stähle und Duplex-Stähle im Hinblick auf eine Anwendung im Betonbau“, Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 70



- [6] **Venkataraman, S.; Overbeck, G.W.; Jakobi, D.:** „Einsatz von Duplex-Gusslegierungen“, Duplex-Stähle Nische oder Zukunft? 2016, S. 60
- [7] **Schmitt, G.; Kuhl, L.; Siegmund, G.:** „Duplex-Werkstoffe im Sauer-gaseinsatz - beständiger als ihr Ruf“, Duplex-Stähle Nische oder Zukunft? 2016, S. 39
- [8] **Wilke, F.:** „Fertigungsprozesse für Duplexstähle beim Stahlhersteller“, Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 13
- [9] **Ladwein, T.:** „Einführung in die Welt der ferritisch-austenitischen Duplexstähle“, Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 7
- [10] **Branner, W.:** „Einsatz von Duplexstählen im Bereich Wasser/Abwasser Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 96
- [11] **Pohl, M.:** „Einsatz von Duplex-Gusslegierungen“ Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 106
- [12] **Morach, R.:** „Einsatz von Duplexstählen in der Chemie“ Duplex-Stähle – Nische oder Zukunft? 2016, S. 110
- [13] **Schultze, S.:** „Selektive Korrosion von Duplexstahl“, 1999, Magdeburg, Shaker Verlag
- [14] **Vollmer, T.; Gümpel, P.; Blaise, M.; Racky, W.:** „Oberflächenbehandlungsverfahren und deren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle“, Materials and Corrosion 46, 1995, S. 92
- [15] **Burkert, A.; Burkert, A.; Lehmann, J.; Müller, T.; Bohlmann, T.:** „Detektion korrosionsempfindlicher Oberflächen nichtrostender Stähle durch die Verarbeiter“, Abschlussbericht zum IGF-Projekt 17136 N / 1, 2014
- [16] **Lehmann, J.; Burkert, A.; Steinhoff, U.M.:** „Auflage für den Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen und Verfahren zum Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen“, Deutsches Patent Nr. DE 10 2010 037 775 A12012
- [17] **Burkert, A.; Klapper, H.S.; Lehmann, J.:** „Novel strategies for assessing the pitting corrosion resistance of stainless steel surfaces“, Materials and Corrosion 64, 2013, S. 675
- [18] **Lehmann, J.; Burkert, A.; Mietz, J.:** „Investigations proofing the passive layer stability of stainless steels“, Materials and Corrosion 67, 2016, S. 84
- [19] **Rosemann, P.; Müller, C.; Baumann, O.; Modersohn, W.; Halle, T.:** „Influence of the post-weld surface treatment on the corrosion resistance of the duplex stainless steel 1.4062“, 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 181, 2017, 012019

# **Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Neigung zur Chromverarmung martensitischer nichtrostender Stähle**

**P. Rosemann<sup>1</sup>, N. Kauss<sup>2</sup>, C. Müller<sup>2</sup>, T. Halle<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

<sup>2</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, IWF

Die Legierungselemente (Chrom und Kohlenstoff) und die Wärmebehandlung bestimmen Korrosionsbeständigkeit und Härte martensitischer nichtrostender Stähle. Verschiedene wissenschaftliche Arbeiten haben bereits gezeigt, dass die Korrosionsbeständigkeit sehr stark vom Anteil an Chromkarbiden im Gefüge bestimmt wird. Der kombinierte Einfluss von Kohlenstoffgehalt und der Abkühlgeschwindigkeit beim Härten wurde mit Fokus auf die Korrosionsbeständigkeit bisher nur unzureichend untersucht. Die Literatur liefert außerdem gegensätzliche Aussagen über den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit, was möglicherweise auf unterschiedliche Kohlenstoffgehalte zurückgeführt werden kann. In dieser Arbeit wird daher systematisch untersucht, ab welcher Abkühlgeschwindigkeit es bei den Werkstoffen X20Cr13 und X46Cr13 zu Karbidbildung und Chromverarmung kommt. Die Variation der Abkühlgeschwindigkeit erfolgte für die industriell relevante Härtetemperatur von 1050 °C mit dem Stirnabschreckversuch. In Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit wurden an den Stirnabschreckproben Gefüge, Härte und Korrosionsbeständigkeit (EPR, kritische Lochkorrosionspotentiale) untersucht und die Ergebnisse mit thermodynamischen Berechnungen (ThermoCalc) korreliert. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, unter welchen Bedingungen die Abkühlgeschwindigkeit die Korrosionsbeständigkeit beeinflusst.

## **1. Einleitung**

Eine Hauptanwendung von martensitischen nichtrostenden Stählen (MNS) sind Schneidwaren, da diese gleichzeitig eine hohe Schneidleistung und Korrosionsbeständigkeit aufweisen müssen. Diese Werkstoffklasse härtet, bedingt durch den hohen Chromgehalt von 13 Gew.-%, auch bei langsamer Abkühlung vollständig martensitisch, weshalb die Erreichung der notwendigen Härte unproblematisch ist. Die Korrosionsbeständigkeit von MNS wird durch das Legierungselement Chrom erreicht, welches unter atmosphärischen Bedingungen die Ausbildung einer Passivschicht ermöglicht. Diese hemmt die anodische Metallauflösung und kann sich bei mechanischer Beschädigung selbständig neu ausbilden, was als Repassivierung bezeichnet wird. Um die Stabilität der Passivschicht zu gewährleisten, muss ein besonderes Augenmerk auf die Wärmebehandlung und Verarbeitung martensitischer nichtrostender Stähle gelegt werden. Fehler bei der Wärmebehandlung, die eine ungleichmäßige Chromverteilung im Gefüge zur Folge haben, und Fehler bei der Oberflächenbearbeitung, wie ein zu hoher Anpressdruck oder Vorschub, begünstigen das Auftreten von Lochkorrosion bei korrosiver Belastung [1, 2]. Die maximale Korrosionsbeständigkeit kann nur dann erreicht werden, wenn Chrom homogen im martensitischen Mischkristall vorliegt [3, 4]. Der Kohlenstoffgehalt bestimmt Härte und Schneidleistung von Kochmessern und wirkt sich gleichzeitig negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus, sollte er als chromreiches Karbid im Gefüge vorliegen [3, 4, 5]. Die Ursachen der variierenden Korrosionsbeständigkeit von industriell hergestellten Schneidwaren konnte durch die genormten Korrosionsprüfung von Schneidwaren nach DIN EN ISO 8442 [6] im Wechseltauchversuch nicht aufgeklärt werden [1, 2]. Mit neuen



elektrochemischen Untersuchungsmethoden wurde die geringe Lochkorrosionsbeständigkeit von Schneidwaren auf den Effekt der Chromverarmung zurückgeführt [3, 7, 8]. Die ursprüngliche Chromverarmungstheorie nach Bäumel und Carius [9, 10] besagt, dass bei der Bildung von Chromkarbiden der umliegenden Matrix Chrom entzogen wird, was zur lokalen Absenkung vom Chromgehalt führt. Mit der Bildung und mit dem Wachstum eines Chromkarbids wird also eine Verringerung der Korrosionsbeständigkeit verursacht. Diese kann durch eine zunehmende Nachdiffusion von Chrom aus der umliegenden Matrix teilweise ausgeglichen werden, wozu jedoch sehr hohe Anlasstemperaturen und -dauern notwendig sind [9, 10]. Gleichzeitig werden bei langen Glühdauern die Härte und der Chromgehalt der Matrix reduziert, weshalb selbst beim Ausgleich der Chromverarmung nur eine deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Zum Nachweis der Chromverarmung wird das Verfahren der elektrochemisch potentiodynamischen Reaktivierung (EPR) eingesetzt, welches bereits für verschiedene nichtrostende Stähle erfolgreich angewendet wird [3, 7, 8, 11, 12, 14]. Eine angepasste Auswertung vom EPR-Verfahren ermöglicht bei MNS vergleichende Aussagen zum mittleren Chromgehalt des Mischkristalls und zum Grad der Chromverarmung [3, 14].

Bei Schneidwaren sind die Anlasstemperaturen und -dauern jedoch zu gering, um die mit dem EPR-Verfahren an Schneidwaren nachgewiesene Chromverarmung zu verursachen [14]. Deshalb wird nun der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit gezielt untersucht, da beim X46Cr13 bereits festgestellt wurde, dass eine langsame Abkühlung an Luft zu Chromverarmung führt [3]. Durch die vorgestellten Untersuchungen soll gezeigt werden, wie der Kohlenstoffgehalt die Anfälligkeit für Chromverarmung bei der Abkühlung beeinflusst und welche Auswirkung diese Chromverarmung auf die Lochkorrosionsbeständigkeit hat.

Dazu werden die Werkstoffe X20Cr13 (1.4021) und X46Cr13 (1.4034) bei 1050 °C austenitisiert und mit dem Stirnabschreckversuch, der Abkühlgeschwindigkeiten von >400 K/s bis 2,5 K/s gezielt einstellt, vergleichend untersucht. Auf Basis der verschiedenen Untersuchungen wird der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes hinsichtlich der Neigung zur Chromverarmung von MNS dargestellt und die Unterschiede zur Härte veranschaulicht.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Werkstoffe, thermodynamische Berechnungen und Stirnabschreckversuch

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in **Tab. 1** dargestellt. Beide Stähle entsprechen den Sollwerten nach [13].

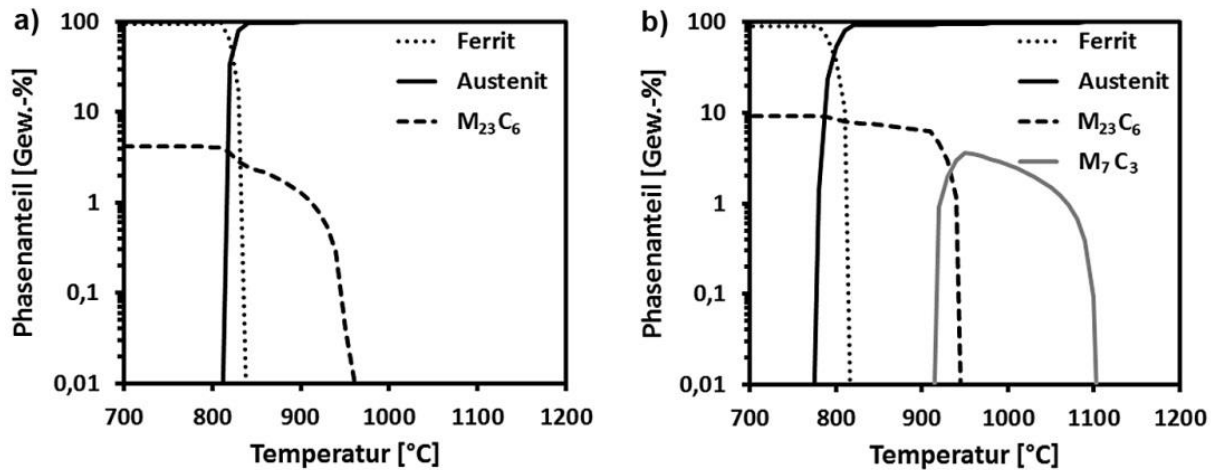
**Tab. 1:** Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe (Gew.-%)

Werkstoff	C	Cr	Mo	N	V	Ni	Mn	Si	Cu	P	S
<b>X20Cr13 (1.4021)</b>	0.23	13.3	0.02	0.01	0.02	0.10	0.33	0.29	0.02	0.015	< 0.001
<b>X46Cr13 (1.4034)</b>	0.42	13.9	0.03	0.01	0.10	0.31	0.53	0.40	0.15	0.017	< 0.001

Um den Einfluss vom Kohlenstoffgehalt auf die Veränderungen im Gefüge bei der Abkühlung MNS zu veranschaulichen, wurden zunächst thermodynamische Berechnungen auf Basis der chemischen Zusammensetzung (**Tab. 1**) mit der Software ThermoCalc durchgeführt. Damit wurde der thermodynamisch angestrebte Gleichgewichtszustand berechnet, um den Anteil an Chromkarbiden im Gefüge temperaturabhängig zu ermitteln, siehe **Abb. 1 a)** und **b)**.

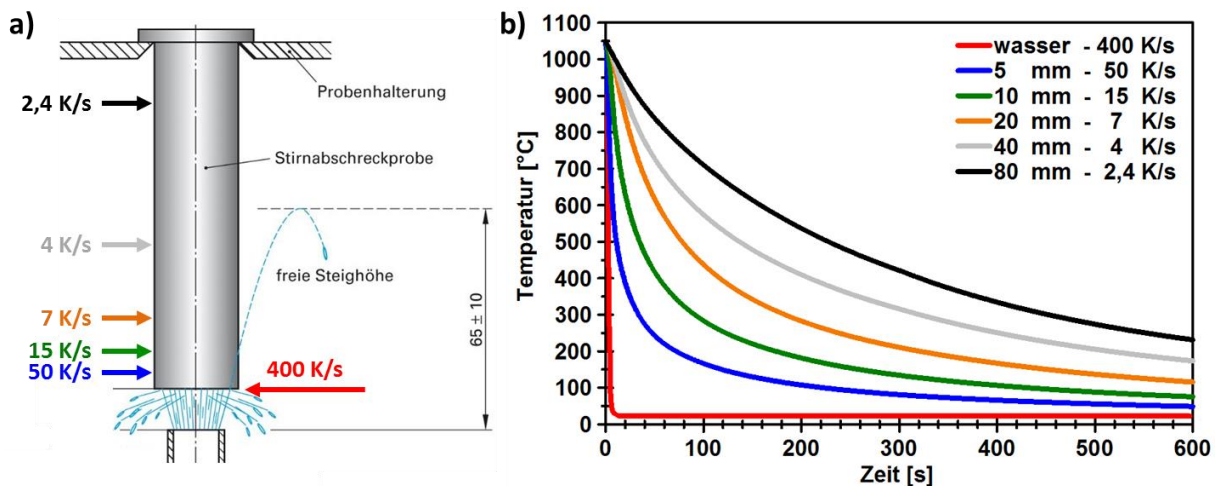
Beim Härten, was typischerweise bei 1050 °C erfolgt, werden nur beim X20Cr13 alle Karbide aufgelöst, während beim X46Cr13 noch ca. 2 Gew.% Karbide verbleiben, da der Anteil an Kohlenstoff, der bei 1050 °C nicht im Austenit gelöst werden kann, in chromreichen Karbiden

gebunden bleibt. Die Konzentration der Legierungselemente Cr und C ist damit von der Härtetemperatur abhängig und die Werkstoffzusammensetzung (**Tab. 1**) wird erst bei vollständiger Auflösung aller Karbide erreicht. Durch die unvollständige Auflösung der Karbide werden beim X46Cr13 lediglich 0,35 Gew.-% Kohlenstoff und 13,33 Gew.-% Chrom im austenitischen Mischkristall gelöst.



**Abb. 1:** Phasenanteile der Werkstoffe a) X20Cr13 und b) X46Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Variation der Abkühlgeschwindigkeit wurde die industriell übliche Härtetemperatur von 1050 °C ausgewählt. Die Austenitisierungsdauer wurde mit 30 Minuten so hoch gewählt, dass der thermodynamisch berechnete Gleichgewichtszustand auch sicher erreicht wird [14]. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit beim Abschrecken wurde mit dem Stirnabschreckversuch untersucht. In **Abb. 2** sind der schematische Versuchsaufbau (a) und die experimentell ermittelten T-t-Verläufe in Abhängigkeit vom Stirnabstand (b) dargestellt.



**Abb. 2:** a) Schematische Darstellung vom Stirnabschreckversuch mit den erreichbaren mittleren Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 1050 bis 500 °C und b) T-t-Verlauf beim Stirnabschreckversuch in Abhängigkeit von Stirnflächenabstand bzw. Abkühlgeschwindigkeit

Mit dem Stirnabschreckversuch wurden Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von > 100 K/s bis ca. 2,5 K/s erzeugt, um die Auswirkung einer langsamen Abkühlung an beiden Stählen vergleichend zu untersuchen. Dies erlaubt eine Abschätzung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit, welche die Korrosionsbeständigkeit noch nicht negativ beeinflusst, und charakterisiert damit die Neigung zur Chromverarmung. Die Stirnabschreckproben wurden

nach dem Abschrecken bei 200 °C für 2 h angelassen, um die verzögerte Bildung von Härterissen zu vermeiden [14].

### 2.3 Metallographie und Härteprüfung

In Abhängigkeit von der durchgeführten Wärmebehandlung wurde das Gefüge untersucht und die Härte ermittelt. Dazu wurden die Stirnabschreckproben der Länge nach mittig halbiert, geschliffen, poliert und in gealterter V2A-Beize (100 ml konzentrierte Salzsäure, 100 ml destilliertes Wasser, 10 ml HNO<sub>3</sub>) bei 60°C für 15 Sekunden geätzt. Die Abbildung vom Gefüge erfolgte in verschiedenen Abständen zur Stirnfläche im REM, um Menge und Verteilung der Ausscheidungsphasen sowie das Matrixgefüge zu visualisieren. Die Härte wurde ebenfalls in Abhängigkeit vom Stirnabstand nach Rockwell (HRC) ermittelt.

### 2.3 Elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung

Mit der elektrochemisch potentiodynamischen Reaktivierung (EPR) wurde das Passivierungs- und Reaktivierungsverhalten der verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten bzw. Stirnabstände der Stirnabschreckproben nach dem „double-loop“-Verfahren untersucht. Es wurde eine 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und eine klassische Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode (Probe), Ag/AgCl-Bezugselektrode (+197 mV<sub>NHE</sub>) und Platin-Gegenelektrode, verwendet.

Mit einem Potentiostaten der Firma Gamry wurde zunächst 2 mV/s von -500 mV<sub>Ag/AgCl</sub> bis 100 mV<sub>Ag/AgCl</sub> anodisch zu polarisiert, um eine Passivschicht auszubilden (**Passivierung**). Beim Erreichen von 100 mV<sub>Ag/AgCl</sub> wurde die Polarisationsrichtung umgekehrt und bis -500 mV<sub>Ag/AgCl</sub> in kathodischer Richtung zurück polarisiert, um die Auflösung von chromverarmten Bereichen zu induzieren (**Reaktivierung**). Die maximale Stromdichte bei der Passivierung (Passivierungsstromdichte) ist umgekehrt proportional zum Gehalt an passivitätsbestimmenden Legierungselementen (insbesondere Chrom) im Mischkristall. Die maximale Stromdichte bei der Reaktivierung (Reaktivierungsstromdichte) ist proportional zur lokalen Auflösung chromverarmter Bereiche und zeigt den Grad an Chromverarmung.

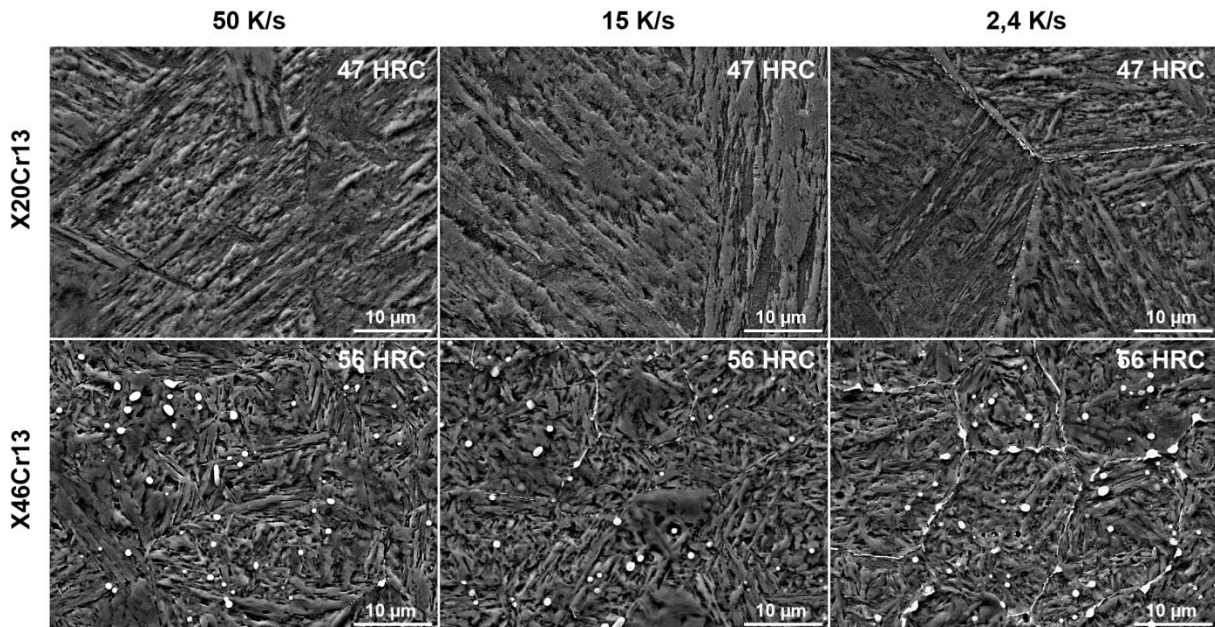
### 2.4 Bestimmung kritischer Lochkorrosionspotentiale

Die kritischen Lochkorrosionspotentiale wurden in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit durch potentiodynamische Polarisation bestimmt. Vor der Durchführung wurden die Stirnabschreckproben mit 180er SiC-Papier nass geschliffen und für eine Stunde bei 95 % relativer Luftfeuchte ausgelagert, um eine stabile Passivschichtausbildung zu ermöglichen. Zur Bestimmung der kritischen Lochkorrosionspotentiale wurde eine neutrale Boratpufferlösung (pH 7,4) mit einem NaCl Gehalt von 0,1 M verwendet. Der Rand der Messfläche wurde mit einem Abdecklack versehen, um Spaltkorrosion zu unterbinden. Die Untersuchungsfläche wurde mit 1 mV/s in anodische Richtung polarisiert und dabei kontinuierlich die Stromdichte gemessen. Anhand des schlagartigen Stromdichteanstieges beim Auftreten von Lochkorrosion wurde das kritische Lochkorrosionspotential beim Überschreiten einer Stromdichte von 100 μA/cm<sup>2</sup> bestimmt.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

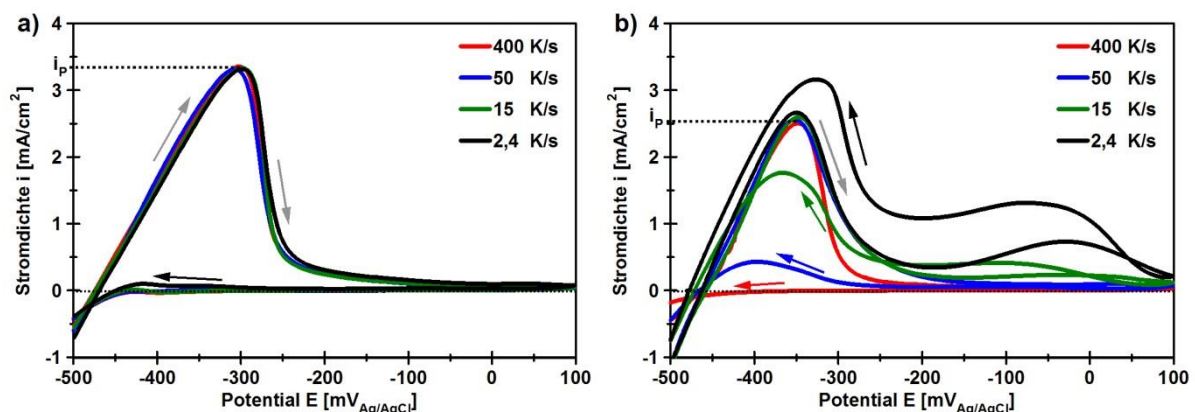
Zunächst wurde das Gefüge in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit untersucht, siehe **Abb. 3**. Beim Werkstoff X20Cr13 ist ein martensitisches einphasiges Gefüge vorhanden und erst bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 2,4 K/s sind feine Karbidausscheidungen an den Korngrenzen zu erkennen. Beim X46Cr13 sind noch kugelförmige Karbide in der martensitischen Matrix vorhanden. Eine Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit bewirkt

beim X46Cr13 schon ab 15 K/s visuell sichtbare Karbidausscheidungen an den Korngrenzen. Damit bewirkt der höhere Kohlenstoffgehalt vom X46Cr13, dass nach dem Austenitisieren noch Karbide vorhanden sind und sich Korngrenzkarbide bei langsamer Abkühlung früher als beim X20Cr13 ausscheiden. Die Härte ist beim X20Cr13 mit 47 HRC deutlich geringer als beim X46Cr13 mit 56 HRC. Die Abkühlgeschwindigkeit hat bei beiden Werkstoffen keinen Einfluss auf die Härte.



**Abb. 3:** Gefüge der Werkstoffe X20Cr13 und X46Cr13 nach Austenitisierung für 30 min bei 1050 °C in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit beim Stirnabschreckversuch

Die Bildung von Karbiden kann die Korrosionsbeständigkeit negativ beeinflussen, wenn Chrom lokal verarmt. Daher wurde das EPR-Verfahren genutzt, um Chromverarmung in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit nachzuweisen. In **Abb. 4** sind die Kurven vom **EPR-Verfahren** für die Werkstoffe X20Cr13 und X46Cr13 dargestellt.

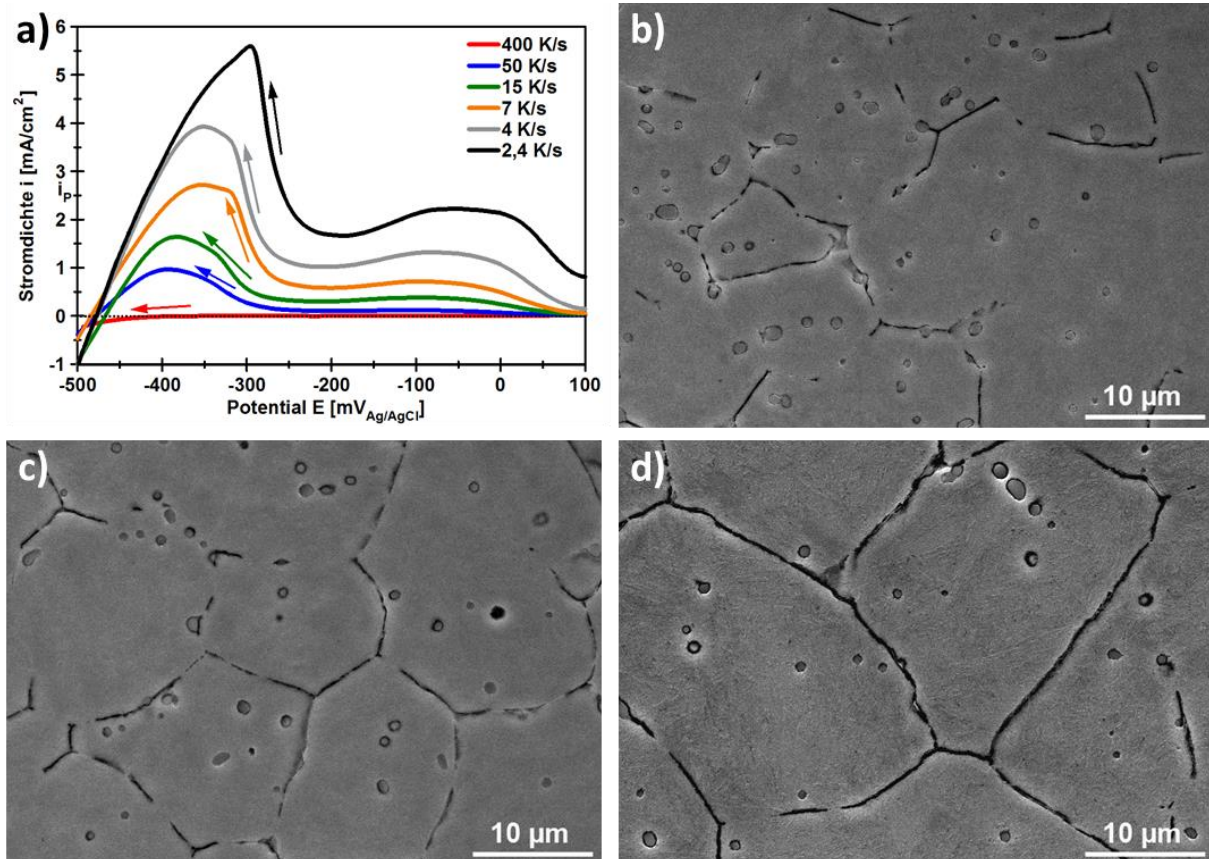


**Abb. 4:** Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ergebnisse des **EPR-Verfahrens** für die Werkstoffe a) X20Cr13 und b) X46Cr13

Um beim X46Cr13 festzustellen, ob die Chromverarmung von den Korngrenzkarbiden oder von den runden, beim Austenitisieren nicht aufgelösten Weichglühkarbiden stammt, wurde das EPR-Verfahren abgewandelt, um chromverarmte Bereiche im Gefüge zu visualisieren. Die Oberfläche der Stirnabschreckprobe vom X46Cr13 wurde dazu poliert und das EPR-Verfahren



nach dem „single-loop“ Prinzip durchgeführt. Dabei erfolgt die Passivierung nicht durch kontinuierliche Polarisation, sondern durch einen Potentialsprung auf +100 mV für fünf Minuten. Dieser bewirkt die Passivierung der polierten Oberflächen in den ersten Sekunden des Versuches, ohne dass die polierte Oberfläche signifikant beeinflusst wird. Bei der nachfolgenden kontinuierlichen Polarisation von +100 mV bis -500 mV mit 2 mV/s führt die Reaktivierung ausschließlich zur selektiven Auflösung chromverarmter Bereiche. Die Kurven der Reaktivierung und die dabei entstehende selektive Auflösung sind in **Abb. 5** dargestellt.



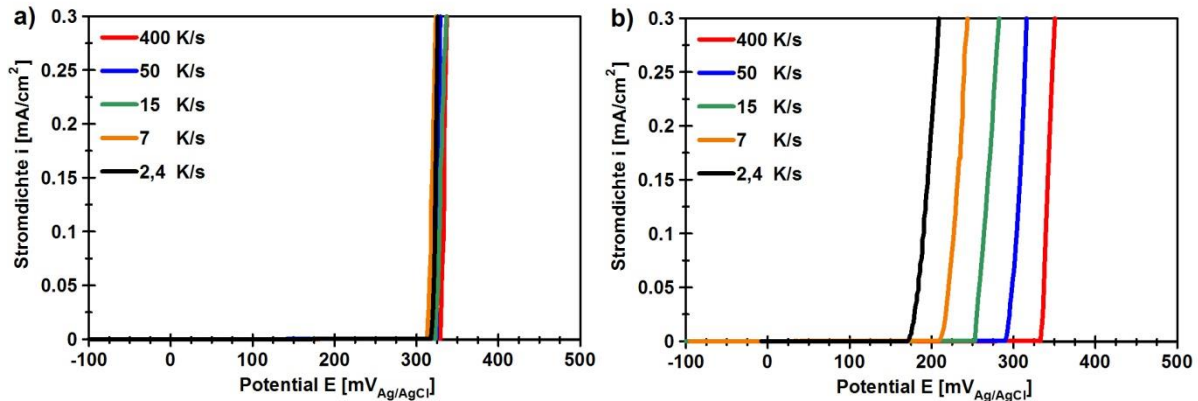
**Abb. 5:** Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf Reaktivierung nach dem SL-EPR-Verfahren und die dabei entstehende selektive Auflösung für b) 50 K/s, c) 15 K/s und d) 2,4 K/s

Bei der anodischen Polarisation fließt immer noch eine passivitätserhaltende Stromdichte, sodass bei 4 K/s und 2,4 K/s kein vollständig passiver Zustand durch den Potentialsprung erreicht wird. Auch bei dieser Art der Reaktivierung steigt die Stromdichte an, wenn die Abkühlgeschwindigkeit verringert wird. Gleichzeitig verstärkt sich der selektive Materialabtrag im Gefüge mit der Reaktivierungsstromdichte. Dabei tritt die selektive Auflösung sowohl an den beim Austenitisieren nicht aufgelösten Weichglühkarbiden als auch an den Korngrenzkarbiden auf. Somit leistet der erhöhte Kohlenstoffgehalt einen doppelten Beitrag zur Chromverarmung, wenn der Werkstoff X20Cr13 zum Vergleich herangezogen wird, der erst bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 2,4 K/s eine minimale selektive Auflösung an den Korngrenzkarbiden zeigt.

Abschließend wurde für die Werkstoffe X20Cr13 und X46Cr13 das **kritische Lochkorrosionspotential** in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit bestimmt, siehe **Abb. 6**.

Beim X20Cr13 zeigt die Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit keine Auswirkung auf die Stirnabschreckprobe und die kritischen Lochkorrosionspotentiale liegen im gleichen Bereich.

Beim X46Cr13 verursacht die verringerte Abkühlgeschwindigkeit eine signifikante Verringerung der kritischen Lochkorrosionspotentiale, was auf die erhöhte Anfälligkeit der chromverarmten Bereiche zurückzuführen ist. Eine Abkühlung an ruhender Luft, wie sie bei beiden Stählen in den Werkstoffdatenblättern empfohlen wird, ist aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit somit nur bei geringem Kohlenstoffgehalt möglich.



**Abb. 5:** Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das kritische Lochkorrosionspotential für die Werkstoffe a) X20Cr13 und b) X46Cr13

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Verteilung der Legierungselemente im Gefüge martensitischer nichtrostender Stähle wird durch die Austenitisierungstemperatur festgelegt, aber die Abkühlgeschwindigkeit beim Härten bestimmt, ob dieser korrosionsbeständige Zustand bis Raumtemperatur erhalten bleibt. Bei sehr hoher Abkühlgeschwindigkeit, wie sie beim Abschrecken in Wasser (400 K/s) erreicht wird, ist dies der Fall, da atomare Platzwechselfvorgänge kinetisch unterdrückt werden. Wird langsamer abgekühlt, so verändert sich die Verteilung der Legierungselemente im Gefüge durch Diffusions- und Phasenbildungsprozesse während der Abkühlung. Dabei streben alle Phasen den temperaturbedingten thermodynamischen Gleichgewichtszustand an. Das bedeutet, dass bei langsamer Abkühlung erneut Karbide im Gefüge der Werkstoffe X20Cr13 und X46Cr13 gebildet werden. Die Temperatur, ab der Karbide thermodynamisch gebildet werden können, ist beim X20Cr13 deutlich niedriger als beim X46Cr13. Letzterer ist schon bei einer Verringerung der Temperatur um wenige Grad bestrebt, Karbide zu bilden. Beim X20Cr13 ist ein Puffer von ca. 100 K zwischen Härtetemperatur (1050 °C) und Karbidbildungstemperatur (950 °C) vorhanden, in dem noch keine Karbide bei der Abkühlung gebildet werden. Das erklärt ebenfalls die geringere Neigung von X20Cr13, bei der Abkühlung Karbide zu bilden. Die Abkühlgeschwindigkeit, bei der Karbidbildung einsetzt, wird somit sehr stark vom Kohlenstoffgehalt und von der Austenitisierungstemperatur bestimmt.

Die bei langsamer Abkühlung an den Korngrenzen gebildeten Karbide verringern signifikant die Korrosionsbeständigkeit vom X46Cr13, da sie lokal Chrom binden und somit Chromverarmung verursachen. Die beim Austenitisieren nicht aufgelösten runden Karbide verursachen ebenfalls Chromverarmung und selektive Auflösung bei langsamer Abkühlung, was mit dem EPR-Verfahren nachgewiesen wurde. Somit verstärkt der höhere Kohlenstoffgehalt vom X46Cr13 die Neigung zur Chromverarmung in mehrfacher Weise. Einmal durch die Korngrenzkarbide und außerdem durch nicht aufgelöste Weichglühkarbide. Damit hat der Stahl X20Cr13 zwar eine deutlich geringere Härte, ist aber weniger anfällig für Chromverarmung bei langsamer Abkühlung. Die höhere Härte vom X46Cr13 wird zu Lasten der Korrosionsbeständigkeit erzielt und verursacht ein kleineres Prozessfenster bei der Abkühlgeschwindigkeit, wenn eine hohe Korrosionsbeständigkeit angestrebt wird.

## 5. Literatur

- [1] **Rosemann, P.; Müller, Th.; Babutzka, M.; Heyn, A.:** „Qualitätsbewertung von Schneidwaren durch Kurzzeit-Korrosionsprüfung“, HTM - Journal of Heat Treatment and Materials, 2013, S. 224-235
- [2] **Heyn, A.; Goebel, M.:** „Kurzzeit-Korrosionsprüfung von Schneidwaren auf Basis der Erfassung und Bewertung elektrochemischer Rauschsignale“, HTM - Journal of Heat Treatment and Materials, 2009, S. 171-175,
- [3] **P. Rosemann, N. Kauss, C. Müller, T. Halle:** „Influence of solution annealing temperature and cooling medium on microstructure, hardness and corrosion resistance of martensitic stainless steel X46Cr13“, Materials and Corrosion 66, 2015, S. 1068-1076
- [4] **Truman J. E.:** „Corrosion Resistance of 13% Chromium Steels as Influenced by Tempering Treatments“, Br. Corros. J. 11, 1976, S. 92–96.
- [5] **Hidalgo, P. J.:** „Pitting corrosion of martensitic cutlery steels“, Surface Technology 10, 1980, S. 193-208
- [6] **DIN EN ISO 8442-1:** „Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln“, Beuth Verlag GmbH, 1998
- [7] **Rosemann, P.; Müller, Th.; Babutzka, Th.; Heyn, A.:** „Influence of microstructure and surface treatment on the corrosion resistance of martensitic stainless steels 1.4116, 1.4034 and 1.4021“, Materials and Corrosion 58, 2015, S. 45-53
- [8] **Müller, T., Heyn, A., Babutzka, M., Rosemann, P.:** „Examination of the influence of heat treatment on the corrosion resistance of martensitic stainless steels“, Materials and Corrosion 58, 2015, S. 45-53
- [9] **Bäumel, A.; Carius, C.:** „Zusammenhang zwischen Anlassbehandlung und Korrosionsverhalten von härtbaren nichtrostenden Chromstählen“, Archiv für Eisenhüttenwesen 32, 1961, S. 237-249
- [10] **Bäumel, A.:** „Korrosionsverhalten nichtrostender Vergütungsstähle mit rund 13% Chrom“, Materials and Corrosion 18, 1967, S. 289-302
- [11] **Schilling, K.:** „Selektive Korrosion hochlegierter Stähle. Dissertation, Otto von Guericke Universität Magdeburg, 2005, ISBN 978-3-8322-4469-9
- [12] **Schultze, S.:** „Selektive Korrosion von Duplexstahl. Dissertation, Otto von Guericke Universität Magdeburg, 1999, ISBN 3-8265-6367-0
- [13] **DIN EN 10088-3:** „Nichtrostende Stähle - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung“, Beuth Verlag, 2014
- [14] **P. Rosemann, N. Kauss, C. Müller, T. Halle:** (2017). „Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit von Schneidwaren. HTM Journal of Heat Treatment and Materials: Vol. 72, No. 2, pp. 87-98.



# Sensibilisierungsverhalten vom stickstofflegierten, austenitischen, nichtrostenden Stahl 1.4456

C. Müller<sup>1</sup>, T. Halle<sup>1</sup>, P. Rosemann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,  
Institut für Werkstoff- und Fügechnik

<sup>2</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,  
Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

Austenitische nichtrostende Stähle kommen seit vielen Jahren in den verschiedensten industriellen Zweigen zum Einsatz (Pharma-, Medizin- und Lebensmittelindustrie, Bauwesen, Energie- und Antriebstechnik). Druckaufgestickte nichtrostende Austenite mit ca. 19 Gew.-% Mangan und 0,8 Gew.-% Stickstoff, sind als nickelfreie Variante seit einigen Jahren großtechnisch auf dem Markt verfügbar. In diesen Stählen wird die austenitische Matrix ohne die Legierungszugabe von Nickel sichergestellt, während gleichzeitig die korrosive Beständigkeit und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Wie bei allen nichtrostenden Stählen beeinflussen die chemische Zusammensetzung und die Wärmebehandlung entscheidend das Gefüge und die Eigenschaften. Durch Lösungsglühen, Abschrecken und gezieltes Kaltverfestigen können bei diesen Stählen hervorragende mechanische Kennwerte erreicht werden ( $R_m$  von 900 MPa bis 2.000 MPa,  $A_5 > 50 \%$ ,  $A_v > 350 \text{ J}$ ). In der Regel dient das Lösungsglühen der Beseitigung unerwünschter Ausscheidungsphasen ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  und Sigma-Phase) und der homogenen Verteilung der Legierungselemente im Austenit, was auch die Voraussetzung für eine hohe Korrosionsbeständigkeit darstellt. Wird die homogene Verteilung der Legierungselemente (Cr, Mo und N) durch suboptimale Wärmebehandlungs-, Verarbeitungs- oder Einsatzbedingungen beeinträchtigt, kann die korrosive Beständigkeit nicht auf Dauer gewährleistet werden. Daher ist die genaue Kenntnis vom Sensibilisierungsverhalten dieser hochstickstofflegierten Stähle unerlässlich.

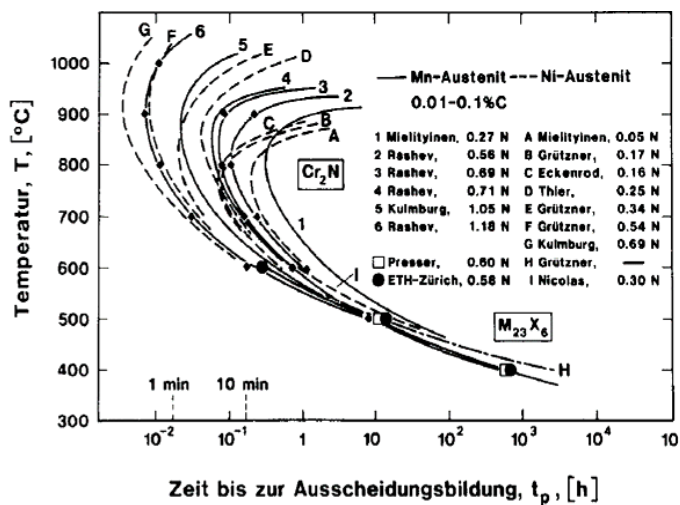
Am stickstofflegierten Werkstoff 1.4456 (X8CrMnMoN18-18-2) wird das Sensibilisierungsverhalten am lösungsgeglühten Zustand durch die gezielte Variation der Warmlagerungsparameter untersucht. Dabei wird im Temperaturbereich von 500 °C bis 900 °C die Glühdauer systematisch variiert, um zu ermitteln, wann Ausscheidungen im Gefüge auftreten und ob diese die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen. Die verschiedenen Sensibilisierungszustände werden mit dem EPR-Verfahren, der KorroPad-Prüfung und dem REM vergleichend untersucht. Zur besseren Interpretation der experimentellen Ergebnisse werden auch thermodynamische Berechnungen genutzt, welche die Existenzbereiche der verschiedenen Ausscheidungsphasen vorhersagen. Damit kann die Veränderung der Korrosionsbeständigkeit mit dem Auftreten der verschiedenen Phasen korreliert und die Anwendbarkeit der experimentellen Methoden für stickstofflegierte Stähle nachgewiesen werden.

## 1. Einleitung

Im Bereich der austenitischen nichtrostenden Stähle existiert, neben den weit verbreiteten Chrom-Nickel-Austeniten, das vielversprechende Legierungskonzept der Mangan-Austenite. Bei diesen wird Nickel durch Mangan und Stickstoff substituiert, um das austenitische Gefüge sicherzustellen und gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften zu verbessern [1]. Druckaufgestickte austenitische Stähle mit ca. 0,8 Gew.-% Stickstoff passen augenscheinlich in dieses Anforderungsprofil und bieten eine sehr gute Kombination aus Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und Zähigkeit [2-5]. Allgemein ist eine homogene

Verteilung der Legierungselemente (insbesondere Cr, Mo und N) in der austenitischen Matrix von entscheidender Bedeutung für eine stabile Passivschichtausbildung und damit die Korrosionsbeständigkeit dieser druckaufgestickten Austenite. Die Bildung von Ausscheidungen ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  und Sigma-Phase) durch eine gezielte Auslagerung bei erhöhten Temperaturen kann neben der Kaltverfestigung auch zur Optimierung der Festigkeit genutzt werden, während Verarbeitungsfehler eine starke Minderung der korrosiven Beständigkeit bewirken können [1, 6-8]. Chromkarbide und Chromnitride reduzieren bei ihrer Bildung lokal den Chromgehalt der umgebenden Matrix und begünstigen lokale Korrosionserscheinungen [6-10].

Trotz der bekannten Theorien zur Chromverarmung und Ausscheidungsbildung dieser Stähle wurden bisher keine systematischen Untersuchungen an unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit durchgeführt. Da gerade mit steigenden Stickstoffgehalten das Bestreben zur Bildung von Chromnitriden ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) wächst, siehe **Abb. 1**, ist eine solche Charakterisierung unerlässlich für den sicheren Einsatz dieser Stähle.



**Abb. 1:** Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (ZTU) für verschiedene stickstofflegierte, austenitische, nichtrostende Stähle [11]

Der Zusammenhang zwischen sensibilisierender Wärmebehandlung, der Phasenbildung im Gefüge und der korrosiven Beständigkeit wird am Beispiel vom 1.4456 (X8CrMnMoN18-18-2) untersucht, um den künftigen Einsatz in neuen technischen Bereichen zu ermöglichen und neue Impulse für deren Verarbeitung zu initiieren.

## 2. Material, Wärmebehandlung und Methoden

Für die Untersuchungen wurde der druckaufgestickte, austenitische, nichtrostende Stahl 1.4456 (X8CrMnMoN18-18-2) verwendet. Dieser wurde durch das Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelz-Verfahren (DESU) von der Energietechnik Essen GmbH hergestellt. Die chemische Zusammensetzung ist in **Tab. 1** dargestellt.

**Tab. 1:** Chemische Zusammensetzung vom Stahl 1.4456 (Gewichts-%)

	C	N	Mn	Cr	Mo	Ni	Si	V	P	S
1.4456	0,06	0,81	19,1	17,5	2,2	0,13	0,65	0,08	0,018	0,001

Auf Basis der chemischen Zusammensetzung vom Stahl 1.4456 (**Tab. 1**) wurden die im thermodynamischen Gleichgewicht auftretenden Phasen, unter Verwendung der kommerziellen Software *ThermoCalc* (Datenbank TCFE7), berechnet. Diese Berechnungen wurden genutzt, um die Lösungsglühtemperatur (1150 °C) zu ermitteln, bei der alle Ausscheidungsphasen aufgelöst sind, und um die Temperaturen für die Warmauslagerung auszuwählen. Die

Temperaturen  $< 800\text{ °C}$  dienen der Charakterisierung der Ausscheidungsdynamik bei der gleichzeitigen Bildung der drei Ausscheidungsphasen ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  und Sigma-Phase). Die Warmauslagerung bei  $900\text{ °C}$  bewirkt ausschließlich die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{N}$ , sodass der Einfluss von  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  und Sigma-Phase unterdrückt wird. In **Tab. 2** sind die erzeugten Warmauslagerungszustände des 1.4456 zusammengefasst.

**Tab. 2:** Warmauslagerungszustände vom 1.4456 nach Lösungsglühen bei  $1150\text{ °C}$  für 15 min

<b>500 °C</b>	<b>10 min</b>	<b>1 h</b>	<b>5 h</b>	<b>10 h</b>	<b>15 h</b>	<b>20 h</b>	<b>50 h</b>	<b>100 h</b>
<b>600 °C</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>30 min</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>	<b>4 h</b>	<b>8 h</b>	<b>16 h</b>
<b>700 °C</b>	<b>1 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>30 min</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>	<b>4 h</b>	<b>8 h</b>
<b>800 °C</b>	<b>1 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>20 min</b>	<b>40 min</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>	<b>4 h</b>
<b>900 °C</b>	<b>1 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>30 min</b>	<b>1 h</b>	<b>2 h</b>	<b>4 h</b>	<b>8 h</b>

Alle Proben wurden vor der Warmauslagerung bei  $1150\text{ °C}$  für 15 min lösungsgeglüht und in Wasser abgeschreckt, um die Auflösung aller im Ausgangsmaterial befindlichen Ausscheidungsphasen sowie die homogene Verteilung der Legierungselemente im Gefüge zu sichern. Zur Charakterisierung des Gefüges wurden Ätzungen nach Beraha II (35 s) durchgeführt und im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Damit wurde die Bildung von Ausscheidungen infolge der steigenden Warmauslagerungsdauer mikroskopisch nachgewiesen und in Bezug zu den Ergebnissen der Korrosionsuntersuchungen bewertet.

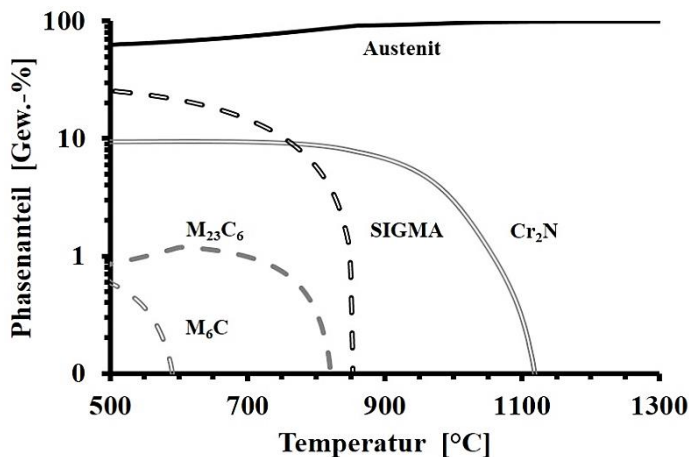
Die Lochkorrosionsanfälligkeit der verschiedenen Warmauslagerungszustände wurde anschließend mit der KorroPad-Prüfung charakterisiert [8, 12-13]. Die KorroPads bestehen aus einem Agar-Gel, in dem 0,1 M NaCl und der Eisen-Indikator Kaliumhexacyanoferrat (1 Gew.-%) enthalten sind. Es dient dem Nachweis und der Bewertung lochkorrosionsanfälliger Zustände bei nichtrostenden Stählen [13]. Die Proben wurden vor der Prüfung mit 180er SiC-Schleifpapier nass angeschliffen und anschließend für 24 h bei einer relativen Luftfeuchte von 95 % ausgelagert. Dies ermöglicht die Ausbildung einer stabilen Passivschicht und sichert die Vergleichbarkeit der einzelnen Warmauslagerungszustände. Für die anschließende Bewertung der blauen Anzeigen wurden die KorroPads eingescannt, digitalisiert und visuell bewertet. Es können drei typische Erscheinungsbilder bei der KorroPad-Prüfung unterschieden werden, die eine vergleichende Bewertung der Lochkorrosionsbeständigkeit ermöglichen:

- keine Anzeigen → stabile Passivschicht → keine Lochkorrosionsanfälligkeit
- kleine Anzeigen → metastabile Lochkeime → geringe Lochkorrosionsanfälligkeit
- große Anzeigen → stabile Lochkorrosion → starke Lochkorrosionsanfälligkeit

Das korrosive Sensibilisierungsverhalten wurde außerdem durch die elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung (EPR) untersucht, um Änderungen im Passivierungs- und Reaktivierungsverhalten zu detektieren [7-8]. Hierfür wurden die Proben mit 600er SiC-Schleifpapier nass angeschliffen, um einen aktiven Zustand zu erreichen. Mit einem Potentiostaten wurde, in einer 0,5 M Schwefelsäure mit 0,01 M Kaliumthiocyanat als Aktivator, umgehend von  $-550\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  bis  $100\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  anodisch polarisiert (2 mV/s), um den Stahl zu passivieren. Bei  $100\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  wurde anschließend die Polarisationsrichtung umgekehrt und zurück bis  $-550\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  polarisiert (2 mV/s), um sensibilisierte Gefügebereiche zu reaktivieren. Mit dem EPR-Verfahren können das Passivierungsverhalten, anhand der maximalen Passivierungsstromdichte, und die Passivschichtstabilität, anhand der maximalen Reaktivierungsstromdichte, charakterisiert werden. Diese Kennwerte geben Aufschluss über den mittleren Legierungsgehalt der Matrix und die Existenz von chromverarmten Bereichen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

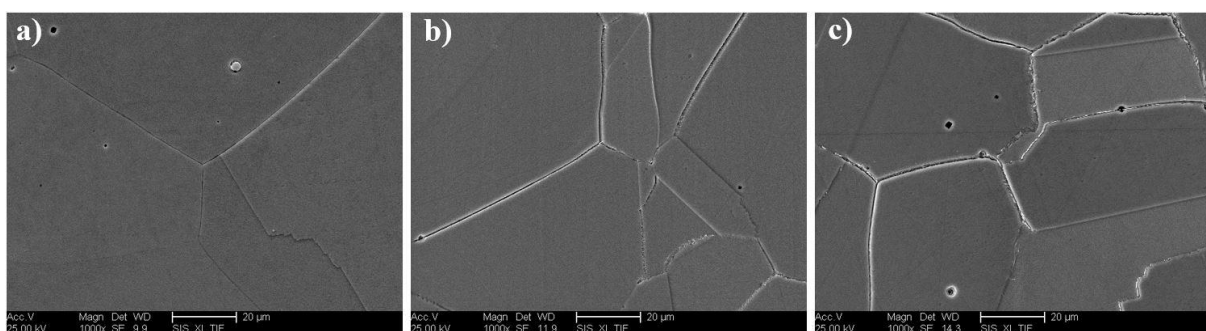
In **Abb. 2** sind die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen mit der Software *ThermoCalc* dargestellt. Die Berechnungen zeigen, dass durch das Lösungsglühen bei 1150 °C alle Phasen im Austenit aufgelöst werden und somit ein homogener Ausgangszustand nach Wasserabschrecken vorliegt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen dienen diese Berechnungen auch als Grundlage zur Erklärung von Veränderungen der Korrosionsbeständigkeit bei der Warmauslagerung.



**Abb. 2:** Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen mit *ThermoCalc* für den nichtrostenden Stahl 1.4456

Bei den Warmauslagerungstemperaturen < 800 °C werden alle wichtigen Ausscheidungsphasen ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  und Sigma-Phase) aus der Matrix ausgeschieden. Die Berechnungen zeigen außerdem, dass bei 900 °C nur Chromnitride aus der austenitischen Matrix gebildet werden. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse bei 700 °C und 900 °C ermöglicht daher, den Einfluss von  $\text{Cr}_2\text{N}$  auf die Korrosionsbeständigkeit zu bewerten.

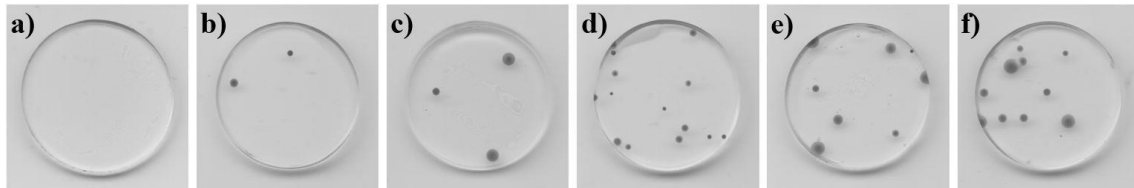
In **Abb. 3** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von drei ausgewählten Warmauslagerungszuständen bei 700 °C dargestellt. Mit zunehmender Warmauslagerungsdauer ist eine deutliche Belegung der Korngrenzen mit kleinen Ausscheidungen erkennbar. Nur nach 5 min bei 700 °C sind noch keine Ausscheidungen in der austenitischen Matrix vorhanden.



**Abb. 3:** Gefüge des 1.4456 in Abhängigkeit von der Warmauslagerungsdauer bei 700 °C: a) 5 min, b) 2 h und d) 8 h

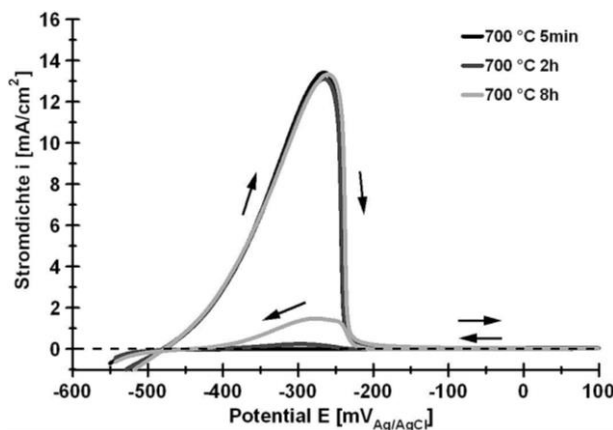
Auf Basis der thermodynamischen Berechnungen kann es sich bei den Ausscheidungen an den Korngrenzen um  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  oder die Sigma-Phase handeln. Für eine lokale chemische Analyse durch energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) oder eine Phasenanalyse mittels Röntgenbeugungsmessungen sind die Phasen bzw. die Phasenanteile aber zu klein. Eine genaue Identifikation wäre daher nur durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich. Ob

die Ausscheidungen an den Korngrenzen bereits einen schädlichen Einfluss auf die Lochkorrosionsbeständigkeit des 1.4456 haben, wurde anschließend mit der KorroPad-Prüfung untersucht. Die dazugehörigen Erscheinungsbilder nach der KorroPad-Prüfung sind in **Abb. 4** dargestellt.



**Abb. 4:** KorroPad-Prüfung des 1.4456 in Abhängigkeit von der Warmauslagerung bei 700 °C  
a) 5 min, b) 10 min, c) 30 min, d) 1 h, e) 2 h, f) 4 h

Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits sehr kurze Warmauslagerungsdauern von nur 10 min bei 700 °C eine Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion bewirken. Die Anzahl der stabilen Lochkorrosionsanzeigen steigt mit der Auslagerungsdauer tendenziell an. Die Lochkorrosionsanfälligkeit korreliert mit dem erstmaligen Auftreten von Ausscheidungen bei 10 min. Die weitere Abnahme der Lochkorrosionsbeständigkeit lässt sich durch die zunehmende Ausscheidung an den Korngrenzen erklären. Die Ergebnisse des EPR-Verfahrens werden in **Abb. 5** anhand ausgewählter Stromdichte-Potential-Kurven dargestellt.

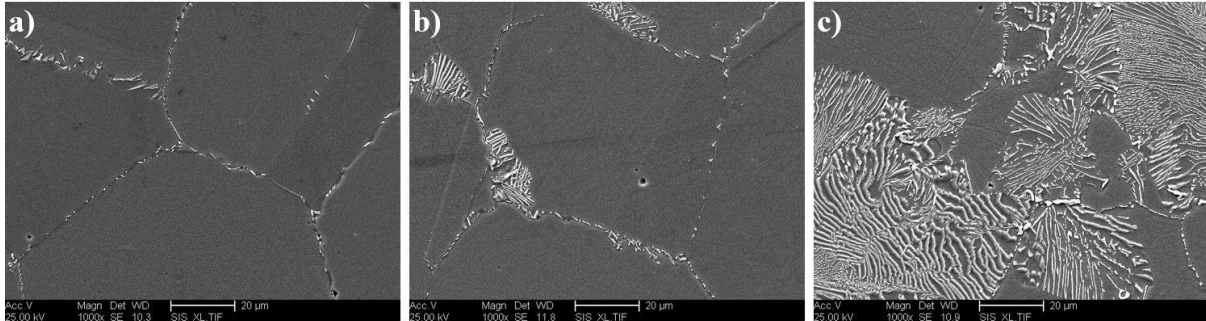


**Abb. 5:**  
EPR-Kurven des 1.4456 nach  
Lösungsglühen und Warmauslagerung  
bei 700 °C

Auf Basis der EPR-Kurven ist eine mit der Warmauslagerungsdauer bei 700 °C anwachsende Reaktivierung festzustellen. Dies belegt, dass die Ausscheidungen an den Korngrenzen zu Chromverarmung führen, was auch die abnehmende Lochkorrosionsbeständigkeit bei der KorroPad-Prüfung erklärt. Die Passivierungsstromdichte bleibt dabei konstant, da sich der mittlere Legierungsgehalt in der Matrix mit zunehmender Auslagerung kaum verändert. Die Fähigkeit zur Ausbildung der Passivschicht ist also nur lokal an den Korngrenzen beeinträchtigt. In Korrelation mit den Gefügeaufnahmen aus **Abb. 3** ist ein direkter Zusammenhang zwischen dem wachsenden Phasenanteil der Ausscheidungen und der zunehmenden Chromverarmung vorhanden. Bei zu langen Warmauslagerungsdauern ist dieser hochstickstofflegierte Stahl nicht in der Lage, eine ausreichend stabile Passivschicht zu bilden.

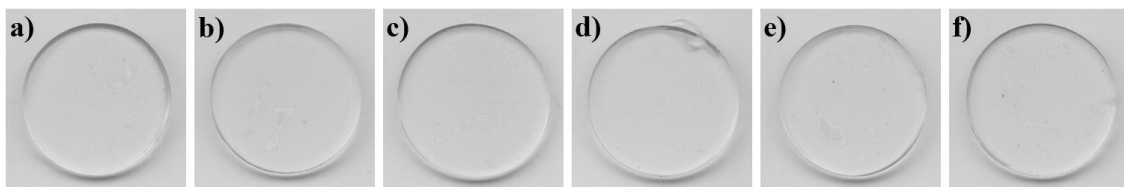
Der Vergleich der Ergebnisse bei 700 °C und 900 °C soll klären, ob Chromnitride ursächlich für die Minderung der korrosiven Beständigkeit sind, da bei 900 °C nur Chromnitride aber keine Chromkarbide und auch nicht die Sigma-Phase gebildet werden (vgl. **Abb. 2**). Im Folgenden werden die Ergebnisse der Warmauslagerung bei 900 °C, in der gleichen Weise wie bei 700 °C, vorgestellt.

In **Abb. 6** sind die Gefüge nach der Warmauslagerung bei 900 °C dargestellt. Nach 30 min Warmauslagerung können bereits deutlich Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen an den Korngrenzen beobachtet werden. Mit der Warmauslagerungsdauer steigt der Phasenanteil dieser lamellenförmig wachsenden Nitride sehr stark an. Im Vergleich zu der Auslagerung bei 700 °C zeigen sich hier massive Phasenfelder, die sich nicht mehr nur auf die Korngrenzen beschränken.



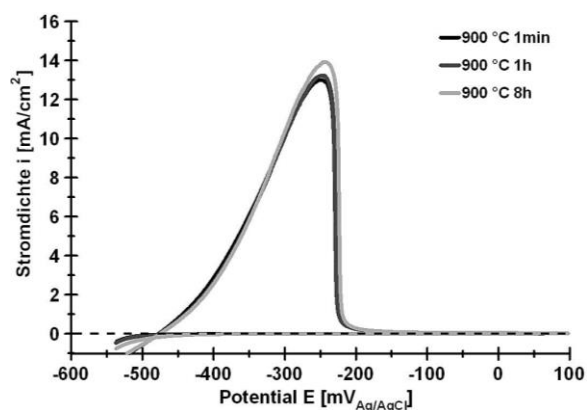
**Abb. 6:** Gefüge des 1.4456 in Abhängigkeit von der Warmauslagerungsdauer bei 900 °C: a) 30 min, b) 1 h und c) 8 h

Die Lochkorrosionsanfälligkeit wurde in Abhängigkeit von der Warmauslagerungsdauer bei 900 °C ebenfalls mit der KorroPad-Prüfung untersucht, siehe **Abb. 7**. Dabei ist zu erkennen, dass trotz der Bildung der Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen bei 900 °C keine signifikante Verringerung der Lochkorrosionsbeständigkeit festgestellt werden kann. Erst nach 2 h Auslagerungszeit entstehen vereinzelt metastabile Lochkeime, die zu kleinen Anzeigen führen. Die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion wurde folglich nur minimal beeinträchtigt, da die auftretenden Lochkeime repassivieren. Die starke Abnahme der Lochkorrosionsbeständigkeit bei 700 °C ist also nicht primär auf die Bildung von Cr<sub>2</sub>N zurückzuführen. Dies bedeutet aber nicht, dass die Chromnitride keinen schädigenden Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit besitzen.



**Abb. 7:** KorroPad-Prüfung am 1.4456 in Abhängigkeit von der Warmauslagerung bei 900 °C a) 5 min, b) 10 min, c) 30 min, d) 1 h, e) 2 h, f) 4 h

Mit dem EPR-Verfahren wurde ebenfalls keine Reaktivierung durch die Warmauslagerung bei 900 °C festgestellt, siehe **Abb. 8**. Trotz des hohen Gehalts an Chrom in den Nitriden und deren lamellarer Morphologie kommt es zu keiner nachweisbaren Chromverarmung.

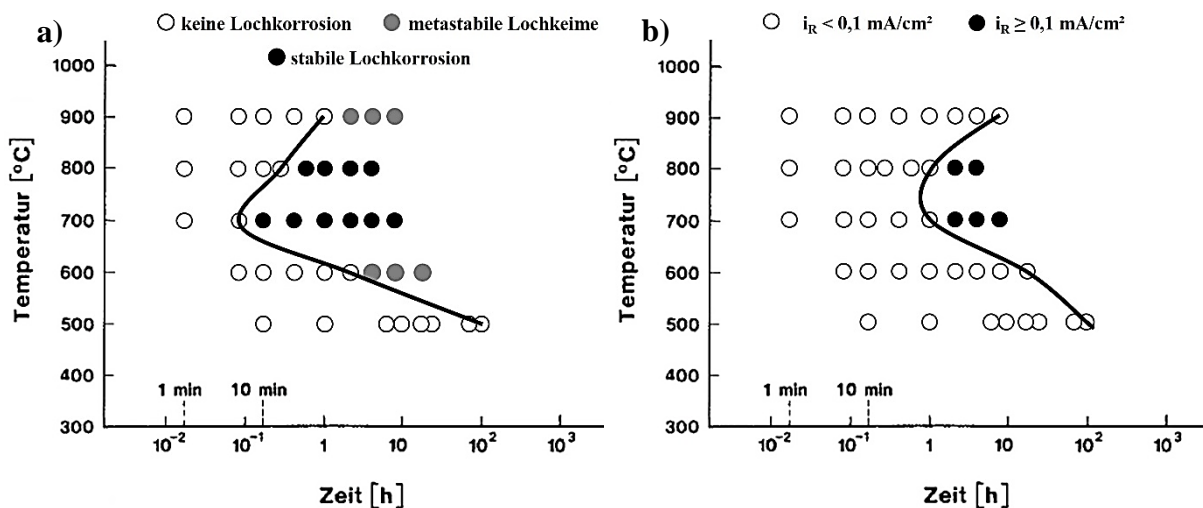


**Abb. 8:** EPR-Kurven des 1.4456 nach Lösungsglühen und Warmauslagerung bei 900 °C



Bei 8 h Warmauslagerungsdauer ist lediglich eine geringe Erhöhung der Passivierungsstromdichte zu erkennen, was mit dem Abbinden von Chrom in den Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen erklärt werden kann. So wird der Chromgehalt im Austenit durch die Bildung der Nitride global abgesenkt. Im Kontext der Verarbeitung dieser Stähle und der härtesteigernden Wirkung der Chromnitride bietet die Warmauslagerung bei 900 °C, mit Blick auf die Korrosionsbeständigkeit, ein interessantes Anwendungspotential.

Abschließend werden die Ergebnisse aller Warmauslagerungsversuche genutzt, um das Sensibilisierungsverhalten vom stickstofflegierten Stahl 1.4456 auf Basis der KorroPad-Prüfung und anhand des EPR-Verfahrens, zu präzisieren. Die Anfälligkeitsbereiche sind in **Abb. 9** gegenübergestellt. Auffallend ist, dass die Warmauslagerung bei 500 °C und 600 °C keine Lochkorrosionsanfälligkeit bewirkt. Dies lässt sich auf zu kurze Auslagerungszeiten bzw. zu geringe Diffusionsgeschwindigkeiten bei diesen niedrigen Temperaturen zurückführen. Als besonders anfällig erweisen sich die Warmauslagerungen bei 700 °C und 800 °C, wo bereits nach 10 min bzw. 40 min stabile Lochkorrosion einsetzt. Das EPR-Verfahren zeigt auch nur in diesem Temperaturbereich Chromverarmung. Die KorroPad-Prüfung ist daher deutlich sensibler beim Nachweis korrosionsanfälliger Zustände. Die Warmauslagerung bei 900 °C ist hingegen als unkritisch einzuschätzen, da selbst bei 8 h Warmauslagerung maximal metastabile Anzeigen auftreten.



**Abb. 9:** Sensibilisierungsbereiche vom Werkstoff 1.4456 (X8CrMnMoN18-18-2) auf Basis der Ergebnisse: a) der KorroPad-Prüfung und b) vom EPR-Verfahren

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde das Sensibilisierungsverhalten vom druckaufgestickten, austenitischen, nicht-rostenden Stahl 1.4456 (X8CrMnMoN18-18-2) in Abhängigkeit von den Warmauslagerungsparametern untersucht. Dabei konnte mit dem EPR-Verfahren (elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung) und der KorroPad-Prüfung der Effekt der Ausscheidungsbildung bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen nachgewiesen werden. Die KorroPad-Prüfung reagierte deutlich empfindlicher auf die ausscheidungsbedingte Sensibilisierung als das EPR-Verfahren, sodass auch bei kürzeren Warmauslagerungsdauern eine Korrosionsanfälligkeit nachweisbar war. Mit dem EPR-Verfahren konnte lediglich für fünf Zustände im Bereich von 700 °C und 800 °C eine signifikante Chromverarmung ( $i_R \geq 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ) nachgewiesen werden. Der Trend der KorroPad-Prüfung bestätigte sich auch beim EPR-Verfahren. Bei 500 °C und 600 °C trat im Untersuchungsbereich keine Sensibilisierung auf. Auch bei 900 °C konnte weder bei kurzer noch bei langer Glühdauer eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit

nachgewiesen werden. Das ist durchaus bemerkenswert, da bei 900 °C Chromnitride an den Korngrenzen und bei längerer Glühdauer auch im austenitischen Korn auftreten. Diese scheinen die Korrosionsbeständigkeit aber nicht zu beeinträchtigen. Das lässt die Vermutung zu, dass die Anfälligkeit bei 700 °C und 800 °C auch nicht auf Chromnitride zurückgeführt werden muss, sondern auf die Bildung von Chromkarbiden und der Sigma-Phase. Der entsprechende analytische Nachweis dieser Vermutung wird zukünftig noch erbracht. Warum die chromreichen Nitride (ca. 80 Gew.-% Chrom) keine Chromverarmung bewirken, soll ebenfalls noch geklärt werden. Eine Möglichkeit ist, dass die Diffusion von Chrom bei 900 °C schneller ist als der Verbrauch von Chrom durch die Bildung von Chromnitriden. Eine weitere Variante ist, dass Molybdän nicht in Chromnitride eingebaut wird. Somit kann Molybdän die lokale Chromverarmung soweit kompensieren, dass noch keine nachweisbare Korrosionsanfälligkeit auftritt. Der Vergleich mit einem molybdänfreien Werkstoff (1.3815) ermöglicht, diese Hypothese zukünftig zu überprüfen.

## 5. Literatur

- [1] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai: „Recent developments in stainless steels”, *Materials Science and Engineering R* 65, 2009, S. 39–104
- [2] Uggowitzer, P.J.; Magdowski, R.; Speidel, M.O.: „Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels”, *ISIJ International* 36, 1996, 7, S. 901-908
- [3] Uggowitzer, P.J.; Speidel, M.O.: „Ultrahigh-Strength Cr-Mn-N Steels”, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, 1991, Chiba, ISIJ
- [4] Simmons J.W.: „Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 207, Issue 2, 30, 1996, S. 159–169
- [5] Koch, S.; Büscher, R.; Tikhovski, I.; Brauer, H.; Runiewicz, A.; Dudzinski, W.; Fischer, A.: „Mechanical, Chemical and Tribological Properties of the Nickel-free High-Nitrogen Steel, X13CrMnMoN18-14-3 (1.4452)”, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 33, 2002, S. 705-715
- [6] Rechsteiner, A. A.: „Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle”, *Dissertation; Techn. Wiss. ETH Zürich*, Nr. 10647, 1994
- [7] Schilling, K.: „Selektive Korrosion hochlegierter Stähle” *Dissertation*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Shaker Verlag, Aachen, 2005
- [8] Rosemann, P.; Müller, C.; Kauss, N. Halle, T.: „Einfluss der Wärmebehandlung auf Mikrostruktur und Korrosionsverhalten kohlenstoffhaltiger nichtrostender Stähle”, *Tagungsband zum 17. Werkstofftechnischen Kolloquium in Chemnitz*, S. 103 - 112 TU Chemnitz, Eigenverlag, 2014
- [9] Tostmann, K.-H.: *Korrosion*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, ISBN 3527302034
- [10] Rosemann, P.; Kauss, N.; Müller, C.; Halle, T.: „Influence of solution annealing temperature and cooling medium on microstructure, hardness and corrosion resistance of martensitic stainless steel X46Cr13”, *Materials and Corrosion*, 66, 2015, S. 1068–1076
- [11] Harzenmoser, M.A.E.: „Massiv aufgestickte austenitisch-rostofffreie Stähle und Duplexstähle”, *Dissertation*, Techn. Wiss. ETH Zürich, Nr. 9086, 1990
- [12] Rosemann, P.; Müller, Th.; Babutzka, M.; Heyn, A.: „Qualitätsbewertung von Schneidwaren durch Kurzzeit-Korrosionsprüfung”, *HTM –journal of heat treatment and materials.* - München: Hanser, Bd. 68, 2013, 5, S. 224-235
- [13] Lehmann, J.; Burkert, A.; Steinhoff, U.-M.: Patent Nr. 10 2010 037 775, 2014

# Alterungsverhalten vom kupferaushärtenden martensitisch nichtrostenden Stahl 1.4542

**N. Kauss<sup>1</sup>, T. Halle<sup>1</sup>, P. Rosemann<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>2</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,

Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

Der nichtrostende, aushärtbare Stahl 1.4542 (X5CrNiCuNb16-4) wird aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und der hohen Korrosionsbeständigkeit in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt. Das Verhältnis zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit wird durch eine gezielte Wärmebehandlung eingestellt. Härte und Festigkeit werden durch die Bildung von fein verteilten Kupferausscheidungen bei der Warmauslagerung erreicht. Werden dabei auch Chromkarbide gebildet, reduziert sich gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit. Um den Einfluss der Warmauslagerung auf die Eigenschaften zu charakterisieren, wurden verschiedene Alterungszustände erzeugt und vergleichend untersucht. Dabei wurde außerdem der Einfluss einer starken Kaltumformung auf das Alterungsverhalten und die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Zur Charakterisierung der Veränderungen wurden die Gefüge im REM untersucht und der magnetisierbare Anteil sowie die Vickershärte ermittelt. Zum Nachweis korrosionsanfälliger Zustände wurde die elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung (EPR) genutzt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kaltverfestigung die Ausscheidungskinetik beschleunigt und die Korrosionsbeständigkeit durch die Warmauslagerung bei 600 °C deutlich reduziert wird.

## 1. Einleitung

Der Werkstoff X5CrNiCuNb16-4 (1.4542) ist ein nichtrostender, nickelmartensitischer, aushärtbarer Stahl, der im chemischen Anlagenbau, in der Medizintechnik und in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt wird. Dabei bestehen gleichzeitig hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften (Härte, Festigkeit, Duktilität und Zähigkeit) und die Korrosionsbeständigkeit. Die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle basiert auf dem Legierungselement Chrom. Ab ca. 12 Gew.-% Chrom bildet der Stahl unter atmosphärischen Bedingungen eine ca. 50 Atomschichten dicke, festhaftende Chromoxidschicht (Passivschicht). Diese ist halbleitend und hemmt den Übergang von Metallionen ins umgebende, korrosive Medium. Wird die Passivschicht, z. B. durch lokale Korrosion oder mechanische Einwirkung, beschädigt, so ist sie unter den Einsatzbedingungen normalerweise in der Lage, diese Defekte zu repassivieren. Die Stabilität der Passivschicht wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören Verteilung der Legierungselemente im Gefüge, Oberflächenrauheit und Bearbeitung [1] sowie die Passivierungsbedingungen [2]. Chrom sollte für eine optimale Passivschichtstabilität homogen im Mischkristall (lösungsgeglühter Zustand) verteilt sein [3, 4]. Um gleichzeitig die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit zu erfüllen, ist eine Wärmebehandlung notwendig [4]. Der aushärtbare Stahl 1.4542 erhält seine Härte und Festigkeit nicht durch die martensitische Umwandlung, sondern durch ein nachgelagertes Altern, wodurch die kupferreiche  $\epsilon$ -Phase ausgeschieden wird [5]. Die maximale Härte wird bei kurzen Alterungsdauern erreicht, wenn die Ausscheidungen fein dispers in der Matrix verteilt und noch kohärent vorliegen [5, 6]. Bei zu langen Alterungsdauern vergrößern die kupferreichen Ausscheidungen und es kommt zur Bildung von stabilem Austenit, was die Härte verringert [6]. Beim Alterungsprozess können durch den im Werkstoff enthaltenen Kohlenstoff

auch Chromkarbide an den Korngrenzen ausgeschieden werden. In deren Umgebung kommt es zu Chromverarmung und einer signifikanten Verringerung der Passivschichtstabilität [4, 7, 8]. Niob bindet Kohlenstoff in Niobkarbiden und soll damit der Sensibilisierung durch Chromkarbidausscheidung beim 1.4542 entgegenwirken. Die Bildung der kupferreichen Ausscheidungen und die Verteilung von Kupfer im Gefüge beeinflussen ebenfalls die Korrosionsbeständigkeit. Im Mischkristall gelöst senkt Kupfer die Wasserstoffüberspannung und erleichtert damit die Passivierung, da dies die kinetische Hemmung der kathodischen Reaktion reduziert [9].  $\epsilon$ -Ausscheidungen, welche aus bis zu 96 Gew.-% Kupfer bestehen, verringern aber die Passivschichtstabilität nichtrostender Stähle. Diese Schwachstellen bilden keine Passivschicht und sind somit Keimstellen für Lochkorrosion [10]. Der aushärtbare Stahl 1.4542 benötigt jedoch die  $\epsilon$ -Phase zur Erzielung der geforderten mechanischen Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich Korrosionsbeständigkeit und Härte durch den Alterungsprozess verändern, um Empfehlungen für die Wärmebehandlung zu geben. Zum Nachweis der Sensibilisierung wird das Verfahren der elektrochemisch potentiodynamischen Reaktivierung (EPR) verwendet. Dieses wurde bereits standardisiert bei den nichtrostenden Austeniten, Duplexstählen sowie in angepasster Form bei Martensiten erfolgreich angewendet [3, 4, 11, 12, 13]. Das EPR-Verfahren detektiert lokale Veränderungen vom Legierungsgehalt der Matrix und ermöglicht somit den Nachweis von Schwachstellen in der Passivschicht. Durch eine Kaltumformung, nach dem Lösungsglühen und vor dem Altern, kann eine beschleunigte Alterung erreicht werden. Die eingebrachten Versetzungen bewirken den Effekt der „Dislocation Pipe Diffusion“, welcher die Aktivierungsenergie für Diffusion stark reduziert und damit die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht [14]. Um den Einfluss der Warmauslagerung auf die Eigenschaften zu charakterisieren, werden ein verformungsfreier und ein um 50 % verformter lösungsgelöhter Zustand verwendet und bei 600 °C bis zu 8 h gealtert. Anhand der Ergebnisse soll der Einfluss der Kaltverfestigung in Kombination mit der Warmauslagerung dargestellt werden.

## 2. Experimentelles Vorgehen

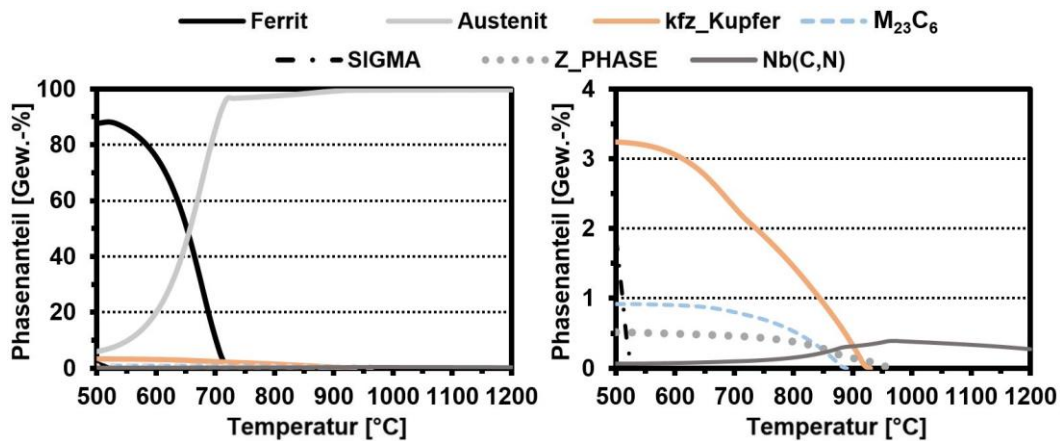
### 2.1. Material, Wärmebehandlung und Kaltumformung

Die chemische Zusammensetzung vom verwendeten Werkstoff X5CrNiCuNb16-4 (1.4542) ist in **Tab. 1** dargestellt. Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erreichen, wird eine Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglühen (Homogenisieren) und Altern (Festigkeitssteigerung) durchgeführt.

**Tab. 1:** Chemische Zusammensetzung (Gew.-%) vom X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)

Werkstoff	C	Cr	Ni	Cu	Nb	Mn	P	S
1.4542 (X5CrNiCuNb16-4)	0,05	15,2	5,15	3,41	0,30	0,61	0,02	0,001

Um die Gefügeveränderungen bei dieser Wärmebehandlung und den Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften zu verstehen, wurden thermodynamische Berechnungen auf Basis der chemischen Zusammensetzung (**Tab. 1**) mit der Software *ThermoCalc* durchgeführt. In **Abb. 1** sind die Anteile der im Werkstoff 1.4542 auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die kupferreiche  $\epsilon$ -Phase ist ab 920 °C aufgrund der erhöhten Löslichkeit für Kupfer im Austenit vollständig im Mischkristall gelöst. Die chromreichen Phasen (Sigma, Z-Phase und  $M_{23}C_6$ -Karbide) sind ab 950 °C ebenfalls aufgelöst, während der dabei freiwerdende Kohlenstoff aufgrund der hohen Affinität zu Niob in temperaturstabilen Karbiden vom Typ *MC* gebunden wird.



**Abb.1:** Phasenanteile im thermodynamischen Gleichgewicht vom Werkstoff 1.4542 von 500 bis 1200 °C im Bereich von a) 0 bis 100 Gew.-% und b) 0 bis 4 Gew.-%

Diese sind für die Korrosion unkritisch und verschieben die Bildung von Chromkarbiden zu späteren Glühdauern. Für die Untersuchung der Sensibilisierung beim Altern wird ein ausscheidungsfreier, homogener Ausgangszustand benötigt. Dieser wurde durch ein Lösungsglühen bei 1050 °C für 30 min mit anschließender Wasserabschreckung erreicht. Bis auf die Niobkarbide sollte damit eine homogene Matrix erreicht werden. Um den Effekt der „Pipe Diffusion“ vom Effekt einer reinen Kaltumformung unterscheiden zu können, wurden lösungsgeglühte Proben in mehreren Walzschritten auf bis zu 20 % ihrer Ausgangshöhe kaltgewalzt und ohne Alterung vergleichend untersucht.

Anschließend wurde der Einfluss der Alterung an einem verformungsfreien und einem auf 50 % Probenhöhe gewalzten lösungsgeglühten Zustand (Umformgrad  $\varphi_z = -0,7$ ), vergleichend untersucht. Die Alterung erfolgte bei 600 °C für Alterungsdauern von bis 0 h bis 8 h. Dabei scheiden sich kupfer- und kohlenstoffreiche Phasen aufgrund der geringen Löslichkeit von Cu und C im  $\alpha$ -Mischkristall aus und beeinflussen die Korrosionsbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften. In **Tab. 2** sind die verwendeten Alterungsparameter dargestellt.

**Tab. 2:** Alterungsparameter nach Lösungsglühen (1050 °C, 30 min, Wasser)

	Temperatur [C°]		Alterungsdauer [h]					
verformungsfrei	600	0	0,25	0,5	1	2	4	8
verformt	600	0	0,25	0,5	1	2	4	8

## 2.2. Metallographie, Härte und magnetisierbarer Anteil

Das Gefüge wurde in Abhängigkeit von der durchgeführten Wärmebehandlung vergleichend untersucht. Alle Zustände wurden geschliffen, poliert und in gealterter V2A-Beize (10 ml konzentrierte Salzsäure, 100 ml destilliertes Wasser, 10 ml Salpetersäure) bei 70 °C für 15 s geätzt. Anschließend wurde das Gefüge im Rasterelektronenmikroskop charakterisiert. Die Härte wurde nach Vickers (HV10) ermittelt. Außerdem wurde die Veränderung vom magnetisierbaren Anteil mit einem Feritscope bewertet. Dies war nur bis 37 % geeicht und konnte höhere Gehalte nicht quantitativ messen. Daher zeigen die Messwerte nur die Änderung vom magnetisierbaren Anteil und keine absoluten Werte.

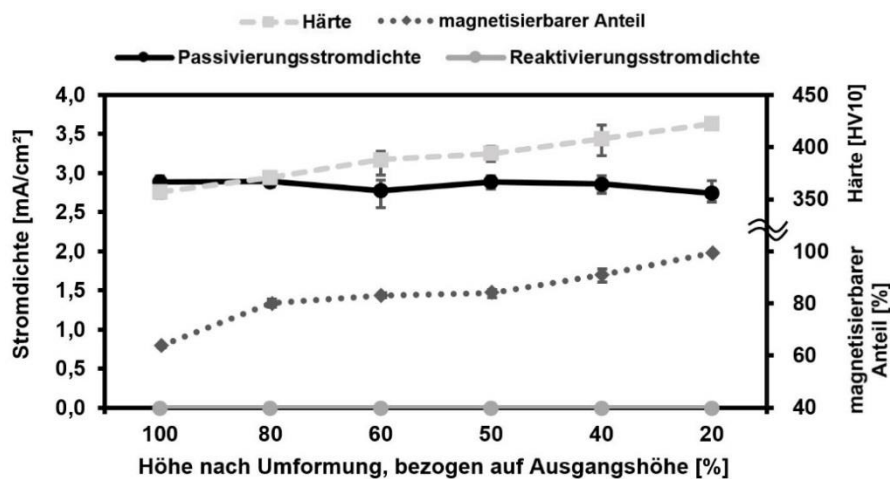
## 2.3. Elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung

Das EPR-Verfahren wird eingesetzt, um die Verringerung der Korrosionsbeständigkeit durch die Bildung von Ausscheidungen bei der Warmauslagerung zu detektieren. Dazu werden Passivierungsstromdichte ( $i_P$ ) und Reaktivierungsstromdichte ( $i_R$ ) in Abhängigkeit von der

Probenkonditionierung bestimmt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Ag/AgCl-Bezugselektrode ( $E_{\text{NHE}}=197 \text{ mV}$ ), Platin-Gegenelektrode und der Arbeitselektrode (Probe), verwendet. Das System wurde in einer 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit 0,001 M KSCN (Aktivator) von  $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  bis zum Umkehrpotential von  $+100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  mit  $2 \text{ mV/s}$  polarisiert. Bei der anodischen Polarisation wird die Passivschicht gebildet und die dafür notwendige Passivierungsstromdichte ( $i_p$ ) ermittelt. Diese ist indirekt proportional zu den im Mischkristall gelösten Legierungselementen Cr und Mo. Beim Erreichen von  $+100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  wird die Polarisationsrichtung umgekehrt und bis zum Startpotential von  $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  kathodisch zurück polarisiert. Dadurch wird die Passivschicht an Schwachstellen reaktiviert und eine zur lokalen Auflösung proportionale Reaktivierungsstromdichte ( $i_r$ ) ermittelt. Mit steigender Reaktivierungsstromdichte sinkt somit die Passivschichtstabilität.

### 3.2. Einfluss von Kaltumformung

Härte, magnetisierbarer Anteil, Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichte sind in **Abb. 2** in Abhängigkeit von der Verformung durch Kaltwalzen von 100 % bis 20 % der Ausgangshöhe dargestellt. Mit zunehmender Verformung wird die Versetzungsdichte erhöht und es tritt eine starke Streckung der Körner auf.



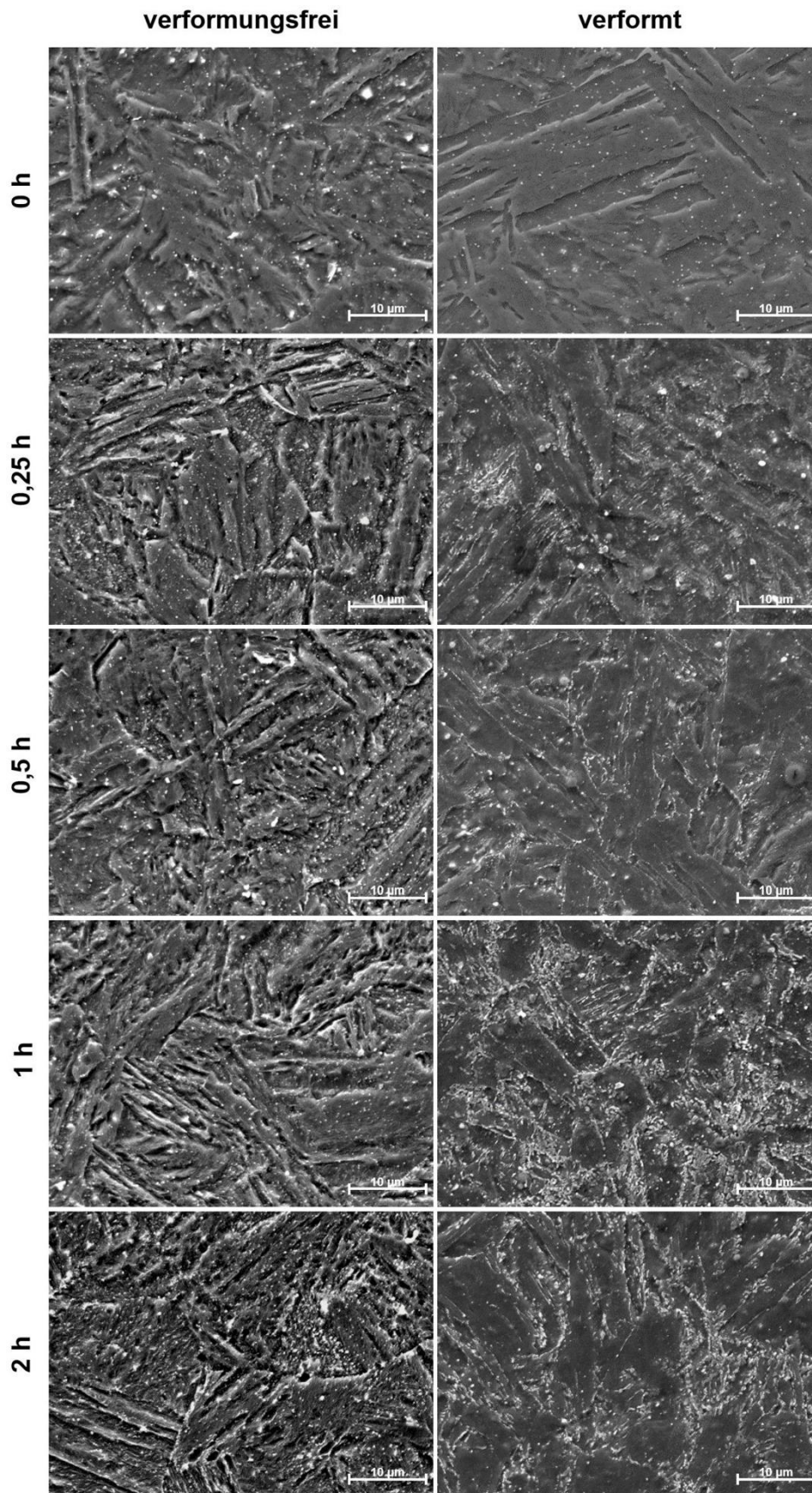
**Abb.2:** Härte, magnetisierbarer Anteil, Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichte in Abhängigkeit von der Umformung durch Kaltwalzen

Die Härte und der magnetisierbare Anteil nehmen mit steigender Umformung durch Walzen zu. Dies ist auf die verformungsinduzierte Umwandlung von Restaustenit in ferromagnetischen Verformungsmartensit zurückzuführen, während gleichzeitig auch die zunehmende Versetzungsdichte die Härte erhöht. Die eingebrachten Versetzungen verringern zudem die elektrische Leitfähigkeit, wodurch das wirbelstrombasierte Feritscope keinen quantifizierbaren Wert ermittelt, sondern nur die Veränderung vom magnetisierbaren Anteil anzeigt. Das Walzen hat dabei keinen Einfluss auf die mit dem EPR-Verfahren ermittelten Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichten.

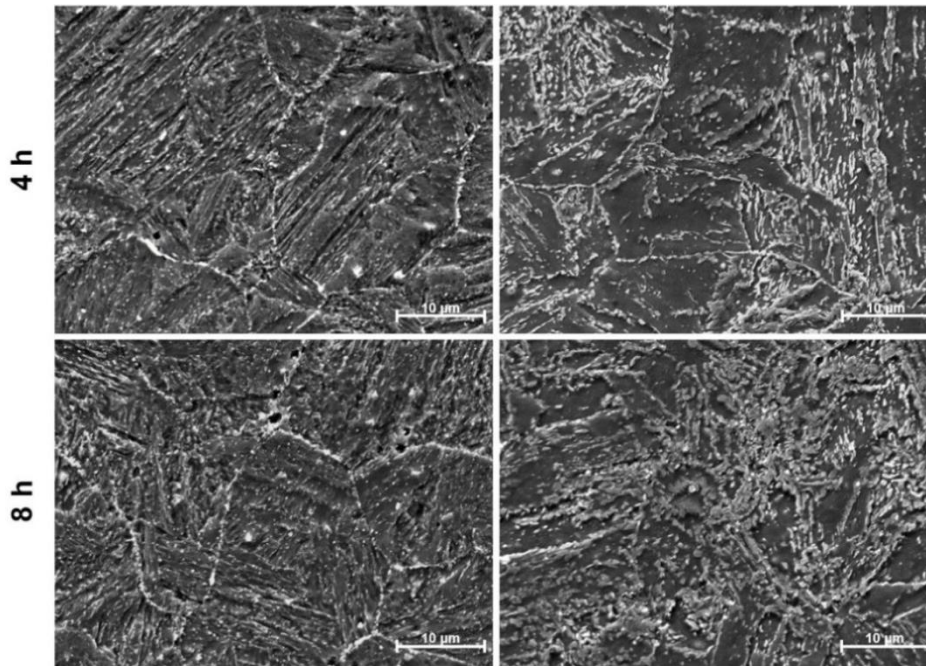
### 3.3. Einfluss von Alterungsdauer und Verformung

Zur Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens wurden lösungsgeglühte, verformungsfreie oder plastisch auf 50% der Ausgangshöhe verformte Proben bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zu 8 h gealtert. **Abb. 3** und **Abb. 4** zeigen das Gefüge der verformungsfreien und verformten Zustände in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alle Zustände zeigen eine nickelmartensitische Matrix mit fein verteilten Niobkarbiden. Durch das Altern werden Ausscheidungen gebildet, deren Phasenanteil mit zunehmender Alterungsdauer ansteigt.





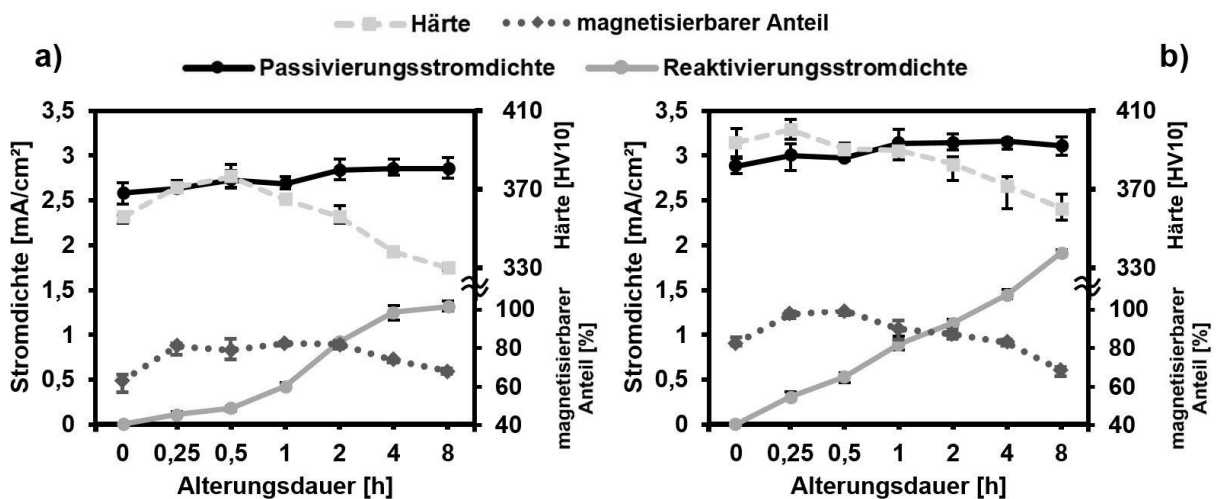
**Abb. 3:** Gefüge vom 1.4542 nach Lösungsglühen (1050 °C, 30 min, wasserabgeschreckt) und Altern bei 600 °C für 0-2 h für verformungsfreie und 50 % verformte Proben



**Abb. 4:** Gefüge vom 1.4542 nach Lösungsglühen (1050 °C, 30 min, wasserabgeschreckt) und Altern bei 600 °C für 4 h und 8 h für verformungsfreie und 50 % verformte Proben

Die auf 50 % gewalzten Proben (verformt) zeigen bei gleicher Alterungsdauer einen höheren Anteil von Ausscheidungen im Gefüge, was auf die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch den Effekt der „Dislocation Pipe Diffusion“ zurückgeführt werden kann. So ist bei den gewalzten Proben ab einer Alterungsdauer von 1 h eine dichte Belegung der Korngrenzen zu erkennen, während dies verformungsfrei erst ab einer Alterungsdauer von 2 h auftritt. Ein weiterer Effekt der Verformung ist, dass die Ausscheidungen ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , Z-Phase und NbC) ab einer Alterungsdauer von 4 h auch im Korn gebildet werden.

In **Abb. 5** sind Härte, magnetisierbarer Anteil, Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichte in Abhängigkeit von der Alterungsdauer für die verformungsfreien (**Abb. 5 a**) und die gewalzten Proben (**Abb. 5 b**) dargestellt.



**Abb. 5:** Einfluss der Alterungsdauer bei 600 °C auf Härte, magnetisierbaren Anteil, Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichte a) verformungsfrei b) auf 50 % verformt



Der magnetisierbare Anteil ist bei den gewalzten Proben durch die verformungsinduzierte Umwandlung von Restaustenit in Martensit höher als bei den nicht gewalzten Proben. Durch den Alterungsprozess erhöht sich der magnetisierbare Anteil und die Maxima werden verformungsfrei bei 1 h und gewalzt bei 0,5 h Alterung erreicht.

Die gewalzten Proben zeigen generell eine höhere Härte, weil die Kaltumformung das Gefüge verfestigt und die Bildung von Verformungsmartensit bewirkt. Das alterungsbedingte Härtemaximum wird im verformungsfreien Zustand (**Abb. 5 a**) bei einer Alterungsdauer von 0,5 h und beim gewalzten Zustand (**Abb. 5 b**) schon bei 0,25 h erreicht. Die früheren Maxima von Härte und magnetisierbarem Anteil sind auf die erhöhte Ausscheidungsgeschwindigkeit der härtesteigernden  $\varepsilon$ -Phase zurückzuführen. Nach Erreichen der Härtemaxima sinken beide Werte mit der Alterungsdauer, wobei der Abfall der verformten Proben stärker ist, was vermutlich aus dem Abbau der Versetzungsdichte resultiert. Das Absinken der Härte wird außerdem durch die Vergrößerung der nun inkohärent vorliegenden  $\varepsilon$ -Phase und die Rückumwandlung von Martensit zu Austenit verstärkt.

Die Passivierungsstromdichte ( $i_p$ ) ist nahezu konstant, sodass keine globale Reduzierung vom Legierungsgehalt der Matrix auftritt. Die Reaktivierungsstromdichte ( $i_R$ ) steigt mit der Alterungsdauer linear an, was zeigt, dass eine lokale Sensibilisierung im Gefüge entsteht, welche die Passivschichtstabilität reduziert. Das Walzen der lösungsgeglühten Proben bewirkt einen schnelleren Anstieg der Reaktivierungsstromdichte, was ebenfalls durch den Effekt der „*Dislocation Pipe Diffusion*“ erklärt werden kann. Welche Ausscheidungen ( $\varepsilon$ -Phase,  $M_{23}C_6$ , Z-Phase) die Reaktivierung bewirken, kann nicht eindeutig festgestellt werden, da sich alle drei Phasen bei 600 °C im Gefüge bilden können. Dies kann durch weitere Untersuchungen der Lokalisierung der selektiven Auflösung bei der Reaktivierung zukünftig geklärt werden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Verformung und Alterung beeinflussen signifikant die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit vom nichtrostenden, nickelmartensitischen, kupferaushärtenden Stahl 1.4542 (X5CrNiCuNb16-4). Das Härtemaximum wird erreicht, wenn die kupferreichen  $\varepsilon$ -Ausscheidungen dispers verteilt und kohärent zur Matrix vorliegen. Die optimale Korrosionsbeständigkeit wird hingegen erreicht, wenn alle Ausscheidungen ( $M_{23}C_6$ ,  $\varepsilon$ -, und Z-Phase) durch das Lösungsglühen aufgelöst sind und die Legierungselemente homogen in der Matrix verteilt vorliegen. Die Alterung bei 600 °C bewirkt aber die Bildung sensibilisierender Ausscheidungen, was mit dem EPR-Verfahren anhand von steigenden Reaktivierungsstromdichten nachgewiesen wurde. Es wurde außerdem gezeigt, dass eine Kaltumformung vor dem Altern zu höheren Härtewerten und dem früheren Erreichen vom Härtemaximum führt, was auf dem Effekt der „*Dislocation Pipe Diffusion*“ beruht.

Die Korrosionsbeständigkeit vom lösungsgeglühten Zustand wird durch die alleinige Kaltverfestigung aber nicht beeinflusst. Nur die Härte und der magnetisierbare Anteil steigen mit dem Umformgrad stark an, da Restaustenit in Martensit umgewandelt und die Versetzungsdichte erhöht wird. Ob die Sensibilisierung beim Altern vom 1.4542 von  $M_{23}C_6$ -Karbiden, der  $\varepsilon$ - oder der Z-Phase verursacht wird, kann nicht eindeutig geschlussfolgert werden. Da es selbst bei sehr kurzen Alterungszeiten von nur 15 min bei 600 °C zu einer Sensibilisierung kommt und Kohlenstoff nach dem Lösungsglühen durch Niob abgebunden ist, erscheint es wahrscheinlich, dass die Ausscheidung der  $\varepsilon$ -Phase ursächlich ist, da die  $M_{23}C_6$ -Karbide und die Z-Phase erst bei längerer Glühdauer gebildet werden.

## 5. Literatur

- [1] **Burkert, A.; Schilling, K.; Heyn, A.:** „Einfluss der Schleifbehandlung auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen“, *Materials and Corrosion* 55, 2004, S. 787-793
- [2] **Bierwirth, M.; Goellner, J.; Heyn, A.; Winkelmann, M.:** „The factor time at the formation and development of the passive layer in the atmosphere“, *Materials and Corrosion* 58, 2007, S. 946-952
- [3] **Rosemann, P.; Kauss, N.; Müller, C.; Halle, T.:** „Influence of solution annealing temperature and cooling medium on microstructure, hardness and corrosion resistance of martensitic stainless steel X46Cr13“, *Materials and Corrosion* 66, 2015, S. 1068-1076
- [4] **Rosemann, P.; Müller, C.; Kauss, N.; Halle, T.:** „Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit von Schneidwaren“, *Journal of Heat Treatment and Materials* 2, 2017, S. 87-98
- [5] **Hsiao C. N.; Chiou C. S.; Yang J.R.:** „Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel“ *Materials Chemistry and Physics* 74, 2002, S. 134–142
- [6] **Ziewiec A.; Zielinska-Lipiec A.; Tasak E.:** „Microstructure of Welded Joints of X5CrNiCuNb16-4 (17-4 PH) Martensitic Stainless Steel after Heat Treatment“, *Archives of Metallurgy and Materials* 59, 2014, S. 965-970
- [7] **Bäumel, A.; Carius, C.:** „Zusammenhang zwischen Anlaßbehandlung und Korrosionsverhalten von härtbaren nichtrostenden Chromstählen“, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 32, 1961, S. 237-249
- [8] **Bäumel, A.:** „Korrosionsverhalten nichtrostender Vergütungsstähle mit rund 13 % Chrom“, *Werkstoffe und Korrosion* 18, 1967, S. 289-302
- [9] **L. Colombier, L. Hochmann:** „Stale odporne na korozje i stale zaroodporne“, *Wyd. Slask Katowice*, 1964
- [10] **Banas J.; Mazurkiewicz A.:** „The effect of copper on passivity and corrosion behavior of ferritic and ferritic–austenitic stainless steels“, *Materials Science and Engineering A277*, 2000, S. 183–191
- [11] **Schilling, K.:** „Selektive Korrosion hochlegierter Stähle“ *Dissertation*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Maschinenbau, Shaker Verlag, Aachen, 2005
- [12] **Rosemann, P.; Müller, Th.; Babutzka, M.; Heyn, A.:** „Influence of microstructure and surface treatment on the corrosion of martensitic stainless steel 1.4116, 1.4034 and 1.4021“, *Materials and Corrosion* 66, 2015, S. 1068-1076
- [13] **Schultze S.:** „Selektive Korrosion von Duplexstahl“, *Dissertation*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Maschinenbau, Shaker Verlag, Aachen, 1999
- [14] **Love, G.R.:** „Dislocation pipe diffusion“, *Acta Metallurgica* 12, 1964, S. 731

# Verbesserung der Eigenschaften vom martensitischen, nichtrostenden Stahl X46Cr13 durch Q&P-Wärmebehandlung

S. Dieck<sup>1</sup>, M. Ecke<sup>1</sup>, P. Rosemann<sup>1,2</sup>, T. Halle<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Institut für Werkstoff- und Füge­technik

<sup>2</sup>BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,  
Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

Das innovative Wärmebehandlungskonzept des „Quenching and Partitioning“ (Q&P) ermöglicht die Herstellung hochfester, martensitischer Stähle mit hoher Verformbarkeit und Duktilität. Dabei wird Restaustenit im Prozessabschnitt des Partitionierens durch Kohlenstoffdiffusion stabilisiert. Dies ermöglicht die dehnungsinduzierte Phasenumwandlung von Austenit in Martensit und erhöht die Verformbarkeit, ohne dabei die Festigkeit zu reduzieren. Bisher wenig erforscht ist die Anwendung des Q&P-Prozesses bei korrosionsbeständigen Stählen. Die vorliegende Arbeit ergänzt erste Untersuchungen von YUANG und RAABE um wichtige werkstofftechnische Kennwerte sowie um die erreichbare Korrosionsbeständigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zur standardmäßig angewandten Wärmebehandlung die mechanischen und korrosiven Eigenschaften enorm durch den Q&P-Prozess gesteigert werden.

## 1. Einleitung

Die Einsatzfähigkeit von Produkten ist im Wesentlichen von den Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängig. Wann immer eine Weiterentwicklung von technischen Anwendungen die Einsatzgrenzen der verwendeten Werkstoffe übersteigt, ist ein alternatives Materialkonzept erforderlich. So bedingt die Effizienzsteigerung von Flugzeugtriebwerken durch die Erhöhung der Verbrennungstemperatur eine Substitution der bisher als Turbinenwerkstoff verwendeten Nickelbasislegierungen [1]. Jedoch sind Neuentwicklungen nicht immer notwendig. Oft genügt die gezielte Optimierung der Eigenschaften bestehender Werkstoffkonzepte, was über eine Anpassung der Herstellparameter und der Wärmebehandlung gewährleistet werden kann.

Das sogenannte „Quenching and Partitioning“ (Q&P) ist ein neuartiges Wärmebehandlungskonzept für hochfeste Stähle mit erhöhter Verformbarkeit [2, 3]. Hierbei handelt es sich um ein zweistufiges Wärmebehandlungsverfahren (siehe Abbildung 1), in dessen ersten Schritt der Werkstoff austenitisiert wird, um die Legierungselemente homogen zu verteilen. Das folgende Abschrecken erfolgt auf eine Temperatur zwischen Martensitstart- ( $M_s$ ) und –finish-temperatur ( $M_f$ ), so dass ein gezielter Anteil an Restaustenit (RA) im martensitischen Gefüge verbleibt. Durch das nachfolgende Partitionieren bei niedrigen Anlasstemperaturen erfolgt, aufgrund der höheren Kohlenstofflöslichkeit vom kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter, eine thermisch aktivierte Kohlenstoffdiffusion vom Martensit in den RA [4, 5]. Diese Kohlenstoffanreicherung bewirkt die Verringerung der  $M_s$ -Temperatur und stabilisiert den RA bei der Abkühlung auf Raumtemperatur [6]. Eine Besonderheit dieses stabilisierten RA ist die Eigenschaft, unter Belastung dehnungsinduziert in Martensit umzuwandeln. Der als TRIP (engl.: transformation induced plasticity) bezeichnete Effekt steigert zugleich die Festigkeit und Verformungsfähigkeit des Werkstoffs [7, 8]. Während sich bisherige Untersuchungen zum Q&P-Prozess zumeist auf niedriglegierte Stähle beschränkten, gibt es aktuelle Untersuchungen zu korrosionsbeständigen, martensitischen Stählen, wobei insbesondere der X46Cr13 im Fokus steht. Eine Q&P-Wärmebehandlung bietet mehrere Vorteile bei diesem Werkstoff. Zum einen

vereinfacht sich der Wärmebehandlungsprozess, da  $M_f$  unterhalb der Raumtemperatur (RT) liegt [9].

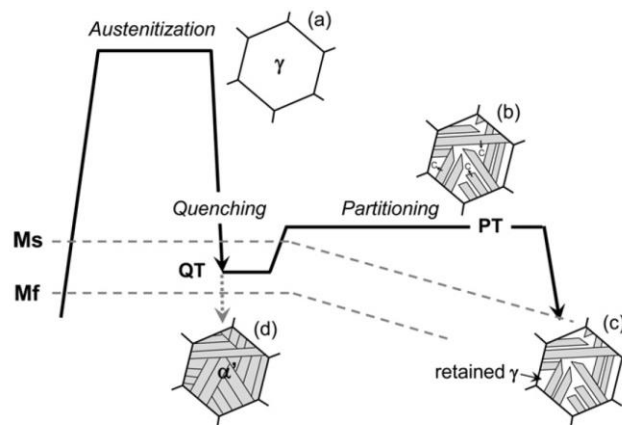


Abbildung 1: T-t-Verlauf und Gefügeveränderung bei der Q&P-Wärmebehandlung [10]

Damit entfällt ein unterbrochenes Abschrecken im ersten Teil des Q&P-Prozesses, wie es für niedriglegierte Stähle notwendig ist. Spezielle Anlagen, wie Warmbadöfen, sind daher nicht notwendig. Zum anderen können bei optimalen Wärmebehandlungsparametern sehr hohe Festigkeiten (~1800 MPa) bei guter Bruchdehnung (20 %) erzielt werden [11]. Dies wird, neben dem bereits beschriebenen TRIP-Effekt, auch dadurch erklärt, dass beim Partitionieren eine Kohlenstoffanreicherung an den Groß- und Kleinwinkelkorngrenzen vom Martensit auftritt. Diese ermöglicht lokal die Rückumwandlung von Martensit in sogenannten „revertierten“ Austenit (revA) [11], siehe Abbildung 2. Durch den hohen Chromgehalt bilden sich beim Partitionieren auch fein verteilte Sonderkarbide, die über den Mechanismus der Teilchenhärtung ebenfalls zur Festigkeitssteigerung beitragen [9, 10]. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Charakterisierung vom Eigenschaftsprofil (Gefüge, Festigkeit, Verformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit) des nichtrostenden Stahls X46Cr13 in Abhängigkeit von der Partitionierungsdauer leisten.

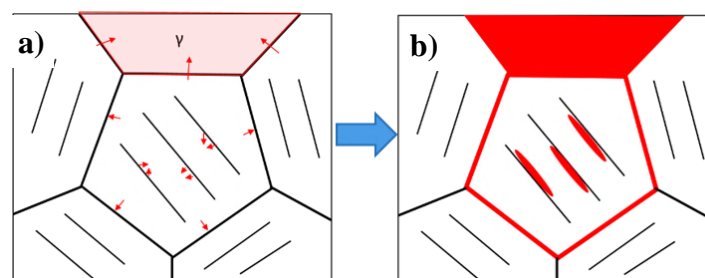


Abbildung 2: a) Diffusion von Kohlenstoff während der Partitionierung (rote Pfeile), b) resultierende Mikrostruktur (Martensit = weiß; stabilisierter Austenit = rot) [9]

## 2. Material und Methoden

Bei dem verwendeten Material handelte es sich um den korrosionsbeständigen, martensitischen Stahl X46Cr13 (1.4034, DIN EN 10088-3, AISI 420, chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 1), welcher während der Herstellung kaltgewalzt und anschließend weichgeglüht wurde.



*Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung vom Stahl X46Cr13 in Gew.-%*

Element	C	Cr	Mn	Si	Ni	Mo	N	P	S
Gehalt	0,45	13,95	0,65	0,34	0,12	0,02	0,02	0,012	<0,001

Die Auswahl der Wärmebehandlungsparameter stützte sich auf die Untersuchungen von YUANG und RAABE [11], musste jedoch teilweise angepasst werden. Die Proben wurden für 15 min ( $t_A$ ) bei 1150 °C ( $T_A$ ) austenitisiert, um die großen Karbide (ca. 10  $\mu$ m) vom Ausgangsmaterial lösen zu können. Alle Proben wurden nach dem Austenitisieren in Wasser abgeschreckt. Die Partitionierung wurde bei 400 °C ( $T_P$ ) durchgeführt, wobei die Partitionierdauer ( $t_P$ ) variiert wurde, um die zeitabhängige Phasenbildung von revA und dessen Einfluss auf die Eigenschaften zu untersuchen. Es wurden dazu drei Hauptzustände erzeugt:

- nicht partitioniert → gehärtet, Referenzzustand
- 5 min partitioniert → Kurzzeitpartitionierung
- 30 min partitioniert → Langzeitpartitionierung

Die mechanischen Kennwerte wurden durch Zug- und Druckversuche (gemäß DIN 50125 und DIN 50106) ermittelt.

Die quantitative Charakterisierung der Phasen im Gefüge erfolgte röntgenographisch (XRD) und mittels Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD), bei einer Schrittweite von 100 nm. Weiterhin wurde das Gefüge mittels Lichtmikroskop (LiMi) visualisiert. Für diese Untersuchungen wurden die Proben zunächst geschliffen und poliert. Die XRD-Analyse erfolgte an Probenoberflächen, die zusätzlich mit V2A-Beize geätzt wurden. Für die EBSD-Untersuchungen wurden die Proben zur Beseitigung aller präparationsbedingter Oberflächenverformungen mit OPS-polier. Die lichtmikroskopische Bewertung erfolgte an Beraha II geätzten Oberflächen. Die Korrosionsbeständigkeit vom nichtrostenden Stahl X46Cr13 wird auch maßgeblich durch die Wärmebehandlung beeinflusst. Um die Vorteile der Q&P-Wärmebehandlung gegenüber dem konventionellen Härten und Vergüten darzustellen, wurden die elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung (EPR) und die KorroPad-Prüfung verwendet.

Das EPR-Verfahren charakterisiert das Passivierungs- und Reaktivierungsverhalten der verschiedenen Wärmebehandlungszustände [12]. Es wurde eine 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und eine klassische Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode (Probe), Ag/AgCl-Bezugselektrode (+198 mV<sub>NHE</sub>) und Platin-Gegenelektrode, verwendet. Damit wurde dynamisch (2 mV/s) von -500 mV bis 100 mV<sub>Ag/AgCl</sub> zur Ausbildung der Passivschicht (Passivierung) polarisiert. Beim Erreichen von 100 mV<sub>Ag/AgCl</sub> wurde die Polarisationsrichtung umgekehrt und bis -500 mV<sub>Ag/AgCl</sub> zurück polarisiert (Reaktivierung), um die Auflösung von chromverarmten Bereichen zu induzieren.

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Lochkorrosionsbeständigkeit wurde mit der KorroPad-Prüfung [13, 14] untersucht. Diese ermöglicht einen sehr schnellen Nachweis korrosionsanfälliger Zustände bei nichtrostenden Stählen [15, 16]. Alle Proben wurden mit 180er SiC-Papier geschliffen und anschließend für 24 h bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert, um eine stabile Passivschicht zu bilden. Die KorroPads wurden nachfolgend für eine Prüfdauer von 15 min auf die Proben appliziert und visuell verglichen. Blaue Farbanzeigen sind das Resultat einer ausgeprägten Lochkorrosionsanfälligkeit.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der Partitionierdauer auf die mechanischen Eigenschaften vom martensitischen, korrosionsbeständigen Stahl X46Cr13 ist in Abbildung 3 dargestellt. Im gehärteten Referenzzustand tritt der Bruch im Zugversuch bereits vor Erreichen der Fließgrenze ein, wie in der Detailabbildung rechts zu sehen ist. Dieses Verhalten ist typisch für spröde Materialien, zu denen der Werkstoff X46Cr13 im gehärteten Zustand zählt. Bereits bei einer Partitionierdauer von 5 min sind eine enorme Festigkeitssteigerung und eine erhöhte Verformbarkeit zu erkennen, während der Bruch im plastischen Verformungsbereich erfolgt. Durch die Erhöhung der Partitionierdauer auf 30 min wird die Verformbarkeit nochmals deutlich gesteigert. So werden eine Zugfestigkeit von ca. 1.700 MPa und eine Gesamtdehnung von 13 % erreicht. Anzumerken ist, dass für die partitionierten Zustände ein abweichendes Verhalten im elastischen Bereich detektiert wurde, was im Widerspruch zu Literaturangaben steht [17] und auf den Versuchsaufbau zurückgeführt wird.

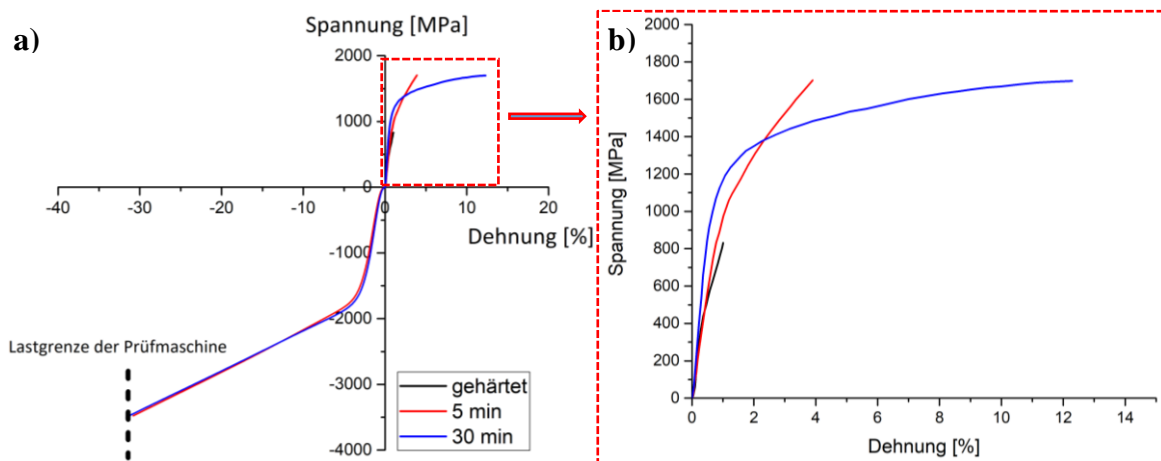


Abbildung 3: Ergebnisse der mechanischen Prüfung: a) Zug- und Druckprüfung, b) Zugversuch

Im Gegensatz zum Zugversuch zeigen die partitionierten Zustände im Druckversuch ein identisches Verhalten. Über die maximale Festigkeit sowie die maximale Verformbarkeit lässt sich keine Aussage treffen, da die Versuche beim Erreichen der Maschinenlastgrenze abgebrochen werden mussten, wobei noch kein Probenversagen auftrat. Bis dahin lässt sich jedoch erkennen, dass Fließgrenze, maximale Festigkeit und Verformbarkeit bei Erreichen des Abbruchkriteriums die Kennwerte vom Zugversuch weit übertreffen. Ausgehend von der Annahme, dass plastische Deformation lediglich durch Scherspannungen verursacht ist, sollten die Druck- und Zugfestigkeiten von Materialien identisch sein [18]. Dies ist jedoch bei hochfesten Stählen und insbesondere bei Martensiten nicht zutreffend. Experimentell konnte mehrfach belegt werden, dass hochfeste Stähle höhere Druckbelastungen ertragen können. Ein derartiges Verhalten wird als SD-Effekt (engl.: strength differential effect) bezeichnet [19, 20]. Die Ursachen für die unterschiedlichen mechanischen Kennwerte sind noch nicht vollständig geklärt. Es wird von der Überlagerung mehrerer Einflussfaktoren ausgegangen, ohne dass jedoch Einigkeit darüber herrscht, welche Effekte inkludiert werden können. Demnach ist es denkbar, dass Mikrorissbildung die Verformbarkeit unter Zugbelastung begrenzt. Weitere mögliche Einflussfaktoren sind der BAUSCHINGER-Effekt, Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und interstitiell eingelagerten Atomen sowie die von der Belastungsrichtung abhängigen Makroelastizitäten [19–21]. ELLERMANN und SCHOLTES haben zudem für 100Cr6 ermittelt, dass unter

Druckbelastung die Umwandlung von Restaustenit in Martensit gemäß TRIP-Effekt unterdrückt wird [21].

Insbesondere dieser letzte Aspekt würde die hohe Verformbarkeit der Proben erklären. Zudem ist der in martensitischen Stählen nachgewiesene SD-Effekt in seiner Größenordnung von maximal 10 % nicht mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit vergleichbar. Weiterhin berichten SINGH et al., dass sich der SD-Effekt bei zunehmender Anlasstemperatur verringert [19]. Um das unterschiedliche mechanische Verhalten der Q&P-Wärmebehandlung bei Zug- und Druckbelastung zu erklären, bedarf es weiterer Untersuchungen.

Abbildung 4 zeigt die Bruchflächen der Zugproben im REM. Mit der Partitionierdauer steigt auch der Anteil an Duktilbruch, was anhand der typischen Wabenstruktur zu erkennen ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Zunahme der Gesamtdehnung im Zugversuch bei erhöhter Partitionierdauer (Abbildung 3). Weiterhin zeigen alle Proben eine terrassenförmige Bruchfläche und das Risswachstum erfolgt bevorzugt quer zur Zugrichtung. Die Ursache dieses Verhaltens wird durch die Gefügeanalyse in Abschnitt 3.2. näher untersucht.

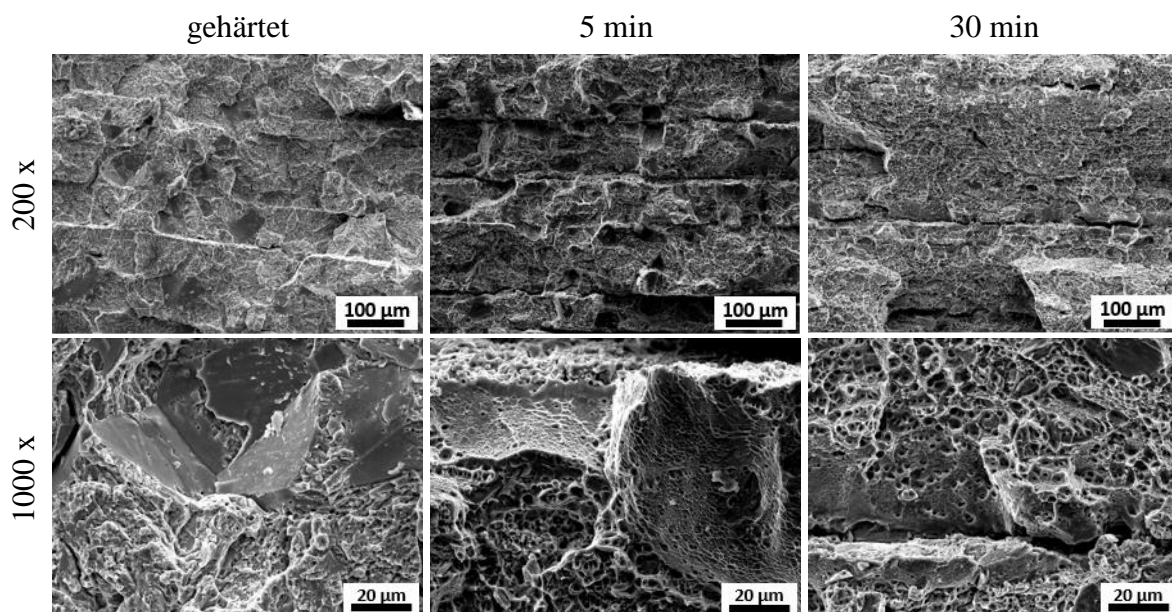


Abbildung 4: Bruchflächen der Zugproben nach Q&P-Wärmebehandlung

### 3.2. Phasen- und Gefügeanalyse

Der Einfluss der Q&P-Wärmebehandlung auf die Phasenanteile wurde röntgenographisch ermittelt, siehe Abbildung 5. Im gehärteten Zustand besteht das Gefüge hauptsächlich aus stark verzerrtem  $\alpha$ -Fe (Martensit), was anhand der breiten und gegenüber der Referenzlage verschobenen  $\alpha$ -Fe-Peaks zu erkennen ist. Zudem wurde auch (Rest-)Austenit nachgewiesen.

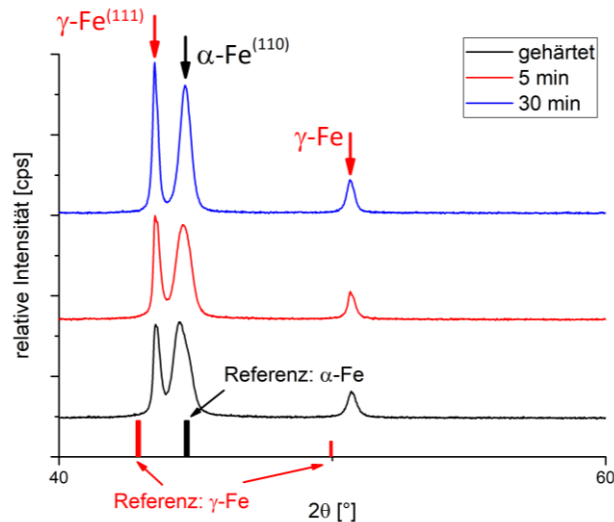


Abbildung 5: Röntgenbeugungsdiagramm nach Q&P-Wärmebehandlung im  $2\theta$ -Bereich von  $40^\circ$  bis  $60^\circ$

Mit zunehmender Partitionierdauer reduziert sich die Breite der  $\alpha$ -Fe-Peaks, was auf eine Abnahme der Eigenspannungen zurückzuführen ist und durch die diffusionsbedingte Abnahme vom Kohlenstoffgehalt im Martensit begründet ist. Der Vergleich der integralen Peakintensitäten verdeutlicht den mit der Partitionierungsdauer zunehmenden austenitischen Phasenanteil. Ursächlich ist die zeitabhängige Austenitversion infolge der Partitionierung, welche den Austenitanteil erhöht.

Die EBSD-Untersuchungen bestätigen die XRD-Ergebnisse, siehe Abbildung 6. Das Gefüge vom gehärteten Zustand besteht aus Martensit und inselförmig eingelagertem Restaustenit.

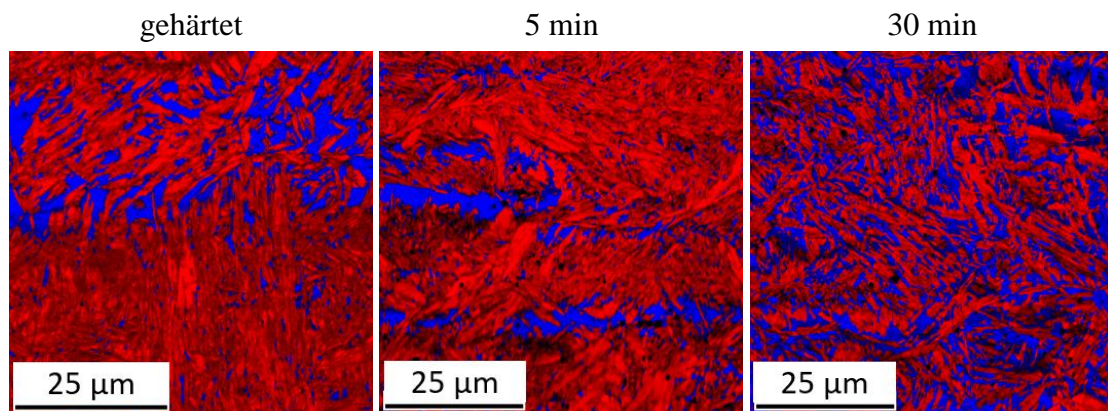


Abbildung 6: Rückstreuungselektronenbeugung nach Q&P-Wärmebehandlung (krz: rot, kfz: blau)

Im 5 min partitionierten Zustand zeigen sich zusätzlich dispergierte Austenitbereiche zwischen den Martensitlatten. Mit zunehmender Partitionierdauer wachsen diese Phasen, was bei 30 min Partitionierdauer deutlich zu erkennen ist. Es handelt sich dabei um revertierten Austenit, der sich an Subkorn Grenzen vom Martensit bildet. Nach YUAN et al. bildet sich der revertierte Austenit außerdem filmartig an den Grenzen der primären Austenitkörner [11]. Dieser besitzt jedoch nur eine Ausdehnung von wenigen Nanometern, weshalb er bei den EBSD-Untersuchungen nicht nachweisbar ist.

Zur ergänzenden Bewertung wurden LiMi-Aufnahmen der Gefügestände erzeugt, siehe Abbildung 7. Bei allen Proben wurde eine ausgeprägte Zeiligkeit festgestellt, die sich teilweise über den gesamten Probenquerschnitt erstreckt.

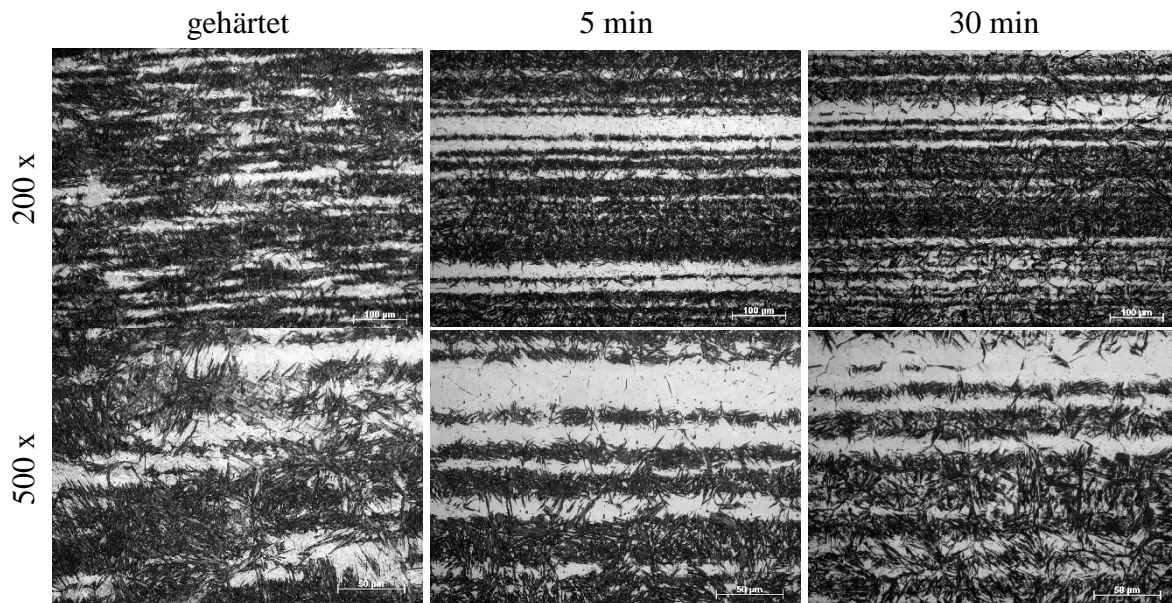


Abbildung 7: Gefüge im LiMi nach Q&P-Wärmebehandlung, Ätzung nach Beraha II  
(Martensit: schwarz, Austenit: weiß)

Bei den weißen Zeilen handelt es sich um Austenit. Der Vergleich mit den Aufnahmen der terrassenförmigen Bruchflächen (Abbildung 4) legt den Schluss nahe, dass die Rissausbreitung bevorzugt in den Austenitzeilen erfolgt.

REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast in Kombination mit EDX-Analysen zeigen außerdem, dass sich innerhalb der Austenitzeilen eine weitere Phase befindet, siehe Abbildung 8. EDX-Analysen belegen, dass es sich hierbei um chromreiche Karbide handelt. Deren schlechte Verformungseigenschaften bedingen das bevorzugte Risswachstum im Zugversuch entlang der zeilenförmig angeordneten Karbide in den Austenitzeilen. Die großen Karbide sind bereits im weichgeglühten Ausgangsmaterial enthalten und stammen somit von den Warm- und Kaltwalzprozessen bei der Blechherstellung. Diese können das Resultat von zu niedrigen Walztemperaturen sein, die schon beim Walzen zur Bildung von Karbidzeilen entlang der Korngrenzen der gestreckten Körner führen. Eine langsame Abkühlung nach dem Walzen und auch das nachgelagerte Weichglühen führen zum weiteren Wachstum der Karbide und bewirken die Entstehung großer Karbid-Agglomerationen. Durch das Austenitisieren bei 1150 °C im Rahmen der Q&P-Wärmebehandlung wurden diese großen Karbidagglomerate nicht vollständig gelöst. Die homogene Verteilung aller Legierungselemente in einer vollständig austenitischen Matrix wurde durch das Austenitisieren (1150 °C, 15 min) nicht erreicht. Die Karbide wurden lediglich angelöst, wodurch die lokale Umgebung mit C angereichert wurde. Daraufhin bildete sich während des ersten Abschreckens der Restaustenit bevorzugt um die zeilig angeordneten Karbide.



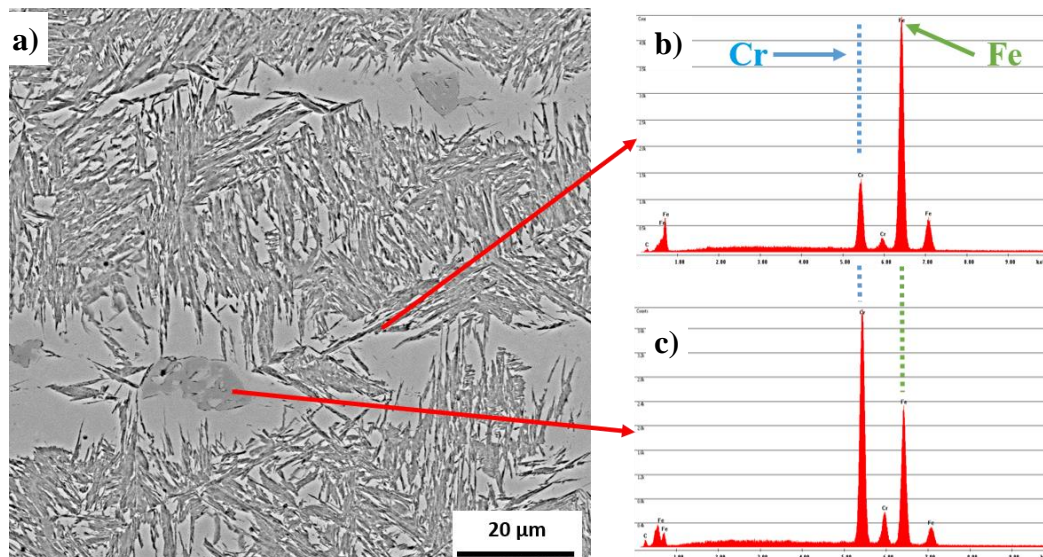


Abbildung 8: REM-Analyse der Austenitzeile einer 5 min partitionierten Probe – a) Aufnahme mit BSE-Kontrast und EDX-Analyse b) des Austenits, c) der dunkleren Phase (Karbid)

### 3.3. Korrosionsbeständigkeit

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse des EPR-Verfahrens zum direkten Vergleich vom Vergüten (a) mit der Q&P-Wärmebehandlung (b) dargestellt. Beim konventionellen Härten (1050 °C, 15 min, Wasserabschreckung) wird ein korrosionsbeständiger Zustand erreicht, da Chrom homogen verteilt in der martensitischen Matrix vorliegt, obwohl noch eine Vielzahl an Karbiden im Gefüge vorhanden ist. Beim Vergüten bewirkt die Bildung von submikroskopischen, chromreichen Karbiden den Effekt der Chromverarmung, was anhand der erhöhten Passivierungs- und Reaktivierungsstromdichten schon bei einer Anlasstemperatur von 400 °C zu erkennen ist.

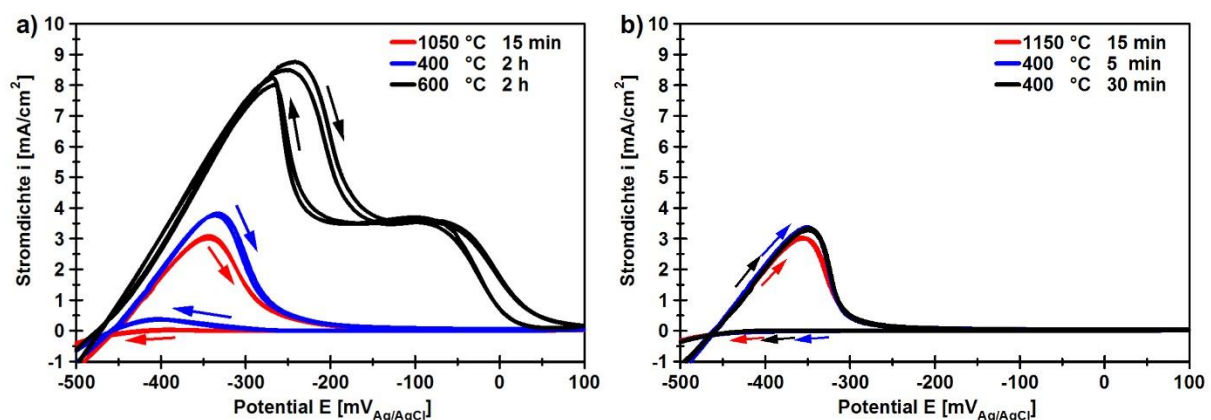


Abbildung 9: Ergebnisse vom EPR-Verfahren als Vergleich von a) Vergüten und b) Q&P

Wird die Temperatur auf die beim Vergüten üblichen 600 °C erhöht, zeigt sich ein stark gestörtes Passivierungsverhalten, da die Matrix durch die fortschreitende Karbidbildung und das Karbidwachstum global an Chrom verarmt und nicht mehr in der Lage ist, eine stabile Passivschicht zu bilden. Im Gegensatz dazu ist bei der Q&P-Wärmebehandlung auch nach dem Partitionieren bei 400 °C für 30 min keine Chromverarmung mit dem EPR-Verfahren nachweisbar und es wird bei allen Zuständen eine stabile Passivschicht gebildet. Das ist darauf zurückzuführen, dass Temperatur und Dauer beim Partitionieren niedrig und kurz genug sind,



um die Karbidbildung zu vermeiden. Die mit dem EPR-Verfahren nachgewiesenen Unterschiede der Passivschichtstabilität beeinflussen sehr stark die in technischen Anwendungen relevante Lochkorrosionsbeständigkeit, was anhand der Ergebnisse der KorroPad-Prüfung verdeutlicht wird, siehe Abbildung 10.

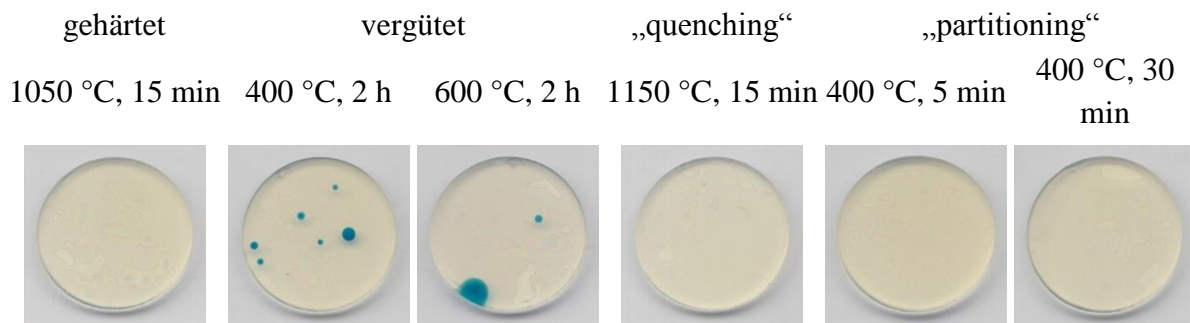


Abbildung 10: Ergebnisse der KorroPad-Prüfung als Vergleich von Vergüten und Q&P

Beim konventionellen Härten wird zwar auch ein lochkorrosionsbeständiger Zustand erzeugt, aber das Vergüten (400 °C und 600 °C) verursacht eine starke Lochkorrosionsanfälligkeit, was an den großen blauen Anzeigen zu erkennen ist, die beim Wachstum einzelner Löcher bei der KorroPad-Prüfung erzeugt werden. Das Partitionieren erzielt dagegen einen ebenso beständigen Zustand wie direkt nach dem Abschrecken. Damit hat die Q&P-Wärmebehandlung aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit deutliche Vorteile gegenüber dem Vergüten.

#### 4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Q&P-Wärmebehandlung am martensitischen, nichtrostenden Stahl X46Cr13 erprobt. Im Fokus der Untersuchungen stand der Einfluss der Partitionierdauer auf die erzielbaren Werkstoffeigenschaften. Hierzu wurden das mechanische Verhalten, das Gefüge und die Korrosionsbeständigkeit charakterisiert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Im gehärteten Zustand brechen die Zugproben vor Erreichen der Fließgrenze spröde. Mit zunehmender Partitionierdauer (bis 30 min) kann eine Zugfestigkeit von 1.700 MPa und eine Gesamtdehnung von ca. 13 % erreicht werden.
2. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beruht auf den Mechanismen der Austenitstabilisierung und -revertierung. Diese sind eine Folge der zeitabhängigen Kohlenstoffdiffusion während des Partitionierens.
3. Es konnte ein ausgeprägter SD-Effekt nachgewiesen werden.
4. Die Korrosionsbeständigkeit nach Q&P-Wärmebehandlung ist deutlich besser als bei einem vergüteten Zustand, da die diffusionsbedingte Austenitbildung beim Partitionieren keine Chromverarmung bewirkt.

Weiterhin wurde festgestellt, dass das Austenitisieren (1150 °C, 15 min) als unzureichend eingestuft werden muss, da die großen, chromreichen Karbide vom weichgeglühten Ausgangszustand nicht aufgelöst wurden. Als Konsequenz kommt es beim Abschrecken zur zeitigen Ausprägung großer Restaustenitbereiche um die verbliebenen Karbide. Deren Stabilisierung ist durch die Kohlenstoffdiffusion beim Partitionieren nicht vollständig möglich. Es wird angenommen, dass eine Optimierung vom Weichglühgefüge oder der Austenitisierung die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Bruchdehnung) weiter zu steigern vermag. Hierfür sind das Lösen aller Karbide und eine homogene Verteilung der Legierungselemente beim Austenitisieren als Ausgangspunkt für das Partitionieren vonnöten.

## Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die zur Erzielung der vorgestellten Ergebnisse beigetragen haben. An erster Stelle gebührt großer Dank dem Graduiertenkolleg 1554 für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin sei der BAM für die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit gedankt. Weiterer Dank gilt Herrn Sebastian Fritsch von der TU Chemnitz für die Durchführung der Druckversuche.

## Literaturverzeichnis

- [1] DIECK, S. ; BAUMANN, T. ; HASEMANN, G. ; RANNABAUER, S. ; KRÜGER, M. Magdeburg, 2014
- [2] EDMONDS, D. V. ; HE, K. ; RIZZO, F. C. ; COOMAN, B. C. de ; MATLOCK, D. K. ; SPEER, J. G. In: *Materials Science and Engineering: A* 438-440 (2006), S. 25–34
- [3] WANG, Li ; SPEER, John G. In: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 2 (2013), Nr. 4, S. 268–281
- [4] SPEER, J. ; MATLOCK, D. K. ; COOMAN, B. C. de ; SCHROTH, J. G. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 9, S. 2611–2622
- [5] CLARKE, A. J. ; SPEER, J. G. ; MILLER, M. K. ; HACKENBERG, R. E. ; EDMONDS, D. V. ; MATLOCK, D. K. ; RIZZO, F. C. ; CLARKE, K. D. ; MOOR, E. de. In: *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 1, S. 16–22
- [6] SANTOFIMIA, M. J. ; ZHAO, L. ; SIETSMA, J. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011), Nr. 12, S. 3620–3626
- [7] ARLAZAROV, A. ; BOUAZIZ, O. ; MASSE, J. P. ; KEGEL, F. In: *Materials Science and Engineering: A* 620 (2015), S. 293–300
- [8] ARLAZAROV, A. ; OLLAT, M. ; MASSE, J. P. ; BOUZAT, M. In: *Materials Science and Engineering: A* 661 (2016), S. 79–86
- [9] DIECK, S. ; ROSEMAN, P. ; KROMM, A. ; HALLE, T. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 181 (2017), S. 12034
- [10] TSUCHIYAMA, Toshihiro ; TOBATA, Junya ; TAO, Teruyuki ; NAKADA, Nobuo ; TAKAKI, Setsuo. In: *Materials Science and Engineering: A* 532 (2012), S. 585–592
- [11] YUAN, L. ; PONGE, D. ; WITTIG, J. ; CHOI, P. ; JIMÉNEZ, J. A. ; RAABE, D. In: *Acta Materialia* 60 (2012), 6-7, S. 2790–2804
- [12] ROSEMAN, Paul. 1. Auflage. Herzogenrath : Shaker, 2017 (Berichte aus der Werkstofftechnik)
- [13] BURKERT, A. ; LEHMANN, J. ; MÜLLER, T. ; BOHLMANN, T. 2014. – Schlussbericht AiF Forschungsvorhaben 17136 N/1
- [14] LEHMANN, J. ; BURKERT, A. ; STEINHOFF, U.-M.: *Auflage für den Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen und Verfahren zum Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen*. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Anmeldenr. 102010037775, Deutschland. 29.03.2012. Deutschland. Veröffentlichungsnr. 102010037775. IPC G01N 17/00
- [15] BURKERT, A. ; KLAPPER, H. S. ; LEHMANN, J. In: *Materials and Corrosion* 64 (2013), Nr. 8, S. 675–682
- [16] LEHMANN, J. ; BURKERT, A. ; MIETZ, J. In: *Materials and Corrosion* 67 (2016), Nr. 1, S. 84–91
- [17] LEI, Yuan. Aachen : Shaker, 2012 (Berichte aus der Materialwissenschaft)
- [18] BRIDGMAN, Percy Williams. s.l. : Harvard University Press, 1964
- [19] SINGH, A. P. ; PADMANABHAN, K. A. ; PANDEY, G. N. ; MURTY, G. M. D. ; JHA, S. In: *Journal of Materials Science* 35 (2000), Nr. 6, S. 1379–1388
- [20] RAUCH, G. C. ; LESLIE, W. C. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 3 (1972), Nr. 2, S. 377–389
- [21] ELLERMANN, Arne ; SCHOLTES, Berthold. In: *Materials Science and Engineering: A* 620 (2015), S. 262–272

# Intensitätsoptimierung von pyroelektrischen Röntgenquellen zum Einsatz in der Materialanalyse

**K. Harnisch\*, M. Wilke\*, W. Knapp\*\*, M. Ecke\*, T. Halle\***

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

\*Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

\*\*Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung

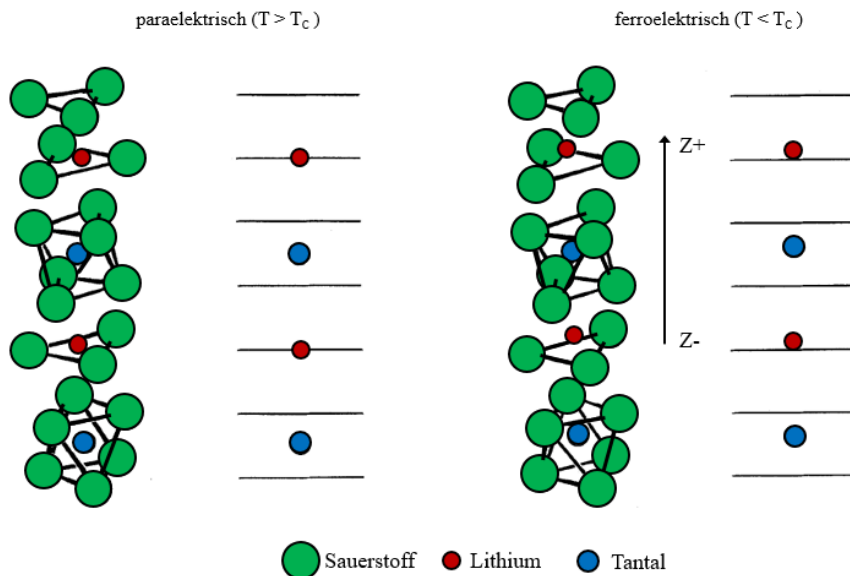
## Motivation

Die chemische Analyse von Werkstoffen ist von großer Bedeutung in Wissenschaft und Technik. Häufig genutzte Verfahren zur Durchführung einer Analyse sind unter anderem die Elektronenstrahlmikroanalyse in einem Rasterelektronenmikroskop (ESMA) oder die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die Erzeugung der dabei zu spektroskopierenden, element-spezifischen Röntgenstrahlung erfordert Wechselwirkungen zwischen beschleunigten Elektronen (ESMA) bzw. Röntgenstrahlung (RFA) und der zu untersuchenden Probe. Die Nutzung des pyroelektrischen Effektes zur Bereitstellung der Elektronen oder Röntgenstrahlung zur Durchführung einer chemischen Analyse besitzt großes Potential und zeigt verschiedene Vorteile gegenüber anderen Verfahren.

## 1. Stand der Technik

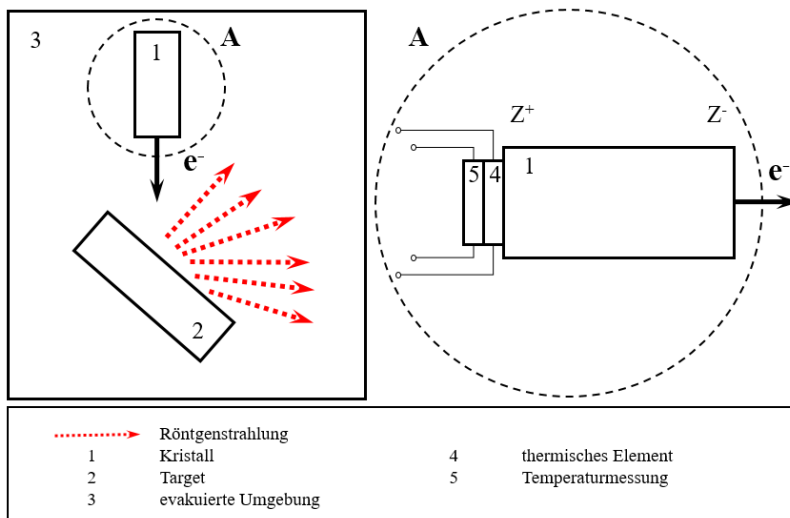
Der pyroelektrische Effekt bezeichnet das Auftreten einer Veränderung der Polarisierung unter Änderung der Temperatur eines entsprechenden Werkstoffs [1]. Aufgrund einer Abweichung zwischen den Schwerpunkten der positiven und negativen Ladung der Atome im Kristallgitter kann die spontane Polarisierung einer Kristallstruktur mit permanentem Dipolmoment nicht Null werden [2, 3]. Unter Gleichgewichtsbedingungen bzw. an Luft wird die Polarisierung durch Oberflächenladungen ausgeglichen [2, 4].

Bei einer Veränderung der Temperatur kommt es zu einer Veränderung des Dipolmoments und dementsprechend zu einer Veränderung der Polarisierung [2, 5]. Pyroelektrizität ist eine anisotrope Werkstoffeigenschaft und hängt von der Kristallstruktur und der Kristallsymmetrie ab [6]. Bei Betrachtung eines bei pyroelektrischen Kristallen häufig auftretenden Kristallaufbaus, bei dem die kristallografische Z-Achse einer Polarisationsachse entspricht, ergeben sich durch das permanente Dipolmoment eine positive und eine negative Z-Oberfläche. Diese befinden sich senkrecht zur Polarisationsachse, welche gleichzeitig eine Rotations-/Symmetrieachse darstellt [7]. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird die negative Ladung der negativen Oberfläche ( $Z^-$ ) durch eine Verschiebung von Ladungsschwerpunkten reduziert. Bei einer Verringerung der Temperatur wird demgegenüber die negative Ladung der negativen Oberfläche ( $Z^-$ ) erhöht [8]. Folgende Abbildung (Abb. 1) zeigt schematisch die Kristallstruktur von Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ), einem Werkstoff mit pyroelektrischen Eigenschaften.



**Abb. 1:** Kristallstruktur von LiTaO<sub>3</sub> nach [7, 9]

Die bei der Veränderung der Temperatur eines pyroelektrischen Kristalls entstehenden Ladungen werden bei Normaldruck durch Gasmoleküle (Luft) kompensiert. Wird dies durch Erhitzung bzw. Abkühlung des Kristalls im Vakuum unterdrückt, kommt es zur Entstehung unkompensierter Ladungen an der Oberfläche des Kristalls. Diese Ladungen haben die Entstehung eines starken elektrischen Feldes zur Folge [10]. Es können Feldstärken von bis zu  $1,35 \cdot 10^7$  V/cm (LiNbO<sub>3</sub>- Kristall) auftreten [11]. Ein Anwendungsgebiet besteht in der Nutzung des entstehenden elektrischen Feldes von pyroelektrischen Werkstoffen zur Emission und Beschleunigung von Elektronen unter geeigneten Bedingungen (geringer Umgebungsdruck). Restgasmoleküle, welche in das entstandene elektrische Feld gelangen, werden durch dieses ionisiert. Durch diese Feldionisationsprozesse kommt es zur Entstehung von Elektronen und Ionen. Die entstandenen Elektronen und Ionen können durch das bestehende elektrische Feld beschleunigt werden [8, 10]. Die Beschleunigung der Elektronen geschieht dabei jeweils in Abhängigkeit von der Art der Temperaturveränderung (Aufheizen/ Abkühlen) und von der betrachteten Fläche des Kristalls ( $Z^+$ -/ $Z^-$ - Oberfläche). Beim Aufheizen werden Elektronen zur positiv geladenen Oberfläche hin, beim Abkühlen von der negativen geladenen Oberfläche und somit vom Kristall weg beschleunigt [10, 12]. Die so beschleunigten Elektronen besitzen ausreichend Energie und Intensität, um sie für verschiedene Zwecke zu nutzen. Eine mögliche Anwendung besteht in der Erzeugung von Röntgenstrahlung durch Wechselwirkungen mit einem Target. Diese Röntgenstrahlung kann unter anderem zur Materialcharakterisierung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) genutzt werden [13]. Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse beruht auf der Detektion von sekundärer bzw. Fluoreszenzstrahlung nach Anregung durch primäre Röntgenstrahlung. Die für eine RFA benötigte Röntgenstrahlung kann unter Nutzung des pyroelektrischen Effekts bereitgestellt werden. Ein vereinfachtes Schema zur Entstehung der Röntgenstrahlung ist in folgender Abbildung (Abb. 2) dargestellt.



**Abb. 11:** Schema: Nutzung d. pyroelektrischen Effekts zur Erzeugung v. Röntgenstrahlung

Der pyroelektrische Werkstoff (z.B. Lithiumtantalat) befindet sich zusammen mit einem Target in einer evakuierten Kammer, in welcher der Restgasdruck eingestellt werden kann. Die Z-Oberfläche des Kristalls ist dabei zum Target ausgerichtet, sodass die Elektronen während der Abkühlung des Kristalls in Richtung des Targets beschleunigt werden [14]. Zur Erzeugung des benötigten Temperaturgradienten im Kristall können verschiedenen Möglichkeiten genutzt werden. Häufig erfolgen die Erwärmung mithilfe eines Widerstands und die Abkühlung durch Konduktion und Konvektion [u.a. 15, 16]. Weitere Alternativen zur Veränderung der Temperatur stellen Peltier-Elemente [u.a. 17], Blitzleuchten [18], eine Erwärmung mithilfe eines Lasers [5], eine induktive Erwärmung [19] oder eine strahlungsinduzierte Erwärmung mithilfe von Quarzlampen [20] dar. Zur Nutzung der erzeugten Röntgenstrahlung zur RFA kann der beschriebene Aufbau um einen Detektor und die entsprechende Probe erweitert werden.

## 2. Experimentelle Durchführung

Unter Nutzung des pyroelektrischen Effektes zur Beschleunigung von Elektronen wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Ziel dabei war die Optimierung der Intensität der primären und sekundären Röntgenstrahlung. Dies sollte durch die Ermittlung geeigneter geometrischer (Messanordnung) und weiterer Randbedingungen (Targetmaterial, Umgebungsdruck) erreicht werden. Für die Versuche wurden Lithiumtantalatkristalle unterschiedlicher Geometrien genutzt. Es wurden Messungen des Stromes in einem dem Kristall zugewandten Target durchgeführt. Zur Charakterisierung der Intensität der Strahlung in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks erfolgten Messungen der Äquivalentdosisleistung der primären, aus einem Röntgenfenster ausgetretenen, Strahlung. Weiterhin wurden die primäre Röntgenstrahlung sowie die Fluoreszenzstrahlung unter Nutzung eines EDX-Detektors hinsichtlich ihrer Intensität untersucht. Die folgende Abbildung zeigt eine allgemeine schematische Darstellung des zur Erzeugung primärer Röntgenstrahlung genutzten Versuchsaufbaus.

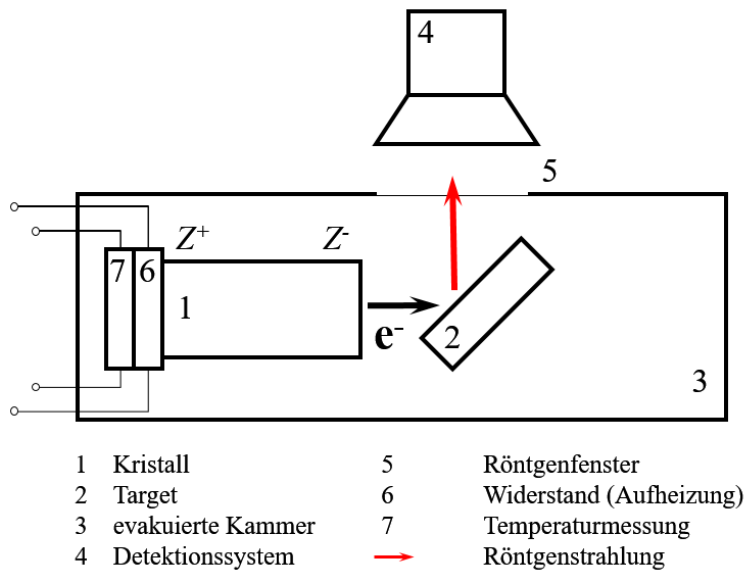


Abb. 12: Versuchsaufbau

Die Aufheizung der Kristalle erfolgte dabei mithilfe eines auf der Rückseite der Kristalle angebrachten SMD-Widerstands, die Temperatur wurde mithilfe eines Thermoelements bestimmt. Die Kristalle waren so ausgerichtet, dass bei der Abkühlung die Elektronen in Richtung des Targets beschleunigt wurden. Zum Vergleich der Intensitäten in Abhängigkeit der Art des Targets wurden die in folgender Abbildung schematisch dargestellten Versuchsaufbauten genutzt.

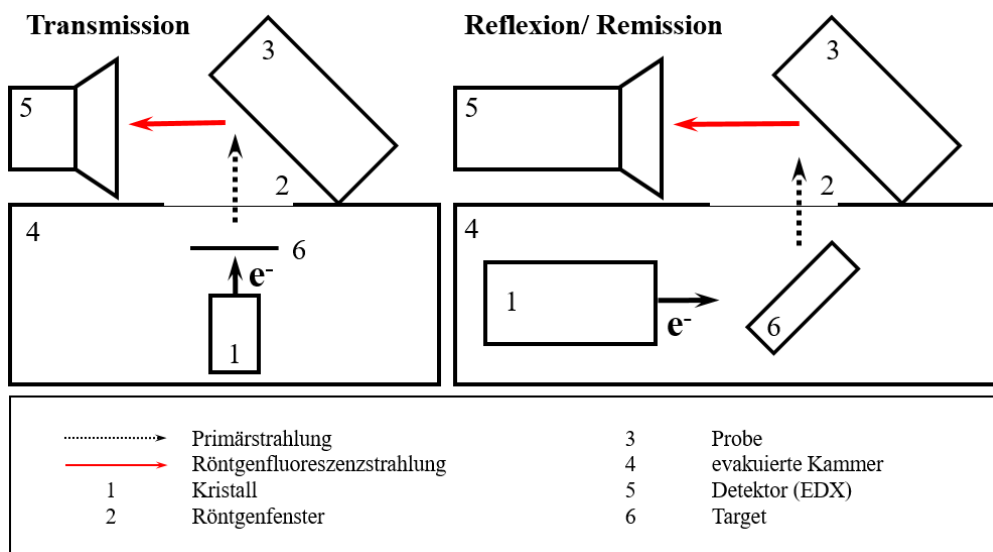


Abb. 13: Versuchsaufbauten zur Erzeugung von Röntgenfluoreszenzstrahlung mit Transmission- bzw. Remissionstarget

### 3. Ergebnisse und Auswertung

Das folgende Diagramm zeigt ein Ergebnis der Messungen der Stromstärke in einem Aluminiumtarget. Dargestellt sind der zeitliche Verlauf der Stromstärke sowie die dazugehörige Temperatur des Kristalls.



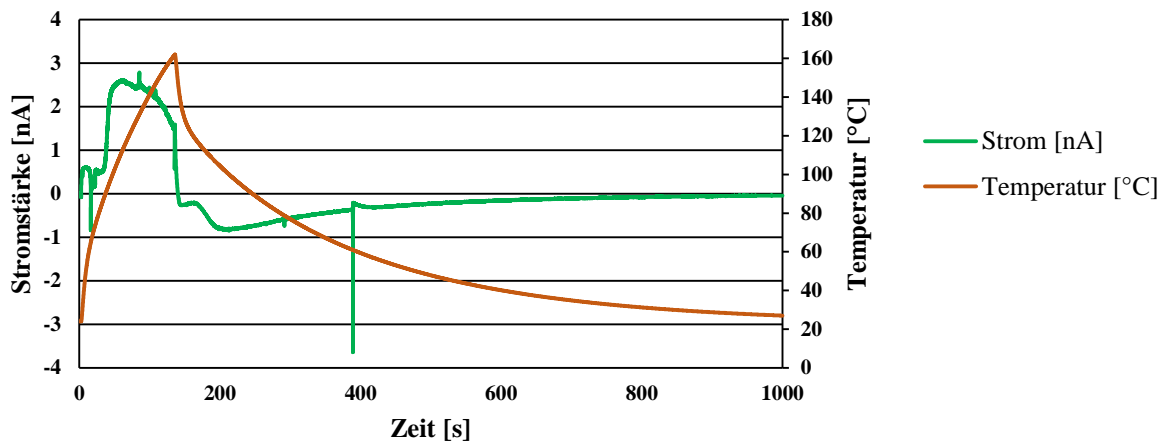


Abb. 14: Verlauf der Stromstärke in einem Aluminiumtarget nach [21]

Es ist zu erkennen, dass sich das Vorzeichen der Stromstärke zwischen Aufheiz- und Abkühlphase des Kristalls verändert. Die höchsten Beträge der Stromstärke werden in der Aufheizphase erreicht. Während der Abkühlphase verläuft die Stromstärke kontinuierlicher. Für das Erreichen von möglichst hohen Intensitäten wurden Versuche bei Variation des Umgebungsdruckes in einem evakuierten Rohrstück durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der gemessenen Äquivalentdosisleistung für zwei untersuchte Druckbereiche sowie die dazugehörige Kristalltemperatur.

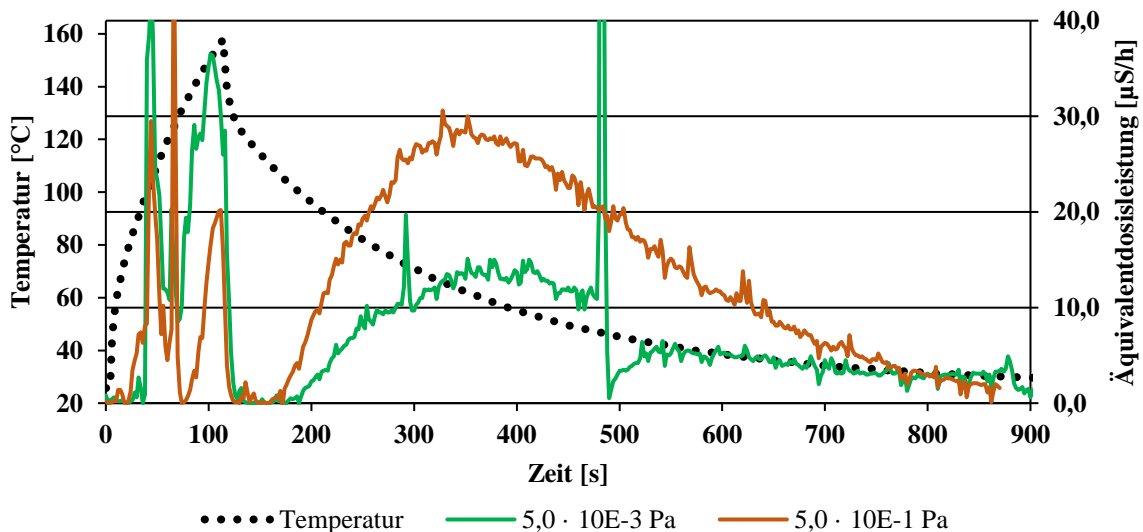


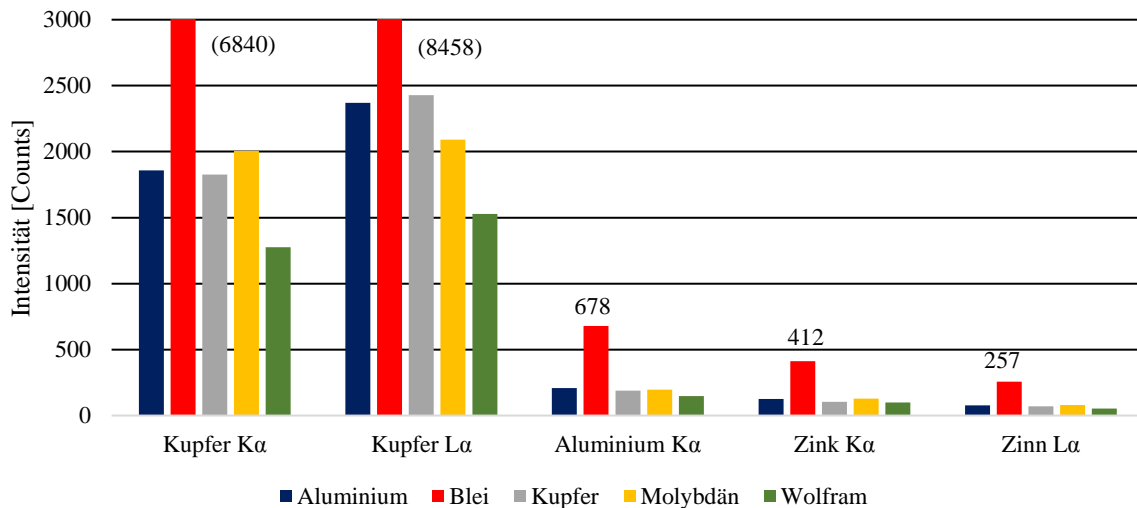
Abb. 15: Optimierung der Intensität durch Variation des Umgebungsdrucks nach [21]

Es ist zu erkennen, dass ein höherer Druck von  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa eine höhere und konstantere Äquivalentdosisleistung zur Folge hat. Die Aufheizphasen sind bei beiden dargestellten Druckbereichen diskontinuierlich und von Zusammenbrüchen des elektrischen Feldes geprägt. Die Abkühlphasen sind durch einen gleichmäßigeren Verlauf der Äquivalentdosisleistung gekennzeichnet. Zur Optimierung der Intensität der primären Röntgenstrahlung wurden die geometrischen Bedingungen des Versuchsaufbaus variiert. Zusätzlich erfolgte ein Vergleich verschiedener Targetmaterialien. Mithilfe eines energiedispersiven Röntgendetektors wurden die erreichten Intensitäten (Counts) verschiedener Targets verglichen. Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse.

Target	Lage Intensitätsmaximum [keV]	maximale Peakintensität [Counts]
Aluminium	1,48 ( $K_{\alpha}$ )	16262
Kupfer	0,93 ( $L_{\alpha 1}$ )	4534
	8,02 ( $K_{\alpha}$ )	6503
	8,89 ( $K_{\beta}$ )	968
Blei	1,82 (M)	572
	2,36 ( $M_{\alpha}$ )	5158
	10,55 ( $L_{\alpha 1}$ )	2443
	12,60 ( $L_{\beta 1}$ )	1672
	14,77 ( $L_{\gamma 1}$ )	1477
Molybdän	0,20 (M)	776
	2,01 (L)	1227
	2,30 ( $L_{\alpha 1}$ )	21393
	17,44 ( $K_{\alpha}$ )	3472
	19,60 ( $K_{\beta}$ )	681

**Abb. 16:** Ergebnisse der Untersuchung der primären Röntgenstrahlung verschiedener Targets

Alle untersuchten Targetmaterialien konnten zur Erzeugung charakteristischer und Bremsstrahlung angeregt werden. Zur Abschätzung der Eignung der verschiedenen Targets zur Durchführung einer RFA wurden Fluoreszenzversuche mit einer Münze (20-Cent-Stück) bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Das folgende Diagramm zeigt die erreichten Intensitäten (Counts) der in der Probe enthaltenen Elemente für die untersuchten Targetmaterialien.



**Abb. 17:** Charakterisierung der Intensität der mit verschiedenen Targets erreichten Röntgenfluoreszenzstrahlung

Die höchsten Intensitäten konnten unter Nutzung des Bleitargets erreicht werden. Die Ergebnisse einer Quantifizierung der RFA-Messungen sind in folgender Tabelle für verschiedene Targets zusammengefasst.

Element	Aluminium	Kupfer	Zink	Zinn
Target	[%]	[%]	[%]	[%]
(Real-) Zusammensetzung	5	89	5	1
Vergleichsmessung (REM)	6	88	5	1
Aluminium	4	89	6	1
Blei	4	89	6	1
Kupfer	4	89	6	1
Molybdän	4	89	6	1
Wolfram	4	89	6	1

**Abb. 18:** Quantifizierung der Röntgenfluoreszenzstrahlung für verschiedene Targetmaterialien

Es ist zu erkennen, dass die Quantifizierung für alle dargestellten Targetmaterialien gleiche Ergebnisse erreicht. Diese entspricht nahezu der realen Zusammensetzung der Probe.

#### 4. Diskussion und Zusammenfassung

Die Optimierung der Geometrie des Messaufbaus und Versuche zur Bestimmung der Stromstärke in einem Target ermöglichen eine Optimierung der Intensität der erzeugten Röntgenstrahlung. Während der Messungen der Stromstärke stellten sich Zusammenbrüche des elektrischen Feldes der Kristalle als Einschränkung für kontinuierliche Emission und Beschleunigung von Elektronen heraus. In der zum Wiederaufbau des Feldes benötigten Zeit wird keine Röntgenstrahlung erzeugt. Die Zusammenbrüche des Feldes zeigten sich in der Aufheizphase häufiger und intensiver als in der Abkühlphase.

Die Messungen der Äquivalenzdosisleistung zeigten, dass ein etwas höherer Druck von etwa  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa zu höheren Dosisleistungen der Röntgenstrahlung führt. Dieser Druck ist unter Nutzung einer mechanischen Drehschieberpumpe erreichbar. Dadurch wird der Verzicht auf eine Turbomolekularpumpe möglich. Während der Aufheizung entstand ein sehr ungleichmäßiger Verlauf der Äquivalenzdosisleistung, wohingegen die Abkühlung einen gleichmäßigen Verlauf mit hohen Dosisleistungen aufwies. Dies bekräftigt die Nutzung der Abkühlphase zur Erzeugung von Röntgenstrahlung und zur Materialanalyse.

Die Untersuchung der verschiedenen Targets zeigte, dass unterschiedliche Materialien für einen Einsatz zur RFA infrage kommen können. Die höchste Intensität der Primärstrahlung zeigte sich bei Nutzung eines Molybdäntargets. Die Targets aus Blei, Aluminium und Kupfer konnten ebenfalls intensitätsstarke Spektren erzeugen. Zusätzliche Untersuchungen mit Targets aus Wolfram und Zinn zeigten, dass die Energie der beschleunigten Elektronen groß genug ist, um charakteristische Linien bei über 25 keV anzuregen. Die verschiedenen Targets wurden ebenfalls im Hinblick auf eine Nutzung zur RFA untersucht. Ausgewertet wurden die erreichten Intensitäten der Röntgenfluoreszenzstrahlung sowie die Möglichkeit der Durchführung einer Quantifizierung detektierter Elemente am Beispiel einer Münze. Es konnte festgestellt werden, dass alle untersuchten Targets zur Anregung von Fluoreszenzstrahlung aller in der Probe enthaltenen Elemente geeignet sind. Die höchsten Intensitäten konnten unter Nutzung des Bleitargets erreicht werden. Es zeigte sich, dass Fluoreszenz neben der charakteristischen Strahlung in erheblichem Maße von der entstehenden Bremsstrahlung angeregt werden kann. Die Ergebnisse der Quantifizierungen zeigten sehr gute Übereinstimmungen mit Vergleichsmessungen (Elektronenstrahl REM) und mit der theoretischen Zusammensetzung. Sowohl Aluminium mit einer Ordnungszahl von  $Z = 13$ , als auch Zink mit einer Ordnungszahl von  $Z = 30$  konnten reproduzierbar detektiert und quantifiziert werden. Dies lässt eine auf geringe Abhängigkeit der Analysen von der Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Elemente schließen. Aufgrund der hohen erreichten Intensitäten ist das Bleitarget für weitere Untersuchungen der Röntgenfluoreszenz aussichtsreich.

## 6. Literatur

- [1] Geuther, J. A., Danon, Y.: Pyroelectric Electron Acceleration: Improvements and Future Applications. Transactions of the American Nuclear Society, 2004, Ausgabe 91, S. 885- 886
- [2] Lang, S. B.: Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool. Physics Today, 2005, Jahrgang 58, Ausgabe 8, S. 31- 36
- [3] Nasserri, M. M.: A virtual experiment on pyroelectric X-ray generator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2015, Ausgabe 358, S. 255- 257
- [4] Geuther, J. A., Danon, Y., Saglime, F., Sones, B.: Electron Acceleration for X-ray Production Using Paired Pyroelectric Crystals. Sixth International Meeting on Nuclear Applications of Accelerator Technology, 2003, Ausgabe 3, S. 124- 128
- [5] Kukhtarev, N., Kukhtareva, J. D. T., Bayssie, M., Wang, J., Brownridge, J. D.: Generation of focused electron beam by pyroelectric and photogalvanic crystals. Journal of Applied Physics, 2004, Jahrgang 96, Ausgabe 11, S. 6794- 6798
- [6] Muralt, P.: Pyroelectricity. Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005, S. 441- 448
- [7] Müller, M.: Wechselwirkung von Licht mit ferroelektrischen Domänen in Lithiumniobat- und Lithiumtantalat- Kristallen. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms- Universität Bonn, Mathematisch- Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 2004
- [8] Fukao, S., Nakanishi, Y., Guan, Y., Sato, Y., Ito, Y., Yoshikado, S.: X-rays Source Using Thermal Excitation of Pyroelectric Crystal for Medical Application. Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, 2009, S. 807- 815
- [9] Weis, R. S., Gaylord, T. K.: Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. Applied Physics A, 1985, Jahrgang 37, Ausgabe 4, S. 191- 203
- [10] Brownridge, J. D., Shafroth, S. M.: Using static charge on pyroelectric crystals to produce self-focusing electron and ion beams and transport through tubes. Journal of Electrostatics, 2005, Jahrgang 63, Ausgabe 3, S. 249- 259
- [11] Rosenblum, B., Bräunlich, P., Carrico, J. P.: Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters, 1974, Jahrgang 25, Ausgabe 1, S. 17- 19
- [12] Bourim, E. M., Moon, C.- W., Lee, S.- W., Yoo, I. K.: Investigation of pyroelectric electron emission from monodomain lithium niobate single crystals. Physica B, 2006, Jahrgang 383, Ausgabe 2, S. 171- 182
- [13] Ida, H., Kawai, J.: Portable x-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric x-ray generator. X-Ray Spectrometry, 2005, Jahrgang 34, Ausgabe 3, S. 225- 229
- [14] Brownridge, J. D., Raboy, S.: Investigations of pyroelectric generation of x rays. Journal of Applied Physics, 1999, Jahrgang 86, Ausgabe 1, S. 640- 647
- [15] Hanamoto, K., Kawabe, A., Sakoda, A., Kataoka, T., Okada, M., Yamaoka, K.: Pressure dependence of X-rays produced by an LiTaO<sub>3</sub> single crystal at low pressures. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2012, Jahrgang 669, S. 66- 69
- [16] Brownridge, J. D., Shafroth, A. M.: Pressure Dependence of Energetic ( $\leq 160$  keV) Focused Electron Beams Arising from Heated or Cooled (LiNbO<sub>3</sub>) Pyroelectric Crystals. arXiv Preprint Physics, 2003, Ausgabe 0303040, S. 1- 4
- [17] Ida, H., Kawai, J.: An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel. Spectrochimica Acta Part B, 2005, Jahrgang 60, Ausgabe 1, S. 89- 93
- [18] Shafroth, S. M., Kruger, W., Brownridge, J. D.: Time dependence of X-ray yield for two crystal X-ray generators. Nuc. Instr. and Methods in Physics Res. A, 1999, Jhrg. 422, Aug. 1, S. 1- 4
- [19] Klopfer, M., Satchouk, V., Cao, A., Wolowiec, T., Alivov, Y., Molloy, S.: Demonstration of a non-contact x-ray source using an inductively heated pyroelectric accelerator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2015, Jahrgang 779, S. 124- 131
- [20] Antolak, A. J., Chen, A. X., Leung, K.- N., Morse, D. H., Raber, T. N.: Radiatively heated high voltage pyroelectric crystal pulser. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2014, Jahrgang 235, S. 379- 381
- [21] Wilke, M., Knapp, W., Harnisch, K., Ecke, M., Zierau, M., Halle, T.: Investigations of pyroelectric crystals for vacuum electron sources and X- ray applications. Technical Digest 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2017, S. 304- 305

# Entwicklung von High-Entropy-Legierung auf Refraktärmetallbasis

M. Hellriegel<sup>(1)</sup>, M. Wilke<sup>(1)</sup>, G. Hasemann<sup>(2)</sup>, T. Halle<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Werkstoff- und Füge­technik

<sup>(2)</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

High-Entropy-Alloys (HEAs) weisen aufgrund ihrer sehr hohen Mischungsentropien ein nahezu zufällig besetztes Gitter auf. Die daraus resultierenden starken Gitterverzerrungen wirken sich verbessernd auf die mechanischen Eigenschaften, vor allem im Hochtemperaturbereich aus und machen sie zu aussichtsreichen Kandidaten aktueller Werkstoffentwicklung. In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiges HEA-System auf refraktärer Basis untersucht, um einen ersten Eindruck über die entstehenden Gefügemorphologien zu gewinnen. Die Herstellung der Legierungen erfolgte aus spanförmigen und pulverförmigen Reinelementen, welche im Ar-Lichtbogenofen aufgeschmolzen wurden. XRD-Analysen der hier untersuchten Mo-Nb-V-W<sub>x</sub>-Ti<sub>y</sub>-Legierungen zeigen eine einheitliche krz-Gitterstruktur. Alle untersuchten Legierungen erstarren dendritisch und weisen im Falle einer Zugabe von Titan eine titanreiche interdendritische Zweitphase auf.

## 1. Einleitung

High-Entropy-Alloys erfahren derzeit große wissenschaftliche Aufmerksamkeit im Bereich der Materialforschung und -entwicklung. Eine relativ simple Gitterstruktur sowie ungewöhnlich gute mechanische Eigenschaften, insbesondere im Hochtemperaturbereich, zeichnen diese neuartigen Legierungen aus. Alternativ zu klassischen Legierungskonzepten, basierend auf einem Basiselement, bildet eine äquiatomare oder äquiatomarnahe Zusammensetzung der Bestandteile das wichtigste Merkmal eines High-Entropy-Alloys [1-4].

Erste Untersuchungen gehen auf Yeh et al. [1] zurück. Hierbei wurden drei Bedingungen für eine Klassifizierung als High-Entropy-Alloy definiert: eine Mindestanzahl von 5 Elementen, einen atomaren Anteil der beteiligten Elemente zwischen 5 at.-% und 35 at.-% [4] und einen Wert der Mischungsentropie von  $1,5R$  oder mehr, wobei  $R$  die universelle Gaskonstante ist [1]. Basierend auf dem hohen Wert der Mischungsentropie und der damit verbundenen nahezu zufälligen Gitterplatzbesetzung zeigt sich das hohe Warmfestigkeitspotential im Vergleich zu bekannten Basislegierungskonzepten. Um verschiedene Legierungskonzepte anhand ihrer Mischungsentropien bewerten zu können, führt Yeh et al. [1] die 3 Bewertungsklassen low-entropy-alloys (LEAs), medium-entropy-alloys (MEAs) und high-entropy-alloys (HEAs) ein. Dabei ist  $1R$  als die Grenze zwischen LEAs und MEAs, sowie  $1,5R$  als die Grenze zwischen MEAs und HEAs definiert. Ein Wert für die Mischungsentropie von  $\geq 1,5R$  stellt demnach die erste Bedingung der Klassifizierung als HEA dar.

Ein angestrebtes Entwicklungsziel ist es, einphasige Gefüge mit möglichst einfacher Gitterstruktur herzustellen. Dies konnte bereits für einige refraktäre HEA-Systeme gezeigt werden [2]. Die Systeme Hf-Mo-Ta-Ti-Zr und Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr, sowie Nb-Mo-Ta-W und V-Nb-Mo-Ta-W erstarrten in einer einphasigen krz-Struktur [5,6]. In einem einphasigen kfz-Gefüge erstarrten die Systeme Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni und Cr-Cu-Fe-Mo-Ni [7,8].

Eine vergleichende Betrachtung der mechanischen Kennwerte der Systeme Hf-Mo-Ta-Ti-Zr, Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr, Nb-Mo-Ta-W und V-Nb-Mo-Ta-W mit aktuellen industriellen

Standardlegierungen im Hochtemperaturbereich, den Ni-Basislegierungen Inconel 718 und Haynes230, zeigt das große Potential refraktärer HEA-Systeme für den Anwendungsbereich der Hochtemperaturwerkstoffe [2].

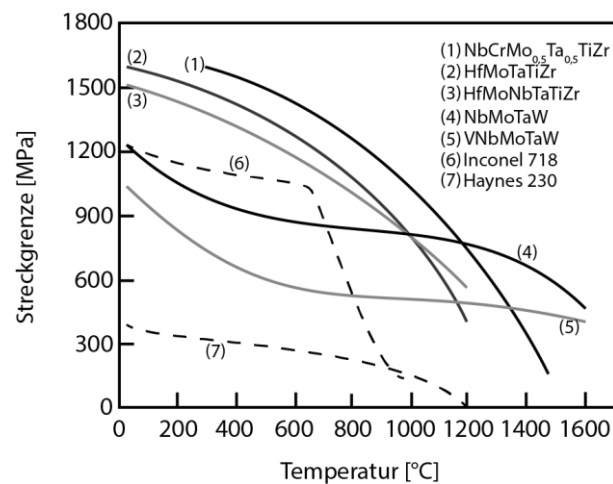


Abb.1.: Warmfestigkeit ausgewählter Legierungen [2]

In Anlehnung an die von Senkov et al. [5] erzielten Ergebnisse erfolgte die Auswahl der Elemente des in dieser Arbeit untersuchten Systems: Mo-Nb-V-W<sub>x</sub>-Ti<sub>y</sub>. Als Basis dienen dabei die bereits von Senkov et al. untersuchten Legierungen, welche jedoch an Stelle von Tantal mit Titan legiert wurde.

## 2. Experimentelle Durchführung

Auf Grundlage eines refraktärbasierten HEAs wurden 5 Legierungen untersucht. Zunächst sollte, anhand der Legierungen Mo-Nb-V-Ti und Mo-Nb-V-W, der jeweilige Einfluss der Elemente Ti und W auf die Gefügeausbildung untersucht werden. Des Weiteren sind der Einfluss und das Erstarrungsverhalten des niedrigschmelzenden Elementes Ti in Bezug auf den interdendritischen Bereich von Interesse, was anhand eines verringerten Ti-Gehaltes in der Legierung Mo-Nb-V-Ti<sub>10</sub> untersucht wurde. Abgeleitet aus diesen 3 Legierungen wurden die Fünfelementlegierungen Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> betrachtet.

Für die Herstellung der 5 Legierungen wurden hochreine elementare Granulate eingewogen und in einem Ar-Lichtbogenofen erschmolzen. Jede Legierung wurde hierbei bis zu 5 Mal gedreht und wieder aufgeschmolzen. Eine Schlifffanalyse der erschmolzenen Zustände zeigten jedoch teilweise unaufgeschmolzene Wolframbereiche, was auf einen zu geringen Gesamtenergieeintrag in die Schmelze hinweist. Ein erneutes Aufschmelzen der W-haltigen Legierungen mittels eines Pulverpresslings konnte dieses Problem für diese Studie beheben. Im Anschluss wurden die Proben in ein leitfähiges Warmeinbettmittel eingebettet und mittels SiC-Schleifpapier der Körnungen 400, 800, 1200, 2500 und 4000 geschliffen und abschließend mit Diamantsuspension (3 µm und 1 µm) poliert.

Die Gefügaufnahmen wurden mittels Rückstreuoelektronenmodus (BSE) an einem REM vom Typ FEI ESEM XL30 FEG aufgenommen. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden qualitative und quantitative Phasenanalysen durchgeführt, sowie die Elementverteilung in den Legierungen analysiert. Die Kristallstrukturen der untersuchten Legierungen wurde mittels Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD) an einem Pulverdiffraktometer vom Typ X'Pert der Firma PANalytical durchgeführt. Für eine vergleichende Analyse der Phasenanteile in den Legierungen Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> mittels Grauwertseparation diente das Programm Adobe Photoshop.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Legierungen Mo-Nb-V-Ti sowie Mo-Nb-V-Ti<sub>10</sub> erstarrten in einem zweiphasigen Gefüge mit einem titanreichen interdendritischen Bereich. Die Legierung Mo-Nb-V-W erstarrt ebenfalls zweiphasig, jedoch mit einer wolframreichen Primärphase.

Die Legierungen Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> erstarrten mehrphasig in einer wolframreichen Primärphase, einer interdendritischen wolframarmen Mischphase und einer zusätzlichen sehr titanreichen interdendritischen Phase. Abbildung 2 zeigt die Gefügeaufnahmen der fünf Legierungen.

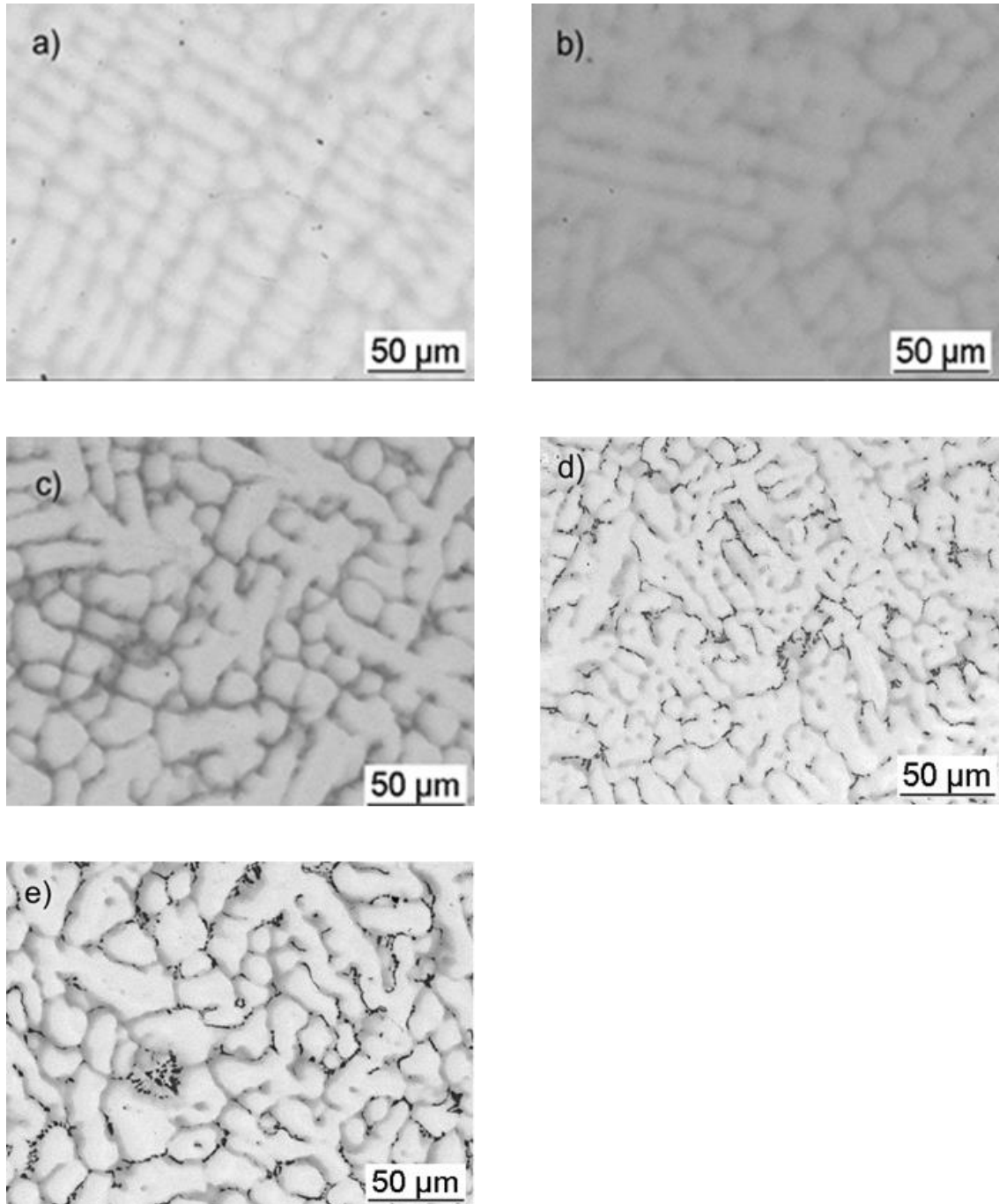
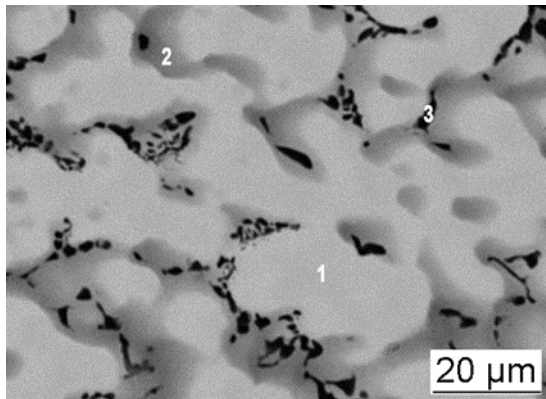


Abb.2.: Mikrostrukturen im Gusszustand; a) Mo-Nb-V-Ti b) Mo-Nb-V-Ti<sub>10</sub>, c) Mo-Nb-V-W, d) Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> und e) Mo-Nb-V-W-Ti

Abbildung 3 zeigt die chemische Zusammensetzung (EDX) an drei markanten Gefügebestandteilen der Legierung Mo-Nb-V-W-Ti.



Messpunkt	Mo (at.-%)	Nb (at.-%)	V (at.-%)	W (at.-%)	Ti (at.-%)
1	23,0	18,8	14,0	32,2	12,0
2	19,0	24,9	26,3	10,7	19,2
3	1,6	7,0	4,9	1,9	84,5

Abb.3.: EDX-Spotanalysen Mo-Nb-V-W-Ti

Eine statistische Auswertung der Flächenanteile der titanreichen interdendritischen Bereiche anhand 15 Gefügeaufnahmen liefert einen vergleichbaren Wert zur Einschätzung des Ti-Gehaltes auf die Ausbildung des Gefüges. Der Flächenanteil dieses Bereiches beträgt in der Legierung Mo-Nb-V-W-Ti  $7,7 \pm 0,9\%$  und in der Legierung Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub>  $5,2 \pm 1,6\%$ . Ein niedrigerer Ti-Anteil äußert sich demnach in einer Verringerung des titanreichen interdendritischen Bereiches und somit positiv auf die Homogenität des Gefüges.

Die XRD-Analysen der Proben zeigen eine einheitliche krz-Gitterstruktur in allen untersuchten Legierungen. Exemplarisch sind die Ergebnisse der Legierungen Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> in Abbildung 4 dargestellt.

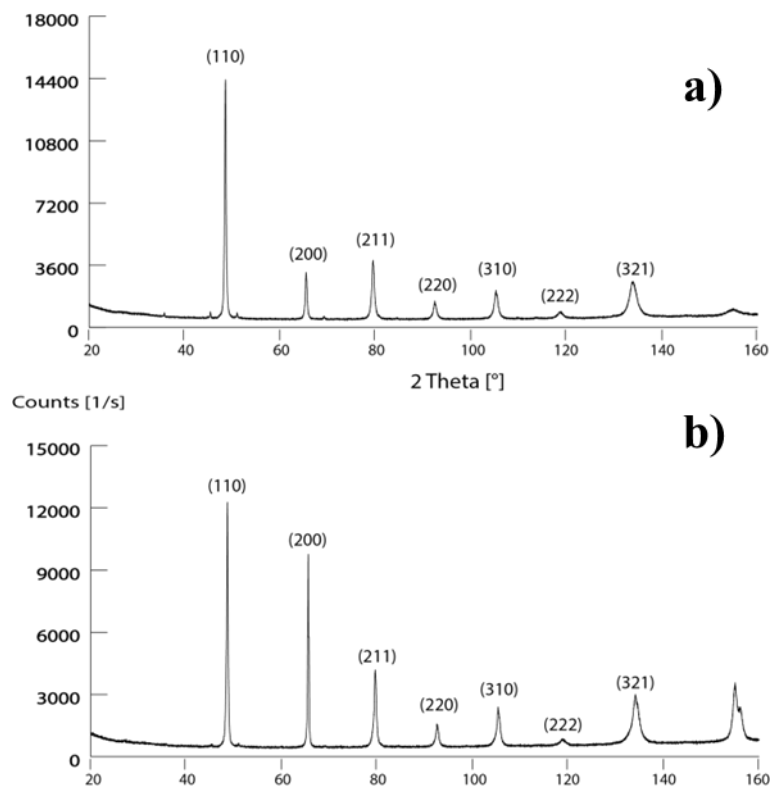


Abb.4.: Röntgenbeugungsdiagramm a) Mo-Nb-V-W-Ti und b) Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub>

In Abbildung 5 ist die Elementverteilung in den Legierungen Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> dargestellt. Die wolframreichen Primärdendriten sind deutlich zu erkennen, welche von einem Mo-, Nb- und vanadiumreichen Saum umgeben sind. Ein sehr titanreicher interdendritischer Bereich kann ebenfalls in beiden Legierungen deutlich identifiziert werden.

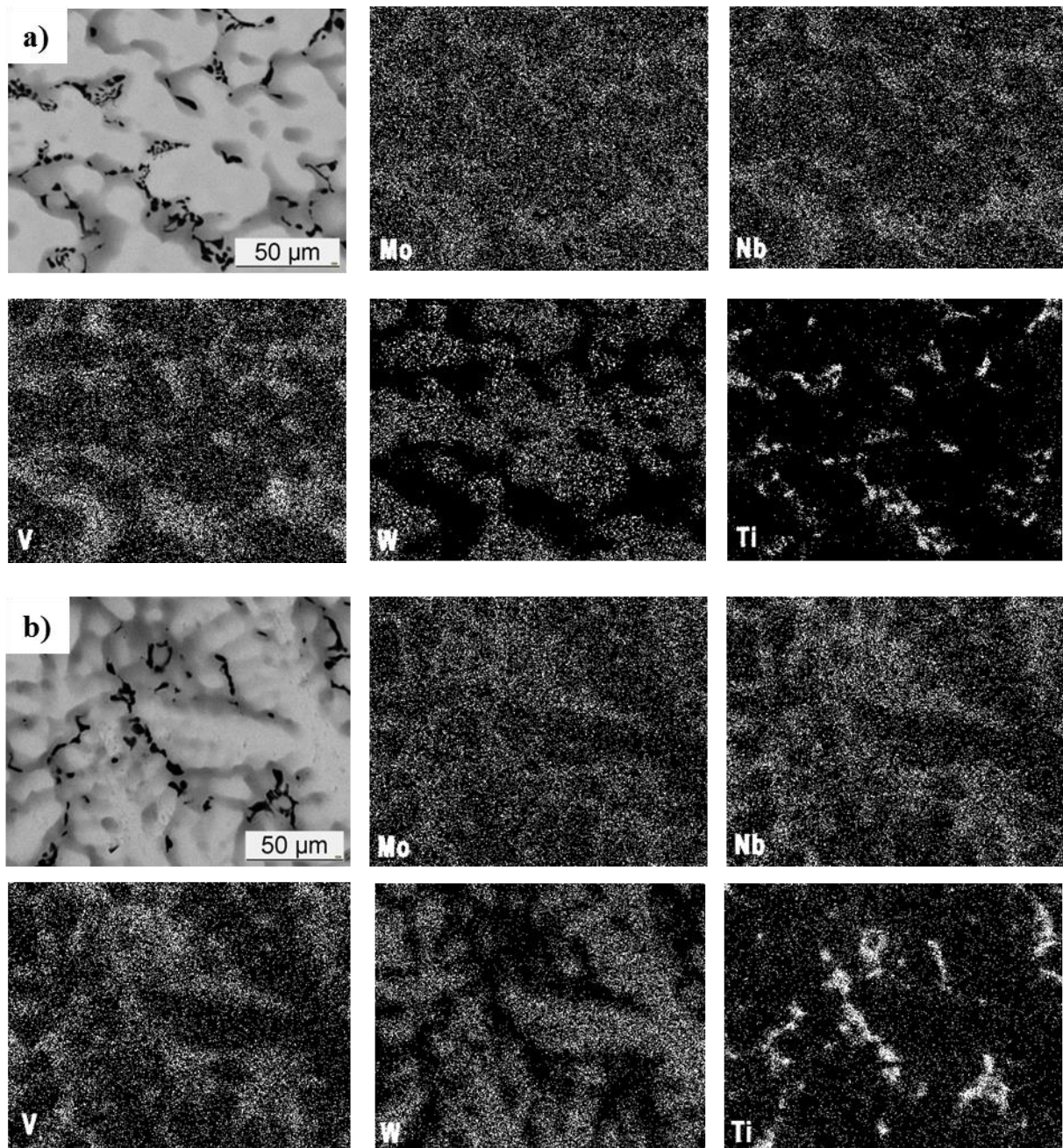


Abb.5.: EDX-Mapping a) Mo-Nb-V-W-Ti und b) Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub>

Die erzielten Ergebnisse sind in ihrer Gesamtheit als vielversprechend anzusehen. Positiv hervorzuheben ist hierbei die einheitliche krz-Gitterstruktur in allen untersuchten Legierungen. Optimierungspotential stellt die Heterogenität des Gefüges dar. Um die mechanischen Kennwerte zu verbessern und die Definition der HEA zu erfüllen, ist ein homogenes, einphasiges Gefüge anzustreben. Sowohl Wolfram, als auch Titan spielen bei der Erstarrung eine große Rolle bei der Ausbildung einer sekundären oder weiteren Ausscheidungsphasen aufgrund ihrer stark abweichenden Schmelztemperaturen. Eine Verringerung der atomaren Anteile beider Elemente auf die laut Definition erlaubten 5 at.-% und eine gezielte Wärmebehandlung des im Lichtbogenofen erschmolzenen Zustands stellen zwei mögliche Optimierungsansätze dar.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung einer Legierung, die zum einen die Kriterien für die Klassifizierung als HEA erfüllt und zum anderen ein einphasiges, homogenes Gefüge aufweist. Die Wahl der untersuchten Legierungen basiert dabei auf Voruntersuchungen von Senkov et al. [5] mit den Elementen Mo, Nb und V als Basis, welche mit W und Ti zu einem HEA legiert wurden. Die Zugabe von Titan liefert ein mehrphasiges dendritisches Gefüge mit titanreichen interdendritischen Bereichen. Eine Verringerung des Ti-Gehaltes von 25 at.-% auf 10 at.-% äußert sich in einer Reduzierung der titanreichen interdendritischen Bereiche innerhalb des Gefüges.

Die Analyse des angefertigten Pulvers mittels Röntgendiffraktometrie detektiert in beiden Fällen einen krz-Mischkristall. Die Zugabe des Elementes W zu einer Basis aus Mo, Nb und V beeinflusst durch die hohe Schmelztemperatur des Wolframs die Gefügeausbildung negativ. Es entsteht eine wolframreiche dendritische Phase sowie eine wolframarme interdendritische Phase. Die röntgendiffraktometrische Analyse zeigt einen krz-Mischkristall. Die beiden untersuchten Legierungen, die die Bedingungen zur Klassifizierung als HEA erfüllen, Mo-Nb-V-W-Ti und Mo-Nb-V-W-Ti<sub>10</sub> erstarren in einem ähnlichen Gefüge. Der unterschiedliche Ti-Gehalt äußert sich in einer geringeren Ausdehnung der titanreichen interdendritischen Phase. Eine Analyse geeigneter Wärmebehandlungsmethoden sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Ebenfalls von Interesse sind die Einflüsse auf die Gefügeausbildung verringerter Ti- und W-Gehalte auf bis zu 5 at.-%. Eine eventuelle Substitution des hochschmelzenden Elements Wolfram ist in Betracht zu ziehen.

#### Literatur

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang: *Advanced Engineering Materials* 5, (2004) 299
- [2] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang: *Materials Today* 19, (2016) 349
- [3] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent: *Materials Science and Engineering* 375-377, (2004) 213
- [4] M.C. Gao, J.W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang: *High-Entropy Alloy: Fundamentals and Applications*, Springer (2016)
- [5] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle: *Intermetallics* 19, (2011) 698
- [6] C.C. Juan, M.H. Tsai, C.W. Tsai, C.M. Lin, W.R. Wang, C.C. Yang, S.K. Chen, S.J. Lin, J.W. Yeh: *Intermetallics* 62, (2015) 76
- [7] H.Y. Chen, C.W. Tsai, C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.C. Yang, S.K. Chen,: *Science des Matériaux* 31, (2006) 685
- [8] C. Li, J.C. Li, M. Zhao, Q. Jiang: *Alloys and Compounds* 475, (2009) 752



# Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen

**M. Babutzka<sup>1,2</sup>, A. Burkert<sup>1</sup>, A. Heyn<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

<sup>2</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>3</sup> Korrosionsdiagnostik Dr. Andreas Heyn

## 1. Einleitung und Ausgangspunkt der Untersuchungen

In den letzten Jahren ist eine signifikant beschleunigte Entwicklung neuer Zinküberzugssysteme und -legierungen für die Sicherstellung des Korrosionsschutzes unter atmosphärischen Einsatzbedingungen zu beobachten. Dabei wird, meist aus Kostengründen, versucht, eine Reduzierung der Überzugsdicke unter Beibehaltung der effektiven Lebensdauer zu erreichen. Aussagen zur Dauerhaftigkeit neuartiger Überzugsvarianten im Vergleich zur klassischen Feuerverzinkung aus Kurzzeittests verbieten sich aber aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen der Deckschichtbildung. So wird z. B. in der aktuellen Version der DIN EN ISO 9224 auf mögliche Fehler bei der Abschätzung der Lebensdauer unterschiedlicher Verzinkungsvarianten verwiesen [1].

Diese Problemstellung wird zusätzlich durch die Grenzen der in der industriellen Anwendung üblichen Untersuchungsverfahren für Zinküberzüge verschärft. Es herrscht Konsens darüber, dass Zink in verschärften Klima-/Klima-Wechsel-Tests unterschiedlich stark überzeichnet wird und die Mechanismen der Korrosion von Zink in den klassischen Atmosphärentypen oder unter besonderen klimatischen Bedingungen nicht gut abgebildet werden. Dies liegt u. a. in der unverhältnismäßigen Verschärfung der Prüfbedingungen (erhöhte Temperatur, hochkonzentrierte Salzlösungen, realitätsferne Befeuchtungszeiten) begründet, um kurze Prüfzeiträume zu erreichen. Durch Verschärfung der Versuchsbedingungen werden so Korrosionsbedingungen bzw. auch Korrosionserscheinungen erzeugt, die oftmals keinerlei Relevanz unter praktischen Einsatzbedingungen haben [2]. Darüber hinaus ist die Ableitung korrosionsrelevanter Kennwerte aus künstlichen Klimatests fehlerbehaftet und z. T. kaum möglich. Bislang dominieren die Bestimmung von flächenbezogenen Masseverlusten und der Schichtdickenreduzierung sowie visuelle Bewertungsmethoden, die relativ ungenau, (zeit-)aufwendig, häufig zerstörend und damit für eine Bewertung des Korrosionsschutzes insgesamt unbefriedigend sind. Ist die Beurteilung des Korrosionsschutzes somit bereits bei den etablierten Überzugsvarianten fehlerbehaftet und ungenau, verschärft sich diese Problematik für neuartige und in Hinsicht auf ihr Korrosionsverhalten unbekannte Zinküberzugssysteme zusätzlich.

Für klassische Verzinkungen und insbesondere bei neu entwickelten Überzugslegierungen ist ein geeignetes Prüfverfahren zur Ermittlung der Dauerhaftigkeit bislang nicht verfügbar. Da für neuartige Legierungen keine Langzeiterfahrungen zum Korrosionsverhalten und zur Deckschichtbildung vorliegen, können derzeit nur mehrjährige Auslagerungsversuche unter realen klimatischen Bedingungen gesicherte Erkenntnisse zum Korrosionsverhalten unter Dauerhaftigkeitsaspekten liefern, was die Einführung und Zulassung neuer Produkte erheblich

beeinträchtigt. Aus den beschriebenen Problemfeldern bei der effizienten Korrosionsprüfung und -untersuchung an Zinküberzügen ergibt sich somit die Notwendigkeit nach einem Mess- und Prüfverfahren, das die folgenden Eigenschaften besitzt bzw. in der Lage ist, folgende Fragestellungen zu klären:

- zerstörungsfreie bzw. minimalinvasive Prüfung,
- Beschreibung der Deckschichtbildung, -umbildung und -degradation,
- Ermittlung von korrosionsrelevanten Kennwerten zur Beschreibung der momentanen Korrosionsschutzfähigkeit und zum Vergleich verschiedener Überzugsvarianten,
- Prognosen zur Abschätzung der Lebensdauer des Überzugs.

Die systematische Betrachtung der Entwicklungen der letzten Jahre zeigt, dass die üblichen Verfahren den aktuellen Anforderungen schon vom Ansatz her nicht gerecht werden können und auch die bisher betriebene, fortlaufende Variation und Anpassung der Prüfbedingungen keinen grundlegend neuen Lösungsansatz bieten können. Ein solcher ergibt sich nur, wenn zur Bewertung nicht mehr ein Korrosionsabtrag in relativ kurzen Prüfzeiten erreicht werden muss, sondern die Überzüge hinsichtlich der kinetischen Eigenschaften der Deckschichtbildung und -auflösung umfassend beschrieben werden können, was nur durch den Einsatz elektrochemischer Untersuchungsmethoden möglich ist. Elektrochemische Verfahren ermöglichen mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit die Bestimmung von korrosionsrelevanten Kennwerten und eine charakteristische Beschreibung des Korrosionssystems oder der Grundlagen eines Korrosionsmechanismus. Bei Zinküberzügen ergeben sich dennoch Probleme, da die schützenden Deckschichten unter Einfluss des wässrigen Prüfelektrolyten häufig nur kurzzeitig stabil sind und sich durch Kontakt mit dem Prüfelektrolyten in ihrer Zusammensetzung umbauen oder auflösen.

Hier bietet der Einsatz gelartiger Elektrolyte für elektrochemische Laboruntersuchungen eine Alternative und es kann ein neuer Prüfansatz beschritten werden. Gelartige Elektrolyte bilden einen dünnen Feuchtfilm an der Grenzfläche Gel/Metalloberfläche aus. Durch eine elektrochemische Instrumentierung können dann reproduzierbar geeignete Kennwerte wie Polarisationswiderstände und Korrosionsströme ermittelt werden, die Aussagen zur Deckschichtbildung und zur Stabilität der gebildeten Deckschichten ermöglichen [3]. Dabei ist die Prüfung mit gelartigen Elektrolyten minimalinvasiv, da die natürlich gebildeten Deckschichten auf Zinküberzügen nur in geringem Maße durch den dünnen Feuchtfilm des gelartigen Elektrolyten beeinflusst werden [3-5]. In systematischen Versuchsreihen konnten bereits der Mehrwert und die Vorteile der Anwendung gelartiger Elektrolyte für die Beschreibung der Deckschichtbildung bei Zink nachgewiesen werden [6-8]. Trotz der beschriebenen Vorteile ist die Verwendung von gelartigen Elektrolyten über einzelne Laboranwendungen in der Korrosionsforschung hinaus bisher nicht weit verbreitet. Vereinzelt erfolgreiche Anwendungen im Bereich der Qualitätssicherung [9-11] und des Corrosion Monitoring [5] zeigen aber das Potenzial auf, welches dieser neuartige Prüfansatz besitzt.

Dieser Beitrag stellt den neuen Prüfansatz mittels gelartiger Elektrolyte am Beispiel von Reinzinkoberflächen vor. Durch systematische Versuchsreihen werden die Vorteile der Methode bei der Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen aufgezeigt und verdeutlicht.



## 2. Probenmaterial und Versuchsbedingungen

Für die Untersuchungen standen Probenbleche aus Reinzink (99,5 Gew.-% Zn) mit einer Blechdicke von 0,8 mm zur Verfügung. Die Bleche wurden zunächst gereinigt und entfettet. Dann wurden die Proben mit einer 1 M NaOH-Lösung für 5 Minuten im Ultraschallbad gebeizt, mit Ethanol abgespült und unter einem warmen Luftstrom getrocknet, um die vorhandenen, undefiniert ausgebildeten Deckschichten zu entfernen und die Probenoberflächen gezielt zu aktivieren. Somit besaßen alle Proben die gleichen Ausgangsbedingungen.

In einer ersten Versuchsreihe sollte an den Probenblechen der Einfluss des Prüfelektrolyten verdeutlicht werden. Dafür wurden die zuvor aktivierten Probenbleche zur Ausbildung einer Deckschicht unter den folgenden klimatischen Bedingungen gelagert und nach 120 Tagen zur Messung entnommen:

- konstant 96 % r. F. in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur,
- Freibewitterung an Stadtatmosphäre.

Die Proben wurden nach der Auslagerung sowie bei aktivierter Oberfläche elektrochemisch untersucht. In der Tabelle 1 sind die beiden Elektrolytvarianten zusammengestellt, die für die elektrochemischen Untersuchungen an den Zinkproben verwendet wurden.

Tabelle 1: Verwendete Elektrolytvarianten und ihre Zusammensetzung

Variante	Elektrolytart	Zusammensetzung
A	gelartiger Elektrolyt	polymerisierte Agar-Lösung mit 260 ppm Chlorid
B	wässriger Elektrolyt	0,1 M NaCl-Lösung (~3540 ppm Chlorid)

Bei Variante A handelte es sich um kreisrunde Gelpads auf Agar-Basis mit einem Durchmesser von 19 mm und einer Paddicke von 3 mm. Daraus ergibt sich für das Gelpad ein theoretisches Elektrolytvolumen von 0,9 ml. Die Messfläche bei Gelpadeinsatz betrug 2,84 cm<sup>2</sup>. Für die Herstellung der Pads wurde eine definierte Menge hochreines Agarpulver in vollentsalztes Wasser gegeben und anschließend bei erhöhter Temperatur polymerisiert. Danach besaß der gelartige Elektrolyt eine gallertartige Konsistenz, eine dichte Oberfläche mit keiner makroskopisch erkennbaren Porosität und konnte in die für die Prüfung gewünschten Abmaße gebracht werden. Als wässriger Elektrolyt (Variante B) wurde eine 0,1 M Natriumchlorid-lösung gewählt, die als typischer Elektrolyt für Korrosionsuntersuchungen im Labormaßstab zur Anwendung kommt. Beide Elektrolytvarianten besaßen eine vergleichbare Elektrolytleitfähigkeit von 0,004 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> bzw. 0,003 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Sowohl für die Gelpads als auch für die wässrigen Elektrolyte wurden als Gegenelektrode (GE) ein Titanmischoxidnetz und eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode als Bezugselektrode (BE) verwendet. Als Arbeitselektrode (AE) wurde die Probe geschaltet. Die Messungen mit wässrigem Elektrolyten erfolgten mit Hilfe einer Aufsatzmesszelle, woraus sich eine Messfläche von 3,14 cm<sup>2</sup> und ein Elektrolytvolumen von 6,3 ml ergaben. Das Prinzip der Messung bei Einsatz eines Gelpads wird in Abbildung 1 verdeutlicht.

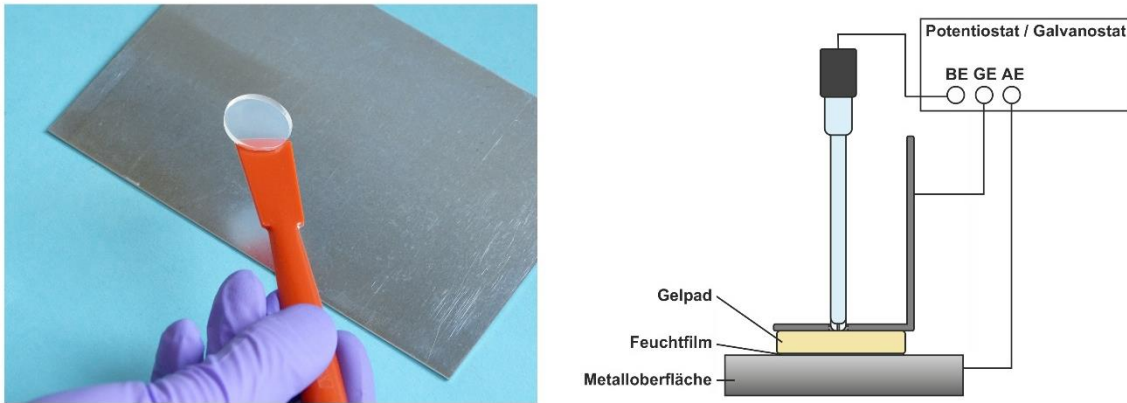


Abbildung 1: Prinzip der Gelpadmessung, links: Gelpad vor dem Auflegen auf die Probenoberfläche, rechts: prinzipieller Messaufbau bei Verwendung eines gelartigen Elektrolyten

Unter Verwendung des jeweiligen Elektrolyten wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten das Korrosionspotential beobachtet und aufgenommen. Anschließend wurden mittels dynamischer Polarisation Stromdichte-Potential-Kurven ausgehend von  $-50 \text{ mV}$  bis  $+50 \text{ mV}$  vs.  $E_{\text{korr}}$  bestimmt. Polarisiert wurde mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von  $1 \text{ mV/s}$  in anodische Richtung. In einem Potentialbereich mit geringer Abweichung vom Freien Korrosionspotential ( $\pm 10 \text{ mV}$  vs.  $E_{\text{korr}}$ ) wurden anschließend Lineare Polarisationswiderstände ( $R_p$ ) als Kennwerte für die momentane Schutzwirkung der Deckschichten ermittelt. Zusätzlich zu den elektrochemischen Messungen wurde die Benetzbarkeit der Oberflächen durch einen Wassertropfen mittels eines Mobile Surface Analyzer (MSA) der Firma Krüss untersucht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der zeitliche Verlauf der Deckschichtbildung an Reinzinkproben untersucht. Die zuvor aktivierten Proben wurden dafür unter den folgenden Bedingungen gelagert:

- konstant 96 % r. F. in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur,
- konstant 33 % r. F. in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur,
- Freibewitterung an Stadtatmosphäre.

Zu definierten Zeitpunkten wurden die Proben entnommen, Lineare Polarisationswiderstände bestimmt und die Proben anschließend wieder in die Gefäße gelegt bzw. der Freibewitterung ausgesetzt. Für die Messungen wurden der gelartige Elektrolyt (Elektrolytvariante A aus Tabelle 1) und der entsprechende Messaufbau (Abbildung 1) verwendet. Aus den Widerständen wurden über die Beziehung

$$i_{\text{korr}} = \frac{B_{\text{Zink}}}{R_p} \quad (1)$$

Korrosionsstromdichten ( $i_{\text{korr}}$ ) als Maß für die Auflösungskinetik der Deckschicht berechnet. Der Wert für  $B_{\text{Zink}}$  ist abhängig von  $R_p$  und wurde mittels der Gleichungen aus [8] ermittelt.

Für alle elektrochemischen Versuche wurde ein Potentiostat/Galvanostat Interface 1000 von Gamry Instruments verwendet. Es wurden jeweils mindestens drei Messungen pro Probenzustand durchgeführt. Abweichungen bei den dargestellten  $i_{\text{kor}}$ -Werten werden im Folgenden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt, da sie innerhalb eines vertretbaren Rahmens von  $\pm 10\%$  vom Mittelwert lagen. Alle elektrochemischen Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur.

### 3. Probenmaterial und Versuchsbedingungen

#### 3.1 Vergleich gelartiger und wässriger Elektrolyt am Beispiel von Reinzink

In Abbildung 2 ist das Erscheinungsbild und die Benetzbarkeit der Probenoberflächen mittels liegendem Wasserstropfen bei aktivierter (gebeizter) Oberfläche und nach 120 Tagen Auslagerung dargestellt.

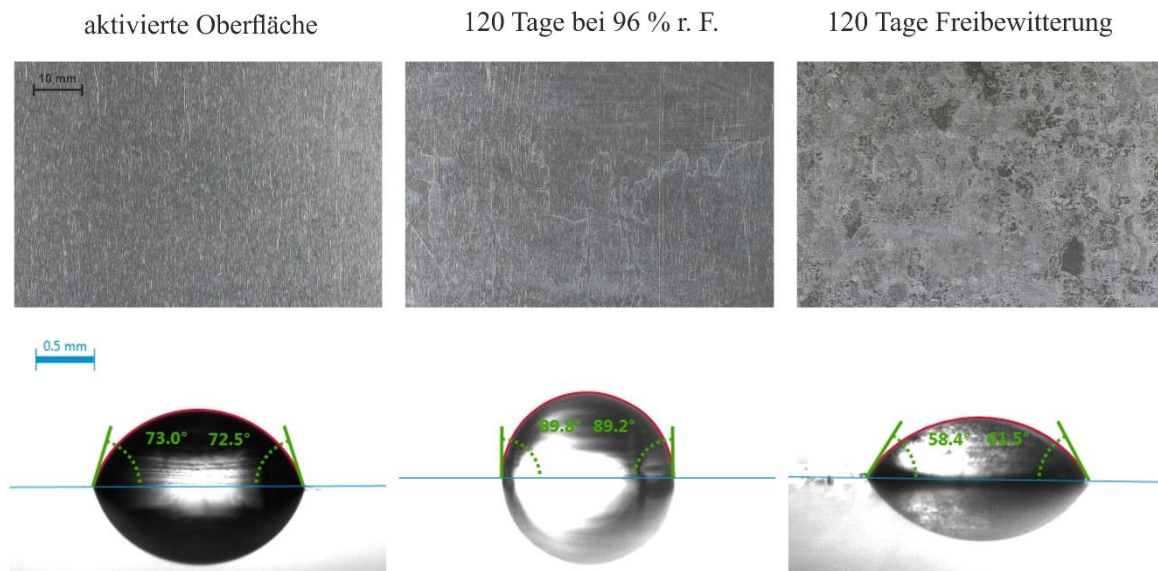


Abbildung 2: Erscheinungsbild und Benetzbarkeit der Oberfläche von Reinzink unter verschiedenen Atmosphärenbedingungen, Benetzbarkeit durch entsprechende Kontaktwinkel beurteilt mittels liegendem Wassertropfen

Im aktivierten Zustand ist keine Deckschicht auf der Oberfläche zu erkennen und die Probe zeigt eine gute Benetzbarkeit. Nach 120 Tagen Lagerung bei konstant 96 % r. F. hat sich eine weiß schimmernde Deckschicht aus Korrosionsprodukten gebildet, die mit bloßem Auge nur unter günstigem Lichteinfall zu erkennen war. Die Deckschicht lässt sich aber anhand der verschlechterten Benetzbarkeit nachweisen. Bei Freibewitterung bildete sich auf der Oberfläche eine gut sichtbare und dichte Deckschicht aus Korrosionsprodukten aus, die sich durch eine bessere Benetzbarkeit von den beiden anderen Zuständen unterscheidet.

Im Folgenden wird verdeutlicht, wie sich diese Oberflächenzustände elektrochemisch in Abhängigkeit des Prüfelektrolyten verhalten. Die Abbildung 3 zeigt über einen Zeitraum von 10 Minuten ab dem ersten Elektrolytkontakt jeweils einen repräsentativen Potentialverlauf pro Probenzustand. Dargestellt sind die Potentialverläufe für die aktivierte Probenoberfläche und für die unter unterschiedlichen Bedingungen ausgelagerten Oberflächen.

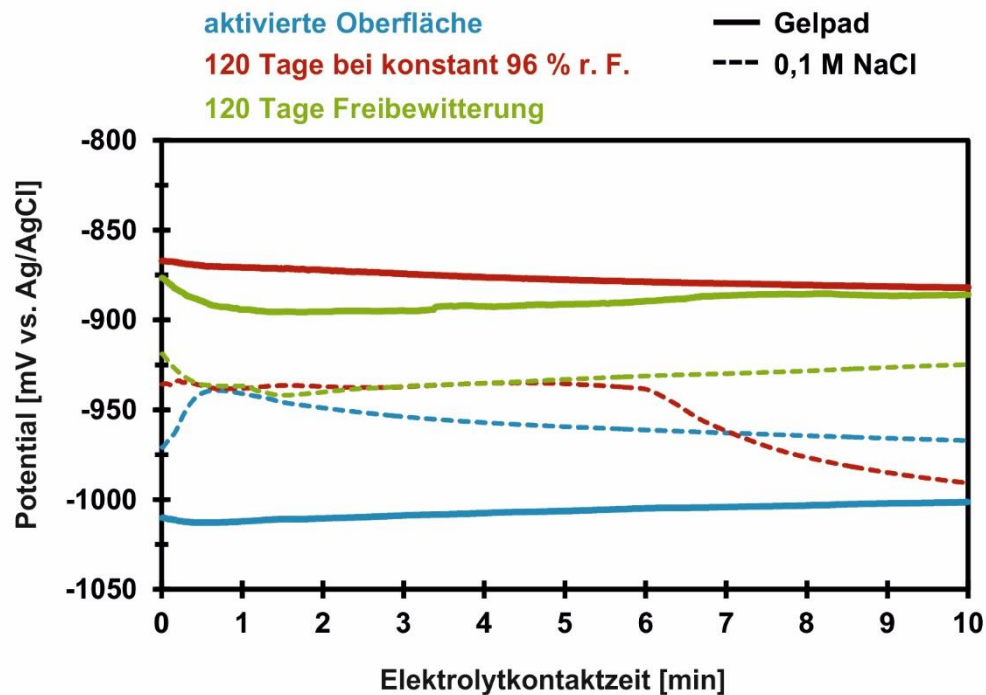


Abbildung 3: Potentialverläufe an Reinzink mit aktivierter Oberfläche und unterschiedlich ausgebildeten Deckschichten bei Variation des Prüfelektrolyten

Die Potentialmessung zeigt typische Potentialbereiche für eine Zinkoberfläche, aber unterschiedliche Trends in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes und des Elektrolyten. Beim Einsatz des Gelpads als Prüfelektrolyt weisen die Potentialverläufe über den gesamten Messzeitraum ein stetiges Potential ohne Potentialeinbrüche oder eine übermäßige Potentialdrift auf. Die ausgelagerten Proben besitzen aufgrund der Deckschichtbildung ein um 150 mV positiveres Potential als die aktivierte Probe. Die Probenzustände „aktiv“/„schützende Deckschicht“ lassen sich somit mittels Gelpad gut unterscheiden. Eine Unterscheidung der beiden für 120 Tage ausgelagerten Probenzustände untereinander ist aber über das Potential nicht möglich. Hierfür wird ein zusätzlicher kinetischer Kennwert (Korrosionsstromdichte, Polarisationswiderstand) benötigt. Bei Verwendung einer 0,1 M NaCl-Lösung als Prüfelektrolyt liegen die Potentiale näher beieinander und unterscheiden sich nur in einem Bereich von 50 mV, wodurch die Oberflächenzustände anhand der Potentiallage schwerer zu differenzieren sind. Eine Besonderheit zeigt sich im Potentialverlauf der zuvor bei konstant 96 % r. F. ausgelagerten Probenoberfläche. Nach etwa 6-minütigem Elektrolytkontakt bricht das Potential stetig ein und verschiebt sich in kathodische Richtung. Dieser Trend konnte bei allen Messungen an dieser Oberfläche beobachtet werden und ist ein erster Hinweis darauf, dass bei Kontakt mit einem wässrigem Elektrolyten die gebildete Deckschicht stark beeinflusst und auch zerstört werden kann.

Diese Vermutung wird durch die sich direkt anschließenden Polarisationsmessungen bestätigt. Diese zeigen die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten der drei verschiedenen Oberflächenzustände nach der 10-minütigen Potentialmessung. In Abbildung 4 sind jeweils repräsentative Stromdichte-Potential-Verläufe und Mittelwerte der ermittelten Polarisationswiderstände dargestellt.

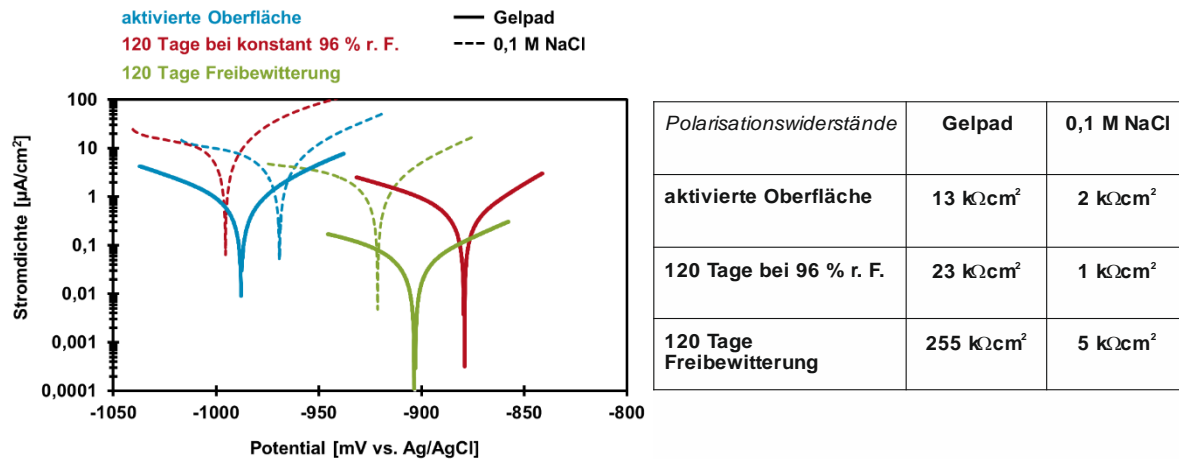


Abbildung 4: Mittelwerte der ermittelten Korrosionsstromdichten für Reinzink mit unterschiedlich ausgebildeten Deckschichten bei Variation des Prüfelektrolyten

Die Kurvenverläufe und die Lage der freien Korrosionspotentiale unterscheiden sich in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten und des Oberflächenzustandes. Die Verwendung des Gelpads hemmt die ablaufenden Korrosionsreaktionen im Vergleich zum wässrigen Elektrolyten unabhängig vom Oberflächenzustand. Grund dafür sind der dünne Feuchtfilm und die im Gelpad gehemmten Diffusionsbedingungen. Bei einem wässrigen Elektrolyten mit seinem vergleichsweise größeren Elektrolytvolumen und den guten Diffusionsbedingungen kann die Metallauflösung dagegen ungehemmter stattfinden. Dadurch können sich Deckschichten unter Einfluss eines wässrigen Prüfelektrolyten umbauen und auch auflösen. Die ermittelten linearen Polarisationswiderstände ermöglichen als spezifische Kennwerte einen schnellen Überblick über den Zustand der Deckschichten. Bezüglich der verschiedenen Oberflächenzustände bestätigen die Gelpads die Erwartungen. Es zeigt sich eine klare Abstufung der Deckschichtstabilität, wobei sich nach 120 Tagen Freibewitterung die stabilste Deckschicht ( $255 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ) ausgebildet hat. An der aktiven Oberfläche wird ein geringer Widerstandswert von  $13 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  gemessen, der charakteristisch für diesen Zustand ist. Bei Einsatz des wässrigen Elektrolyten zeigen sich dagegen um ein Vielfaches geringere Polarisationswiderstände. Wie bereits bei der vorangegangenen Potentialmessung vermutet, zeigt sich bei der Oberfläche nach 120 Tagen Auslagerung bei 96 % r. F. eine aktive Oberfläche mit einem niedrigen Polarisationswiderstand, resultierend aus der Auflösung der Deckschicht unter Einfluss des wässrigen Elektrolyten.

### 3.2 Beschreibung der Deckschichtbildung an einer Reinzinkoberfläche

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass gelartige Elektrolyte natürlich gebildete Zinkdeckschichten geringer beeinflussen als ein im Labormaßstab typischer wässriger Prüfelektrolyt. Gelartige Elektrolyte sind minimalinvasiv und erlauben somit eine Beschreibung der Deckschichtbildung, die mit den wässrigen Elektrolytvarianten nicht möglich

wäre. Die Abbildung 5 verdeutlicht die Deckschichtbildung unter verschiedenen Umgebungsbedingungen (konstant niedrige Feuchtigkeit, hohe Feuchtigkeit, Freibewitterung) an einer aktivierten Reinzinkoberfläche über einen Untersuchungszeitraum von 91 Tagen.

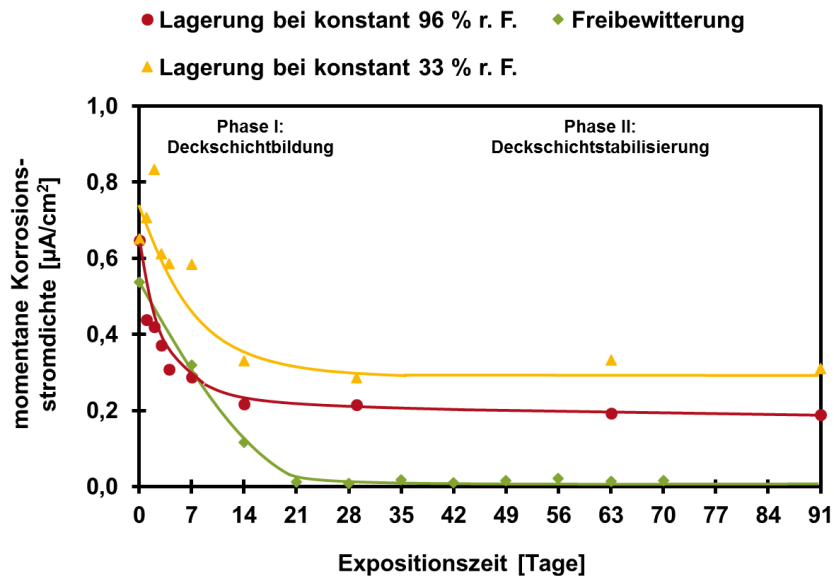


Abbildung 5: Abnahme der Korrosionsstromdichte infolge von Deckschichtbildung, aktiviertes Reinzinkblech, gelagert unter verschiedenen Atmosphärenbedingungen, Verwendung von gelartigem Elektrolyten als Prüfelektrolyt

Die zunächst hohe Korrosionsstromdichte bei aktivierter Oberfläche nimmt bei allen Zuständen innerhalb der ersten 14 Tage stark ab. Grund dafür ist die Bildung von Deckschichten aus verschiedenen Zinkkorrosionsprodukten auf den Oberflächen. Diese hemmen die weitere aktive Auflösung. Nach etwa 21 Tagen stellen sich die Korrosionsstromdichten jeweils auf ein relativ konstantes Niveau ein. Dieses ist abhängig von den Eigenschaften und der Stabilität der gebildeten Deckschichten. Unter konstanten Umgebungsbedingungen zeigen sich bereits Unterschiede in der Höhe der gemessenen Korrosionsstromdichte. So wird bei niedrigerer Feuchtigkeit (konstant 33 % r. F.) eine höhere Stromdichte beobachtet als bei konstant hoher Feuchtigkeit (96 % r. F.), da sich eine weniger stabile Deckschicht ausgebildet hat. Dennoch wird auch bei konstant hoher Feuchtigkeit eine vergleichsweise hohe Korrosionsstromdichte gemessen. Eine konstant hohe Feuchtigkeit alleine reicht demnach nicht zur Ausbildung einer dauerhaft stabilen Deckschicht bei Zink aus.

Bei Freibewitterung läuft die Deckschichtbildung dagegen unter anderen Voraussetzungen ab. Aufgrund der Beregnung und des Wechsels von Feucht- und Trockenzyklen kann sich eine stabile Deckschicht aus Zinkkorrosionsprodukten ausbilden, die die weitere Auflösung stark hemmt. Dies spiegelt sich in den um ein Vielfaches geringen Stromdichtewerten wider.



#### **4. Schlussfolgerungen**

In diesem Beitrag wurden unter Verwendung eines gelartigen Elektrolyten auf Agar-Basis und einer 0,1 M NaCl-Lösung verschiedene Deckschichtzustände an Reinzinkproben untersucht und hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens verglichen.

Die Ergebnisse ermöglichten Aussagen zur Stabilität der Deckschichten unter Einfluss der jeweiligen Prüfelektrolytvariante. Mit den verwendeten Gelpads konnte bei den gegebenen Bedingungen minimalinvasiver gemessen und gesicherte Kennwerte bestimmt werden. Die Verwendung eines für die Korrosionsprüfung typischen wässrigen Elektrolyten beeinflusste dagegen die Deckschichten auf den untersuchten Zinkoberflächen in höherem Maße und hat in einem Fall auch zur Auflösung der Deckschicht geführt. Ursache ist die Hemmung der Reaktionen bei Einsatz des Gelpads.

Durch Anwendung der neuen Prüfmethode konnte die Deckschichtbildung von Zink unter Konstantklima (niedrige und hohe Luftfeuchtigkeit) und Freibewitterung an Stadtatmosphäre beobachtet und nachvollzogen werden. Dabei zeigten sich Unterschiede in der Bildung und der Stabilität der Deckschichten in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen. Die positiven Eigenschaften des gelartigen Elektrolyten als Prüfmittel ermutigen zu weiteren Untersuchungen hinsichtlich Verwendbarkeit und Anwendungsgrenzen in der Korrosionsforschung und -prüfung.

Durch diesen neuen Prüfansatz können Verzinkungen unter verschiedenen klimatischen Bedingungen untersucht und beurteilt werden.

## 5. Literaturquellen

- [1] DIN EN ISO 9224:2012: Korrosion von Metallen und Legierungen – Korrosivität von Atmosphären – Anhaltswerte für die Korrosivitätskategorien
- [2] A. Burkert, A. Heyn, Th. Müller: Prüf- und Untersuchungsverfahren – Grundlagen, Zielstellungen, Methoden und Entwicklungen, Tagungsband zur GfKORR-Jahrestagung 2013: „Untersucht, geprüft und dann... Lässt sich Korrosion vorhersagen?“, Hrsg. GfKORR – Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., S. 10-16
- [3] M. Babutzka, A. Heyn: Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten, Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen Band 59: 18. Werkstofftechnisches Kolloquium der TU Chemnitz (2016), S. 313-323
- [4] M. Babutzka, A. Heyn: Corrosion investigations by using gel-type electrolytes. In: EUROCORR 2016-Conference Proceedings, paper P-56097
- [5] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, B. Ramirez Barat: A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques, *Electrochem. Commun.* 41 (2014), S. 16-19
- [6] M. Babutzka, A. Burkert, A. Heyn: Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten an natürlich gebildeten Zinkdeckschichten, Tagung Werkstoffprüfung 2016 – Fortschritte in der Werkstoffprüfung für Forschung und Praxis, S. 125-130
- [7] M. Babutzka, A. Burkert, A. Heyn: Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen, 16. Tagung „Korrosionsschutz in der maritimen Technik“, S. 35-44
- [8] M. Babutzka, A. Heyn: Dynamic tafel factor adaption for the evaluation of instantaneous corrosion rates on zinc by using gel-type electrolytes, In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 19th Chemnitz Seminar on Materials Engineering, 181 (2017)
- [9] Patent-Nr. 10 2010 037 775: Auflage für den Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen und Verfahren zum Nachweis von korrosionsempfindlichen Metalloberflächen. 08.05.2014
- [10] Detektion korrosionsempfindlicher Oberflächen nichtrostender Stähle durch die Verarbeiter, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben IGF-Nr. 17136 N/1, 2014
- [11] A. Burkert, H. S. Klapper, J. Lehmann: Novel strategies for assessing the pitting corrosion resistance of stainless steel surfaces, *Mater. Corros.* 64 (2013), S. 675-682

# Bewertung der Korrosivität von Atmosphären anhand von Wetterdaten

**A. Heyn**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinebau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

Korrosionsdiagnostik Dr. Andreas Heyn, Magdeburg

## 1 Einleitung

Unsere Gebrauchsmetalle korrodieren unter atmosphärischen Bedingungen bevorzugt nach elektrochemischen Mechanismen, die nur mit einem Elektrolyten an der Oberfläche ablaufen können. Ohne Elektrolyten ist die Korrosion praktisch zu vernachlässigen, weshalb die Befeuchtungsdauer eine wichtige Kenngröße bei der Bewertung der Korrosivität von Atmosphären ist. Durch sie wird aber nicht nur die Dauer der Metallauflösung bestimmt, sondern indirekt auch Art und Geschwindigkeit von nachgelagerten Reaktionen, die zur Bildung von Deck- oder Passivschichten führen, die wiederum die Korrosionsgeschwindigkeit stark beeinflussen können. Faktoren, die zur Befeuchtung einer Oberfläche führen, sind sehr vielfältig und die konkrete Bauteilsituation an einem bestimmten Standort gestaltet sich meistens als so komplex, dass die tatsächliche Dauer der Befeuchtung unzugänglich bleibt.

Die normative Einteilung der Korrosivität der Atmosphäre an einem bestimmten Standort wird daher bevorzugt durch Auslagerung von Standardproben von Gebrauchsmetallen und Bestimmung des Abtrags im ersten Jahr der Auslagerung vorgenommen, siehe DIN EN ISO 9226 [1]. Die Befeuchtungsdauer ( $\tau$ ) wird für eine rein informative Abschätzung der Korrosivität von Atmosphären herangezogen und nach DIN EN ISO 9223 als der Zeitraum definiert, während dem eine metallische Oberfläche mit einem adsorbierten und/oder flüssigen Elektrolytfilm bedeckt ist, der in der Lage ist, atmosphärische Korrosion hervorzurufen. Die chemische Zusammensetzung des Elektrolytfilms wird primär durch Salze (Meersalz, Streusalz) und  $\text{SO}_2$  beeinflusst, weshalb diese Stoffe ebenfalls zur Abschätzung der Korrosivität herangezogen werden. Zur Bestimmung von  $\tau$  wird die Zeit pro Jahr ermittelt, in der die Temperatur  $> 0^\circ\text{C}$  und die relative Luftfeuchte  $> 80\%$  liegt [2]. In der Fachliteratur finden sich auch alternative Berechnungsmethoden zur Bestimmung der Befeuchtungsdauer aus Wetterdaten, häufig korreliert aus Beobachtungen bei Forschungsprogrammen zur atmosphärischen Korrosion [3, 4]. Tidblad et al. [5] wollten mit ihrem Modell z.B. der höheren Befeuchtungsdauer in kälteren Klimaten Rechnung tragen und deren Bestimmung weiter vereinfachen. In der von ihnen aufgestellten Beziehung aus normal-verteilter Temperatur und beta-verteilter Luftfeuchte lässt sich eine Befeuchtungsdauer allein aus den Jahresmittelwerten der beiden Kennwerte errechnen. Von Interesse ist, wie gut diese Vereinfachung mit Werten der Befeuchtungsdauer an spezifischen Standorten übereinstimmt, die nach Norm ermittelt wurden.

Eingangsdaten für die Bestimmung der Befeuchtungsdauer können durch kontinuierliche Messungen am jeweiligen Standort oder aus online verfügbaren Wetterdaten gewonnen werden. Der Deutsche Wetterdienst (DWD) betreibt aktuell ein relativ dichtes Messnetz von online-Wetterstationen in ganz Deutschland, die stündlich oder täglich Werte aufnehmen. Diese Daten sind über den Service WESTE-XL des DWD abrufbar und für nichtkommerzielle Zwecke frei nutzbar. Neben der einfachen Abschätzung der Befeuchtungsdauer anhand von

Wetterdaten lassen sich weitere korrosionstypische Eigenheiten von verschiedenen Standorten aufdecken, wenn man statistische Methoden bei einer explorativen Datenanalyse anwendet. Von Interesse können z.B. die statistische Verteilung und die Schwankungsbreiten von Temperatur- und Feuchtwerten sein, woraus sich die Wahrscheinlichkeit von Feucht-Trocken-Wechseln abschätzen lässt. Wann und an welchen Standorten diese im Jahres- oder Tagesverlauf mehr oder weniger häufig auftreten, erlaubt eine bessere Einschätzung der Korrosivität. Besonders bei deckschichtbildenden Materialien wie Zink (verzinkter Stahl) wirkt sich der Ablauf von Feucht-Trocken-Wechseln stark auf die langfristige Korrosionsbeständigkeit aus.

Die Wetterdaten können außerdem mit individuell aufgenommenen Messwerten spezifischer Mikroklimata verglichen werden, um standorttypische Eigenheiten aufzudecken. Die vom DWD bereitgestellten Daten stammen von Sensoren auf Messfeldern, deren Aufbau streng vorgegeben ist, um die Werte untereinander und frei vom Einfluss individueller Mikroklimata vergleichen zu können. Das bedeutet gleichzeitig, dass sie auch als Datenbasis für die Korrelation mit individuellen Mikroklimaten gut geeignet sind.

## **2 Wetterdaten des DWD**

Seit 2015 ist der DWD ein maßgeblicher Bestandteil des Deutschen Klimadienstes (DKD), einem *Netzwerk von Behörden und Ämtern, die regelmäßig, verlässlich und auf lange Zeit angelegte Klimainformationen und Klimadienstleistungen operationell zur Verfügung stellen*. Damit wird das *globale Rahmenwerk für Klimadienste (Global Framework for Climate Services, GFCS) national umgesetzt und somit sichergestellt, dass die Bereitstellung von Klimainformationen und Klimadienstleistungen auf nationaler Ebene wissenschaftlich korrekt, nutzergerecht, kohärent und verlässlich erfolgt* [6]. Nach Quellen des DWD [7] werden derzeit in Deutschland (Stand 2017) 182 hauptamtliche Wetterwarten und Wetterstationen sowie 1784 nebenamtliche Wetter- und Niederschlagsstationen betrieben, davon 842 Online-Stationen mit stündlichen Daten und 713 Stationen mit täglicher Handeingabe.

Wenn man Wetterdaten wie Temperatur, relative Luftfeuchte und Niederschlagsmengen vom DWD für die Charakterisierung der Korrosivität heranziehen möchte, ist es wichtig zu wissen, unter welchen Bedingungen die Messwerte zustande kommen. Das so genannte Bodenmessnetz des DWD [8] beinhaltet Wetterwarten, deren Messfeld eine vorgegebene Größe von 25 m x 25 m besitzt und dass nach einheitlichen Gesichtspunkten errichtet wird. Für die Kennwerte Temperatur und Luftfeuchte ist festgelegt, dass die Messung in 2 m Höhe an einer freien unbeschatteten Stelle zu erfolgen hat, ohne dass die Vegetation Einfluss nimmt. Dazu werden Wetterhütten errichtet, in denen sich die Sensoren befinden; heute zumeist kapazitive Feuchte-detektoren und Pt100-Elemente zur Temperaturmessung. Die Ermittlung der Niederschlagswerte erfolgt an einer anderen Stelle, windgeschützt in 0,5 m Höhe über dem Erdboden. Die Messwerte werden somit unter gleichen Rahmenbedingungen erfasst. Damit sind die Daten für den Vergleich der Korrosivität von Atmosphären in unterschiedlichen Regionen untereinander gut geeignet, aber auch als Vergleichsbasis für spezifische Mikroklimata.

Nach Anmeldung über den Service Weste-XL [9] kann man die Daten im Internet abrufen und für nichtkommerzielle Zwecke frei nutzen. Als Quelle muss dabei immer die Datenbasis des DWD kenntlich gemacht werden. Nach Auswahl der Art der Messwerte, des Zeitraumes und des Ortes der Messstation werden einzelne Datensätze mit bis zu 10.000 Messwerten in verschiedenen Datei-Formaten zur Verfügung gestellt.

### 3 Vergleich von Wetterdaten (DWD) der Standorte Helgoland und Magdeburg

Über den Service WESTE-XL des DWD wurde von der Wetterstation Helgoland und einer Wetterstation in Magdeburg die Werte für Temperatur, relative Luftfeuchte und die Niederschlagsmenge bezogen. Es wurden u.a. Tagesmittelwerte von 2010 bis 2016 ausgewertet sowie Stundenmittelwerte für das Jahr 2016. Beweggrund für die Wahl dieser beiden Standorte ist, dass sie jeweils typisch für Meeres- und Stadtklima sind und sich daher eine vergleichende Betrachtung anbietet. Das Klima auf der Insel Helgoland ist aufgrund der Lage inmitten der Nordsee als sehr feucht und damit stärker korrosiv einzuschätzen. Aus diesem Grund befindet sich auch ein Auslagerungsstand für Korrosionsproben an diesem Standort, an dem Fachkollegen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin) und der Autor selbst regelmäßig Proben auslagern und bewerten. Die Wetterstation befindet sich ca. 50 m vom Auslagerungsstand entfernt.

Der Standort Magdeburg dagegen kann als Stadtklima bezeichnet werden. Hier befindet sich das Institut für Werkstoff- und Fügetechnik (IWF), an dem ebenfalls Proben ausgelagert und lokale Wetterdaten zur Korrelation aufgenommen werden, siehe dazu Kapitel 4. Die nächstgelegene online-Wetterstation des DWD befindet sich ca. 6 km vom IWF entfernt im Stadtteil Sudenburg, Aßmannstraße 1-3.

Aus den Daten von 2010 bis 2016 wurden zunächst die jährlichen Mittelwerte für Temperatur (T) und relative Luftfeuchte (rF) aus Tagesmittelmittelwerten bestimmt. Dann wurde die prozentuale Befeuchtungsdauer ermittelt, definiert nach DIN EN 9223 als Zeiten, in denen  $T > 0\text{ °C}$  und  $rF > 80\%$  ist. Um den möglichen Einfluss einer darüber hinausgehenden Befeuchtung durch Regen abzuschätzen, wurde der Aufschlag an Prozentpunkten bestimmt, bei dem  $rF < 80\%$ , aber die Niederschlagsmenge  $> 5\text{ mm/d}$  ist. Außerdem wurde anhand der Jahresmittelwerte für T und rF die Befeuchtungsdauer nach der Tidblad-Formel [5] errechnet und der Unterschied zwischen den Methoden bestimmt. In Tabelle 1 sind die ermittelten Werte für Magdeburg und Helgoland für die Jahre 2010 bis 2016 zusammengefasst.

Tabelle 1: Jahresmittelwerte für Temperatur, relative Feuchte, Befeuchtungsdauer (TOW) nach gültiger Norm und Tidblad et al. sowie Abweichungen durch Regen und Art der Bestimmung

Ort	Jahr	T [°C]	rF [%]	TOW 9223 [%]	zus. Regen > 5mm/d [%]	TOW Tidblad [%]	TOW Differenz
Magdeburg	2010	8,51	77,15	27,67	4,38	44,50	16,83
Magdeburg	2011	10,60	74,76	31,78	3,84	42,71	10,93
Magdeburg	2012	10,00	75,80	33,33	1,64	44,01	10,68
Magdeburg	2013	9,75	77,82	39,73	1,37	47,63	7,90
Magdeburg	2014	11,20	78,52	39,73	4,38	50,98	11,25
Magdeburg	2015	10,90	75,17	35,62	6,58	43,85	8,23
Magdeburg	2016	10,70	75,36	31,97	1,91	43,99	12,02
Magdeburg	<b>Mittelwert</b>	<b>10,24</b>	<b>76,37</b>	<b>34,26</b>	<b>3,44</b>	<b>45,38</b>	<b>11,12</b>
Magdeburg	<b>STABW</b>	<b>0,91</b>	<b>1,46</b>	<b>4,42</b>	<b>1,90</b>	<b>2,90</b>	<b>2,96</b>
Helgoland	2010	8,54	82,74	46,85	5,48	55,37	8,52
Helgoland	2011	10,10	84,30	69,86	3,29	61,36	-8,50
Helgoland	2012	9,77	82,22	64,48	4,10	56,54	-7,94
Helgoland	2013	9,32	84,15	67,12	3,56	59,64	-7,48
Helgoland	2014	11,40	83,46	67,12	3,29	61,69	-5,43
Helgoland	2015	10,60	83,48	70,68	3,84	60,50	-10,18
Helgoland	2016	10,70	80,96	54,10	3,01	55,39	1,29
Helgoland	<b>Mittelwert</b>	<b>10,06</b>	<b>83,04</b>	<b>62,89</b>	<b>3,80</b>	<b>58,64</b>	<b>-4,25</b>
Helgoland	<b>STABW</b>	<b>0,95</b>	<b>1,17</b>	<b>8,96</b>	<b>0,83</b>	<b>2,79</b>	<b>6,74</b>

Datenbasis: Deutscher Wetterdienst (DWD)

Vergleicht man die Daten in Tabelle 1, so ergibt sich für beide Standorte zwar eine nahezu gleiche mittlere Temperatur, jedoch eine um etwa 7 Prozentpunkte höhere mittlere relative

Feuchte für Helgoland. Die Befeuchtungsdauer, ermittelt nach Norm, liegt für Helgoland dagegen um gut 28 Prozentpunkte höher, wie es für ein Meeresklima auch zu erwarten ist. Die Schwankungen über die sieben Jahre sind relativ gering, ausgenommen der Werte für Helgoland in 2010 und 2016, die im Vergleich zum Standort Magdeburg zu einer doppelt so hohen Standardabweichung führen. Wenn man zusätzlich noch Tage mit Niederschlägen  $> 5 \text{ mm/d}$  berücksichtigt, die nicht bereits gezählt wurden, kämen für beide Standorte noch etwa 3,5 Prozentpunkte hinzu. Hier unterscheiden sich die Standorte untereinander kaum, lediglich die Schwankungen von Jahr zu Jahr sind für Helgoland geringer. Die Werte für die Befeuchtungsdauer, errechnet nach der Tidblad-Methode, schwanken für beide Standorte über die betrachteten Jahre weniger, weichen dafür aber teils deutlich von den Werten nach Norm ab. Während für Magdeburg die Befeuchtungsdauer durchschnittlich um etwa 11 Prozentpunkte überschätzt wird, wird sie für Helgoland um fast 7 Prozentpunkte unterschätzt. Allerdings gibt es dort auch Jahre der Überschätzung (2010) oder nahezu gleiche Werte (2016).

Bei der Interpretation der Werte ist zu beachten, dass es sich bei der Datenbasis um Tagesmittelwerte handelt. Tägliche Schwankungen, z.B. durch Tag-Nacht-Wechsel, gehen also gemittelt in einen einzigen Wert ein. Daher lohnt ein Blick auf Daten, die auf Stundenmittelwerten beruhen, um einerseits Abweichungen zu erklären und andererseits überhaupt einen Zugang zu täglich ablaufenden Feucht-Trocken-Wechseln zu erhalten. Aus diesem Grund wurden für beide Standorte T- und rF-Daten für das Jahr 2016 als Stundenmittelwerte über den Service WESTE-XL abgerufen und ausgewertet. Die Abweichungen bei der Berechnung der Befeuchtungsdauer erwiesen sich für Magdeburg in 2016 als sehr hoch. Sie beträgt 42,85 % aus Stundenmittelwerten gegenüber 31,95 % aus den Tagesmittelwerten und liegt damit deutlich näher an den Werten nach Tidblad. Für Helgoland dagegen ist der Unterschied mit 56 % (Stundenmittelwerte) gegenüber 54,1 % (Tagesmittelwerte) relativ gering und kann nicht die Unterschätzung der Werte nach der Berechnungsmethode nach Tidblad erklären.

Um zu verdeutlichen, worin sich das typische Meeresklima vom Stadtklima hinsichtlich Befeuchtungsdauer und Befeuchtungszyklen unterscheidet, sind in Abbildung 1 die Verläufe der Stundenmittelwerte für Temperatur und relative Feuchte im Monat Juni (2016) exemplarisch dargestellt. Man erkennt sehr gut die starken Schwankungen in T und rF für Magdeburg und wesentlich geringere Schwankungen für Helgoland.

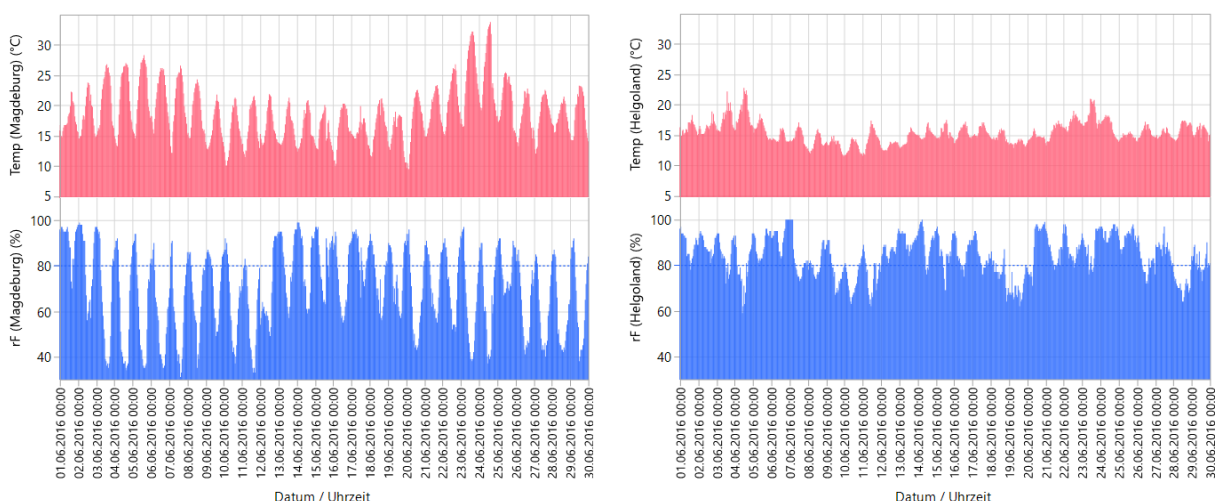


Abb. 1: Verläufe von Temperatur und relativer Feuchte im Monat Juni (2016) für Magdeburg (links) und Helgoland (rechts), Datenbasis: Deutscher Wetterdienst (DWD)



Um Tagesschwankungen besser einschätzen zu können, wurden alle Stundenwerte eines Tages über das gesamte Jahr statistisch ausgewertet. Ebenso lässt sich mit allen Monatswerten eines Jahres verfahren, um jahreszeitliche Einflüsse zu erkennen. Für die Visualisierung sind so genannte Ausreißer-Boxplot-Darstellungen sehr gut geeignet (Abb. 2). Das „Kästchen“, häufig auch als „box“ bezeichnet, gibt an, wo 25- bis 75% der Daten liegen. Der Querstrich in der Box ist der Median (50%) und die „Antennen“, die von der „box“ nach oben und unten ausgehen, geben den jeweils zusätzlichen 1,5-fachen Interquartil-Abstand an. Werte, die nicht in diesen Bereichen liegen, gelten als Ausreißer. In Abbildung 2 sind die Monats- und Tages-Werte für die relative Feuchte im Jahr 2016, jeweils für Magdeburg und Helgoland, dargestellt.

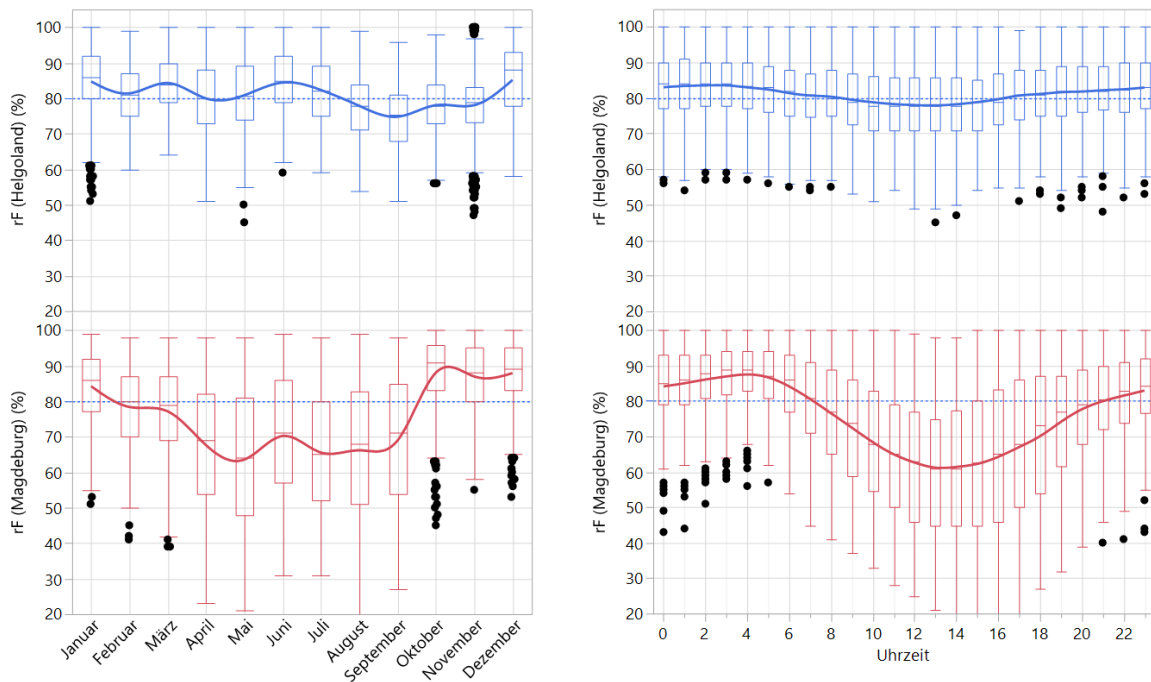


Abb. 2: Statistische Auswertung der Monatswerte (links) und der Stundenwerte (rechts) der relativen Luftfeuchte (rF) innerhalb eines Tages von 0 bis 23 Uhr für Helgoland (oben) und Magdeburg (unten), Ausreißer-Boxplot-Darstellung mit Spline-Kurven über die Mittelwerte, Zeitraum 2016, Datenbasis: Deutscher Wetterdienst (DWD)

Aus der Darstellung lassen sich zahlreiche weitere Informationen entnehmen. So ist der Unterschied zwischen Meeres- und Stadtklima hier gut zu erkennen. Sowohl monatlich als auch über die 24 Stunden eines Tages unterschieden sich beide Standorte deutlich in den Schwankungsbreiten und den mittels Spline-Kurven verbundenen Mittelwerten. Bei den Spannweiten in der Boxplot-Darstellung erkennt man für Helgoland, dass bis auf wenige Ausreißer so gut wie nie 50 % relative Luftfeuchte unterschritten werden. Für den Standort Magdeburg dagegen passiert dies sehr häufig und im Tagesverlauf ist ein Wechsel um 80 % rF in den Morgen- und Abendstunden sehr stark ausgeprägt.

Aus Sicht der Korrosivität ist einerseits der Unterschied in der Befeuchtungsdauer relevant, der im Jahr 2016 zwischen den Standorten bei etwa 22 Prozentpunkten (aus Tagesmittelwerten) bzw. 11 Prozentpunkten (aus Stundenmittelwerten) liegt. Zusätzlich schwankt aber die relative Feuchte im Meeresklima sowohl jahreszeitlich als auch im 24-Stunden-Verlauf deutlich weniger als im Stadtklima. Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit einer effektiven Abtrocknung bzw. die Anzahl der Feucht-Trocken-Zyklen deutlich ab. Rechnet man für den Standort Helgoland noch eine zusätzliche Beaufschlagung der Oberflächen mit Meeressalzen mit ein, deren Sättigungsfeuchte deutlich unterhalb von 80 % liegen kann, muss man von einer

noch erheblich längeren effektiven Befeuchtung ausgehen. Bei einer Grenze von 70 statt 80 % rF für die Ermittlung der Befeuchtungsdauer nach Norm ergibt sich eine zusätzlich um etwa 30 Prozentpunkte längere Befeuchtungsdauer (85,3 %) für das Jahr 2016.

Eine weitere Form der Visualisierung der klimatischen Unterschiede der zwei Standorte erzielt man, wenn tägliche Stunden- und Monatswerte in x-y-Darstellung gegenübergestellt und Temperatur sowie relative Luftfeuchte farblich im Diagramm kodiert werden (Abbildung 3).

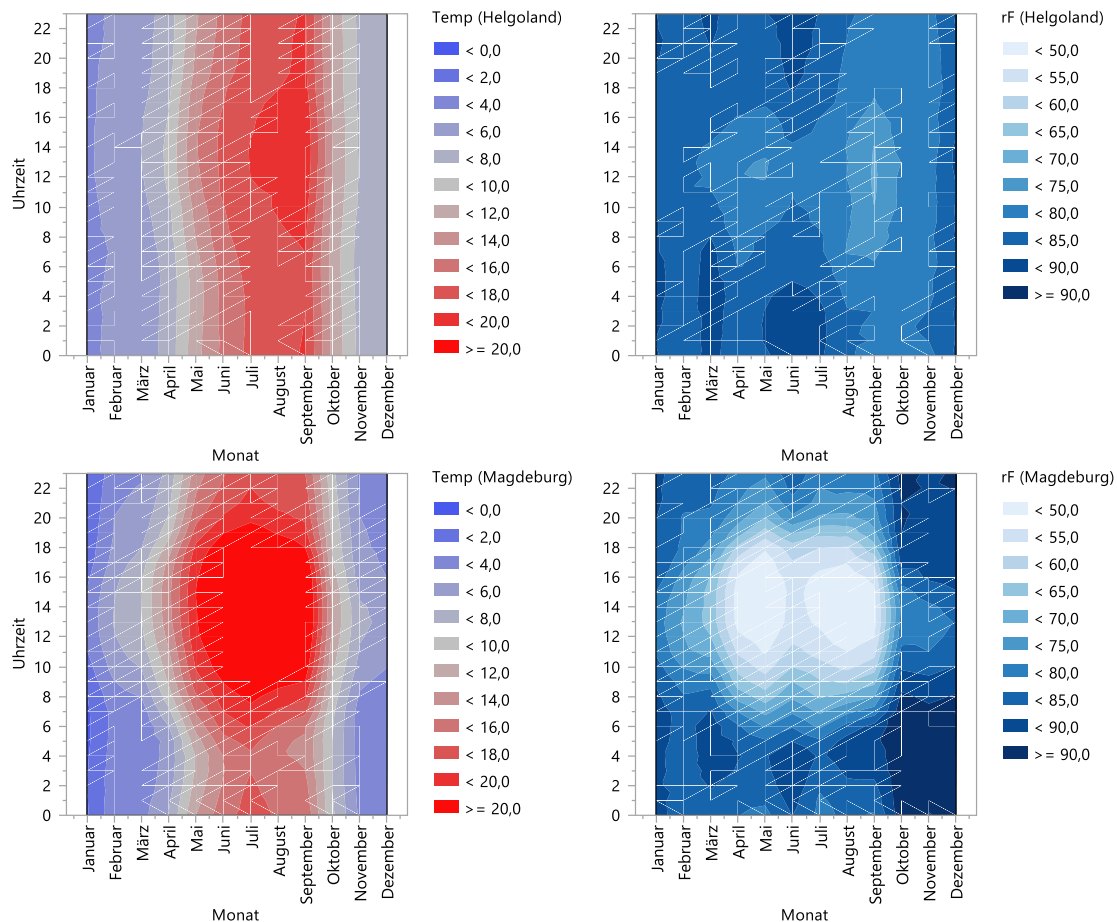


Abb. 3: Konturdiagramme für Temperatur (links) und relative Luftfeuchte (rechts) für die Standorte Helgoland (oben) und Magdeburg (unten) für das Jahr 2016, Datenbasis: Deutscher Wetterdienst (DWD)

Auch hier ist wieder sehr gut der Unterschied zwischen den typischen Eigenheiten von Meeres- und Stadtklima im Landesinneren zu sehen. Sowohl Temperatur als auch die relative Luftfeuchte werden durch die Umgebung über den Tag und über die Monate deutlich stärker geglättet. Während für Magdeburg besonders in den Monaten März bis September und zwischen 8:00 und 18:00 Uhr die relative Luftfeuchte stark abnimmt, ist dies für Helgoland nur gering ausgeprägt.

Für das Korrosionsverhalten der meisten Gebrauchsmetalle unter atmosphärischen Bedingungen haben die gezeigten Unterschiede erhebliche Auswirkungen, zunächst wegen der unterschiedlichen Dauer der Befeuchtung. Aber auch die Anzahl von Feucht-Trocken-Zyklen kann einen starken Einfluss haben, insbesondere wenn es um das Korrosionsverhalten von Zink und verzinkten Stahl geht. Die Bildung einer Deckschicht mit der Umgebung, die Zink vor weiterer Auflösung bewahrt, ist eng damit verbunden, dass die Oberflächen nach Korrosionsreaktionen

abtrocknen können. Denn die chemische Umbildung von weniger gut schützenden Korrosionsprodukten Zinkoxid und Zinkhydroxid ( $\text{ZnO}/\text{Zn(OH)}_2$ ) zu einer schützenden Schicht aus Hydrozinkit ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) benötigt  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft. Unter dauerfeuchten Bedingungen laufen diese Reaktionen nicht schnell genug ab, da der Zugang von  $\text{CO}_2$  erschwert ist. Es treten dadurch vermehrt die erstgenannten Korrosionsprodukte auf, die aufgrund ihrer Erscheinung als „Weißrost“ bezeichnet werden.

#### 4 Vergleich von individuellen Mikroklimaten mit Klimadaten des DWD für den Standort Magdeburg

Neben dem Vergleich von Standorten auf Basis der online-Wetterdaten des DWD untereinander, kann sich auch ein Vergleich mit individuell gemessenen Daten lohnen, um z.B. standort- und/oder objekttypische Mikroklimata zu charakterisieren. Denn je nach Standort und seinen Eigenheiten ist zu erwarten, dass das Makroklima auch einen bestimmten Einfluss auf das individuelle Mikroklima hat. Um dies anhand von Wetterdaten zu überprüfen, müssen die spezifischen Merkmale und das Zustandekommen der makroklimatischen Datenbasis bekannt sein. Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, ist dies für Wetterstationen des DWD sehr gut nachvollziehbar. Weiterhin muss die Entfernung zwischen den zu korrelierenden Standorten in Betracht gezogen werden und die Daten sollten zeitlich aufeinander abgestimmt sein.

Im Zeitraum vom 5.5.2017 bis 19.5.2017 wurden an einem Objekt hinter dem Gebäude 50 des Instituts für Werkstoff- und Fügetechnik (Große Steinernetischstraße 6, Magdeburg) drei Sensoren mit Datenlogger (UT330B, UNI-Trend) in verschiedenen Positionen angebracht und stündlich Temperatur und relative Luftfeuchte erfasst. Der erste Sensor (Lokal #1) wurde auf dem Dach angebracht und war somit zugänglich für Niederschläge, Wind und zeitweise direkter Sonneneinstrahlung. Der zweite Sensor (Lokal #2) befand sich direkt unter dem Dach und war dadurch vor Niederschlägen, direkter Sonneneinstrahlung und relativ gut vor Wind geschützt. Der dritte Sensor (Lokal #3) wurde in Erdbodennähe angebracht und war so relativ gut vor Regen, Wind und direkter Sonneneinstrahlung geschützt.

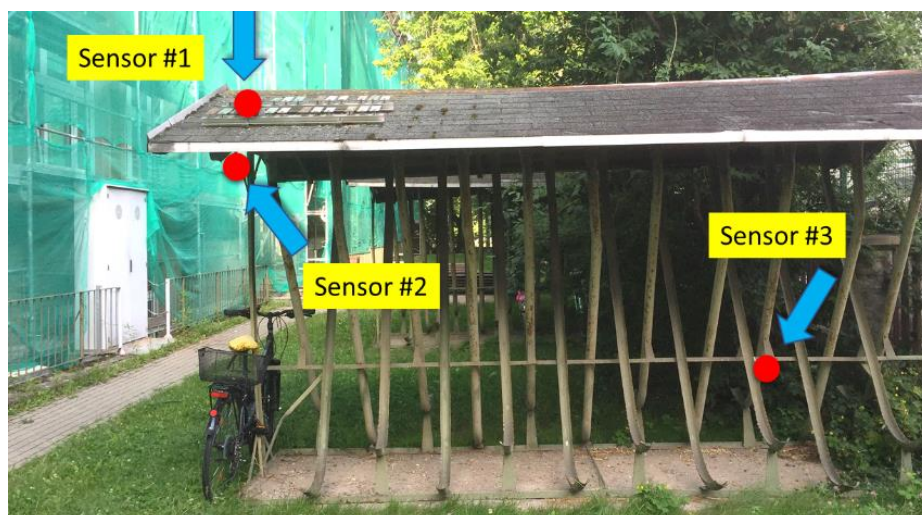


Abb. 4: Standort für individuelle Messungen von T und rF in Magdeburg

Die zum Vergleich für diesen Zeitraum hinzugezogenen Werte des DWD-Service WESTE-XL stammten von der nächstgelegenen Online-Wetterstation in Magdeburg (Aßmannstraße 1-3, Stadtteil Sudenburg), in ca. 6 km Entfernung. Abbildung 5 zeigt die zeitlich aufeinander abgeglichenen Verläufe von T und rF für die drei lokalen Standorte und der Wetterstation in 6 km Entfernung für den Zeitraum vom 5.5.2017 bis 19.5.2017.

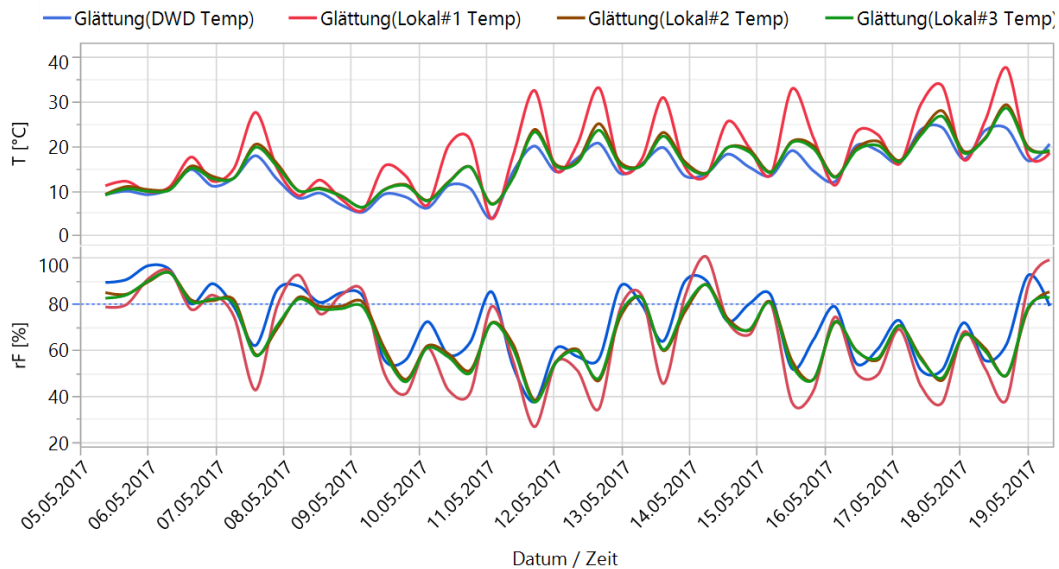


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf von T und rF für drei lokale Standorte in Magdeburg (#1 rot, #2 braun, #3 grün) und einer Wetterstation in 6 km Entfernung (blau), Datenbasis: eigene Messungen und Deutscher Wetterdienst (DWD)

Man kann zunächst erkennen, dass zwischen allen Daten eine gute zeitliche Korrelation besteht. Zu erkennen sind aber auch massive Über- oder Unterschreitungen, insbesondere bei den Werten von Sensor #1 (Dach). Dies dürfte mit der Sonneneinstrahlung bzw. dem Aufheizen des Daches zusammenhängen, wodurch T stark ansteigt und gleichzeitig rF im Mittel abfällt. Sensor #2 und #3 haben dagegen unter sich eine gute Korrelation und sie korrelieren auch besser zu den Daten des DWD, da sie mikroklimatisch der typischen Wetterhütte näherkommen. Abbildung 6 zeigt die Tagesschwankungen als statistische Auswertung aller Stundenwerte.

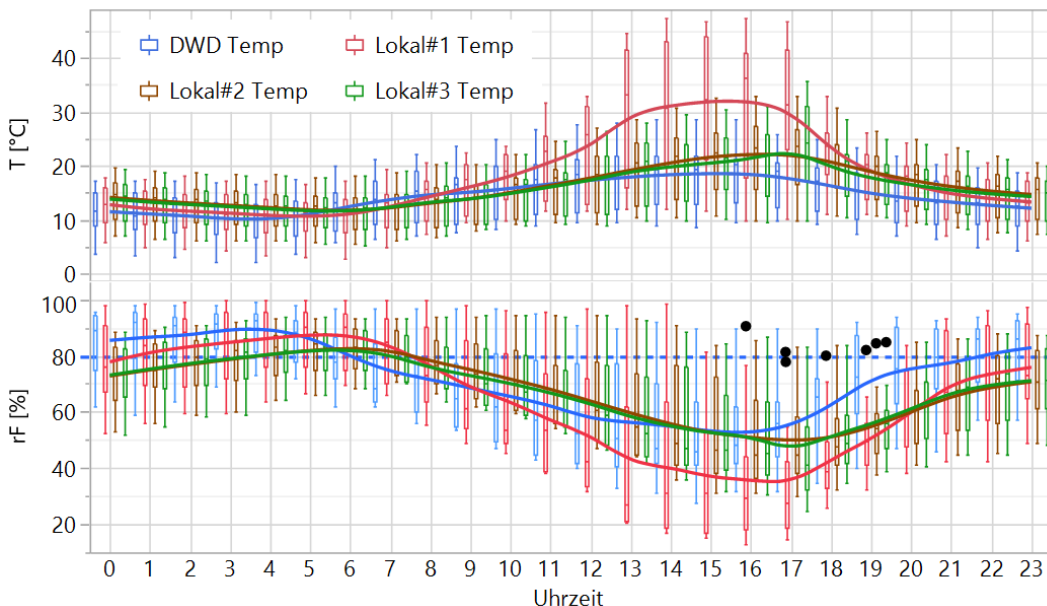


Abb. 6: Statistische Auswertung der Stundenwerte für T und rF innerhalb eines Tages der lokalen Standorte in Magdeburg (#1 rot, #2 braun, #3 grün) und einer Wetterstation in 6 km Entfernung (blau), Box-Plot-Darstellung und Spline-Kurve über die Mittelwerte, Datenbasis: eigene Messungen vom 5.5.2017 bis 19.5.2017 und Deutscher Wetterdienst (DWD)



Die unterschiedlichen Szenarien an den Standorten spiegeln sich auch in den Mittelwerten und den Befeuchtungsdauern wider, siehe Tabelle 2. Generell sind an den lokalen Standorten die T-Werte höher, die rF-Werte und die Befeuchtungsdauern jedoch geringer im Vergleich mit der Wetterstation, was der Nähe zur Infrastruktur (IWF-Gebäude) zuzuschreiben ist.

Tab. 2: Vergleich von Mittelwerten für Temperatur, relative Feuchte, Befeuchtungsdauer (TOW) nach gültiger Norm und Tidblad et al. sowie Abweichungen durch die Art der Bestimmung, DWD-Daten und drei lokale Standorte in Magdeburg, Mai 2017

Datenbasis	Zeitraum	T [°C]	rF [%]	TOW 9223 [%]	TOW Tidblad [%]	TOW Differenz
DWD	5.5. - 19.5.2017	14,31	71,96	42,26	40,42	-1,84
Lokal #1	5.5. - 19.5.2017	18,30	64,62	35,12	28,55	-6,57
Lokal #2	5.5. - 19.5.2017	16,05	67,74	31,55	33,31	1,76
Lokal #3	5.5. - 19.5.2017	15,67	67,35	30,95	32,46	1,51

Datenbasis: eigene und Deutscher Wetterdienst (DWD)

Einen weiteren Einblick erhält man, wenn die Werte der drei lokalen Standorte über den Werten des DWD aufgetragen werden, siehe Abbildung 7. Beim Sensor auf dem Dach (#1) fällt auf, dass ab ca. 15 °C (DWD) deutlich höhere Temperaturen erreicht werden, wahrscheinlich durch Sonneneinstrahlung. Im Zusammenhang mit der guten Belüftung auf dem Dach treten dadurch auch geringere Luftfeuchten auf. Im Bereich hoher Luftfeuchten (>80 %) können auf dem Dach jedoch auch höhere Werte erreicht werden, was sich mit Niederschlägen/Tau und deren längerer Verbleib auf dem Dach begründen lässt. Da sich die Sensoren des DWD in einer Wetterhütte befinden, sind sie vor Regen abgeschirmt, ebenso wie die lokalen Sensoren #2 und #3, deren Werte daher auch besser mit den DWD-Daten korrelieren. Bei der Temperatur ist die Korrelation besonders ausgeprägt (siehe Gleichung der Gradenanpassung). Bei der relativen Feuchte jedoch gibt es bei #2 und #3 einen Offset von +15 bzw. +13 Prozentpunkten, dafür ist der Anstieg aber deutlich flacher (ca. 0,75), bedingt durch geringere lokale rF-Werte bei höheren DWD-rF-Werten. Dies dürfte ebenfalls der Besonderheit des Standortes zuzurechnen sein.

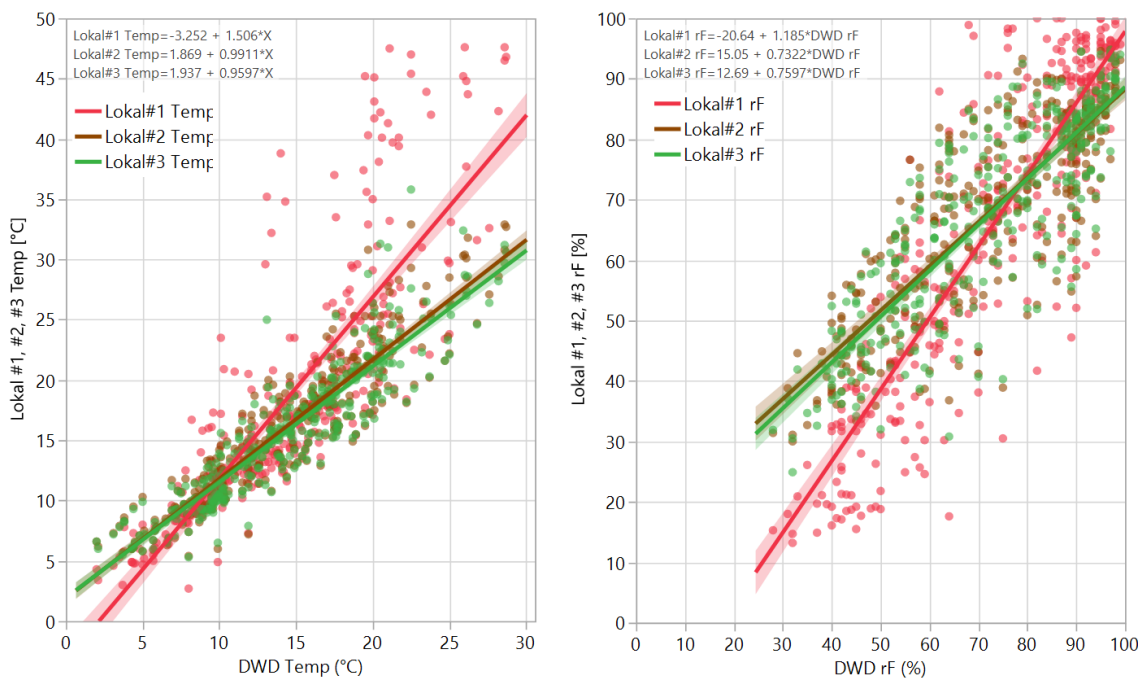


Abb. 7: Auftragung der lokal aufgenommenen Daten T und rF (Lokal #1, #2, #3) gegen die zeitlich synchronisierten Daten einer Wetterstation des DWD (6 km Entfernung) und Gleichungen der Gradenanpassungen, Datenbasis: eigene und Deutscher Wetterdienst (DWD)

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Analyse von Daten nimmt heutzutage einen immer größeren Stellenwert ein und das Datenaufkommen steigt stetig an. Auch im Bereich von Klimadaten ist dies der Fall, deren Erfassung und Verbreitung in Deutschland durch den DWD gewährleistet ist. Aus Sicht des Korrosionsschutzes eröffnet sich so die Möglichkeit, die Korrosivität von Atmosphären besser einschätzen zu können. Durch eine explorative Datenanalyse mit statistischen Methoden erlangt man detaillierte Einblicke, wie sich Befeuchtungsszenarien abhängig von der Region (Makroklima) oder dem Aufstellungsort (Mikroklima) unterscheiden und verändern. Korrosionsrelevant sind dabei die wahrscheinliche Befeuchtungsdauer und die ablaufenden Feucht-Trocken-Wechsel, die je nach Standort täglich und jahreszeitlich ebenfalls große Unterschiede aufweisen. In diesem Beitrag wurden einige Beispiele für typische Standorte gezeigt.

Neben dem besseren Verstehen von Zusammenhängen bei der atmosphärischen Korrosion sind Prognosen zur Korrosionsgeschwindigkeit und zur Lebensdauer von Konstruktionen von großem Interesse. Dafür muss zusätzlich ein Kennwert für die Kinetik der Korrosionsreaktionen bei Befeuchtung ermittelt werden. Geeignet sind flächenbezogene Widerstände oder Stromdichten, die man mit elektrochemischen Methoden bestimmen kann. In den letzten Jahren wurden vom Autor und Fachkollegen der BAM große Fortschritte bei der Ermittlung elektrochemischer Kennwerte für Zink und verzinkten Stahl unter atmosphärischen Bedingungen gemacht [10]. Zur Vorhersage einer Abtragsrate ( $\mu\text{m/a}$ ) ist dann neben dem elektrochemischen Kennwert die Zeit anzusetzen, in der die Korrosionsreaktionen an der Atmosphäre ablaufen können, also die wahrscheinliche Befeuchtungsdauer (in % oder h/a).

Durch die elektrochemische Charakterisierung des momentanen Schutzvermögens von Deckschichten auf Zink und verzinktem Stahl und dem detaillierten Einblick in die Befeuchtungsszenarien anhand von Wetterdaten lässt sich auch die Entstehung schützender Deckschichten besser verfolgen und erklären. Das resultierende Schutzvermögen und die Lebensdauer einer Konstruktion aus verzinktem Stahl hängen eng mit den atmosphärischen Bedingungen bei der Bildung der Deckschichten zusammen, wie z.B. der Befeuchtungsdauer und der Art und Anzahl der Feucht-Trocken-Wechsel.

## 6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 9226 (2012): Korrosion von Metallen und Legierungen – Korrosivität von Atmosphären – Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit von Standardproben zur Ermittlung der Korrosivität
- [2] DIN EN ISO 9223 (2012): Korrosion von Metallen und Legierungen – Korrosivität von Atmosphären – Klassifizierung, Bestimmung und Abschätzung
- [3] ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results, ASTM Stock Number: DS71, ISBN 978-0-8031-7011-7
- [4] M. Morcillo, "Atmospheric Corrosion in Ibero-America: The MICAT Project," in Atmospheric Corrosion, eds. W.W. Kirk, H.H. Lawson, STP 1239 (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1995)
- [5] Tidblad, Mikhailov, Kucera: Model for the Prediction of the Time of Wetness from Average Annual Data on Relative Air Humidity and Air Temperature, Protection of Metals, Vol. 36, No. 6, 2000, pp. 533–540
- [6] [http://www.dwd.de/DE/klimaumwelt/dkd/dkd\\_node.html](http://www.dwd.de/DE/klimaumwelt/dkd/dkd_node.html)
- [7] [https://www.dwd.de/SharedDocs/downloads/DE/allgemein/zahlen\\_und\\_fakten.pdf](https://www.dwd.de/SharedDocs/downloads/DE/allgemein/zahlen_und_fakten.pdf)
- [8] [http://www.dwd.de/DE/derdwd/messnetz/bodenbeobachtung/\\_functions/Teasergroup/bodenmessnetz.html](http://www.dwd.de/DE/derdwd/messnetz/bodenbeobachtung/_functions/Teasergroup/bodenmessnetz.html)
- [9] <https://kunden.dwd.de/weste/>
- [10] Babutzka, Burkert Heyn: Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen, Korrosionsschutz in der maritimen Technik: Tagungsband zur 16. Tagung, 25. und 26. Januar 2017 in Hamburg - Hamburg: Schiffbautechnische Gesellschaft e.V., S. 35-44



# Elektrochemisches Rauschen von unlegiertem Stahl in wasserbasierten Bindemittel-Pigment-Gemischen

A. Heyn<sup>1</sup>, P. Rosemann<sup>2</sup>, M. Babutzka<sup>2</sup>, S. Bender<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FMB, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>2</sup>Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

<sup>3</sup>Institut für Lacke und Farben Magdeburg (iLF)

## Kurzfassung

Die Entwicklung von Beschichtungen für den Korrosionsschutz ist ein aufwändiger Prozess mit einer Vielzahl von oftmals langwierigen Untersuchungen und Prüfungen der Schutzeigenschaften. Elektrochemische Methoden unterstützen die Entwicklungsprozesse in hohem Maße und helfen beim Verstehen von Wirk- und Schadensmechanismen. Sie werden meistens an fertig formulierten und applizierten Beschichtungssystemen vorgenommen. Es wird eine Untersuchungsmöglichkeit vorgestellt, bei der sich wasserbasierte Beschichtungsstoffe in unterschiedlichen Formulierungsvarianten bereits im flüssigen Zustand mit Hilfe des elektrochemischen Rauschens charakterisieren lassen. Damit ist es möglich, bereits in einer sehr frühen Phase der Formulierungsentwicklung die Auswahl von Bindemitteln, Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen entscheidend zu unterstützen und effizienter zu gestalten. Am Beispiel der Entwicklung von zinkfreien Korrosionsschutzpigmenten für wasserbasierte Beschichtungen wird gezeigt, dass ein einzigartiger Einblick in die dynamischen Prozesse bei Kontakt eines Metalls mit der wässrigen Beschichtungsdispersion möglich ist und wie dies mit der Performance der Beschichtungen korreliert.

## 1 Einleitung

Die Beschichtung von Metallen ist die am häufigsten verwendete Korrosionsschutzmaßnahme und ist daher auch Gegenstand fortlaufender Forschung. Trotzdem sind bis heute nicht alle Fragestellungen zur Dauerhaftigkeit und den Schädigungsmechanismen geklärt und durch neue Anwendungen oder höhere Anforderungen kommen ständig neue hinzu. „Was wir wissen und was wir wissen möchten“ ist Teil des Titels einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Lyon et al. in der Zeitschrift „Progress in Organic Coatings“ [1], in der viele aktuell bereits beantwortete und noch unbeantwortete Fragen zu Mechanismen und zur Dauerhaftigkeit von Beschichtungen auf Metalloberflächen aufgeführt sind. Die Autoren beschreiben dabei auch die industriellen Bedürfnisse und die momentane Herangehensweise und Situation bei der Produktentwicklung in der Lackindustrie zutreffender Weise als wenig agil. Neue Lack-Formulierungen müssen vor Ihrer Einführung eine Reihe von Korrosionsprüfungen bis hin zu Feldtests bestehen. Werden Tests nicht bestanden, beginnt der Entwicklungszyklus von vorne. Als eine große Herausforderung wird von Lyon et al. daher richtigerweise die Verkürzung des Produktentwicklung-Zyklus gesehen, einhergehend mit der Verbesserung der Zuverlässigkeit der Prüfmethode und der Vorhersagekraft. Schlüssel dazu ist ein besseres Verständnis der Schädigungsmechanismen und des Zusammenwirkens individueller Komponenten eines komplexen Beschichtungssystems.

Die überwiegende Mehrheit elektrochemischer Versuche zur Bestimmung der Wirksamkeit von Beschichtungsstoffen wird an fertigen Beschichtungssystemen durchgeführt, denen meistens eine künstliche Verletzung der Beschichtung bis zum Metall vorausgeht. Eine Ausnahme davon stellen Untersuchungen zur Wirksamkeit von Pigmenten und Inhibitoren dar. Pigmente oder Pigment-Slurries werden häufig in hoch-chloridhaltigen wässrigen Elektrolyten

mittels elektrochemischer Methoden charakterisiert. Dabei werden meistens Polarisationsversuche zur Bestimmung von Korrosionspotentialen und -strömen oder die elektrochemische Impedanzspektroskopie angewandt. Beispiele dafür finden sich in Arbeiten zahlreicher Autoren zu verschiedensten Korrosionsschutzpigmenten [2-6].

Oft bedarf es einer neuen Herangehensweise, um bestimmten Fragestellungen noch effektiver zu begegnen. So ist bekannt und akzeptiert, dass das Interface zwischen Metall und Beschichtung eine essentielle Schnittstelle darstellt, die entscheidend das Entstehen von Schäden und die langzeitige Performance eines Beschichtungssystems bestimmt [1]. Bekannt ist auch, dass die Interaktion zwischen Metall und Beschichtungsstoff genau zu dem Zeitpunkt beginnt, wenn beide erstmalig aufeinandertreffen. Insbesondere bei wasserbasierten Beschichtungen ist dies eine äußerst kritische Phase, die so lange kritisch bleibt, wie ausreichend wässriges Lösemittel involviert ist. Es erscheint daher lohnenswert, elektrochemische Untersuchungen auch in diesem Zustand durchzuführen.

In diesem Beitrag wird eine daran angelehnte Herangehensweise vorgestellt, die tiefere Einblicke in diese erste kritische Phase ermöglicht. Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen bestand darin, in wässrigen Dispersionen von Bindemittel und Pigmenten elektrochemische Rauschmessungen an Stahlproben durchzuführen, um zu überprüfen, ob sich daraus relevante Informationen zur späteren Wirkungsweise der verwendeten Pigment-Bindemittel-Varianten ableiten lassen. Es soll damit ermöglicht werden, mit geringem zeitlichen Aufwand und in einer sehr frühen Phase der Formulierungsentwicklung sinnvolle Kombinationen und Synergieeffekte von Pigmenten und Bindemitteln zu finden und diese für neue Formulierungen auszuwählen. Darüber hinaus soll die Methodik das Verständnis der Interaktion wasserbasierter Beschichtungsstoffe mit Metallsubstraten erhöhen, um wichtige Hinweise zur späteren Performance der fertigen Beschichtung zu liefern. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Firma Heubach GmbH während der Entwicklung zinkfreier Korrosionsschutzpigmente (Heucophos® CMP). Dadurch konnten die hier gewonnenen Erkenntnisse mit der Performance verschiedener Formulierungen im neutralen Salzsprühnebeltest (NSS) verglichen werden. Einige Ergebnisse dazu wurden bereits in [7, 8] veröffentlicht.

Zum Erreichen dieser Ziele wurde ein geeigneter Messaufbau und eine Verfahrensweise basierend auf der Erfassung und Bewertung des elektrochemischen Rauschens entwickelt und verwendet. Die Anwendung dieser Methodik hat sich für Korrosionsversuche inzwischen etabliert. Guidelines zur Durchführung und Auswertung von Rauschmessungen finden sich in ASTM G199 [9] und ISO 17093 [10]. Die Methode ist für die hier im Fokus stehende Aufgabenstellung in besonderer Weise geeignet, da sich das zu untersuchende System in kurzer Zeit sehr dynamisch verändern kann. So zeigten z.B. Heyn und Göllner in [11], dass mit der Anwendung des elektrochemischen Rauschens dynamisch ablaufende Wechsel im Korrosionsmechanismus detektiert und gezielt für die Bestimmung von Kennwerten herangezogen werden können. Hierbei wurde bei kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur einer Standardprüflösung der Übergang von metastabiler zu stabiler Lochkorrosion bei nichtrostenden Stählen detektiert. Die sonst übliche Aufnahme von Polarisationskurven oder die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist dagegen eher für stabile Korrosionsbedingungen geeignet. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine externe Anregung bei Rauschmessungen nicht zwingend notwendig ist, um einen Kennwert zur Korrosionskinetik zu ermitteln. Das sich frei verändernde Korrosionssystem erzeugt diese Informationen selbständig, auch wenn man nicht misst. Durch die empfindliche und gleichzeitige Erfassung von Potential- und Stromrauschen in einer Anordnung mit zwei Arbeits- und einer Bezugselektrode bekommt man einen Zugang zur Reaktionskinetik, indem man den Rauschwiderstand bestimmt, der wiederum mit dem Polarisationswiderstand vergleichbar ist [9, 10].

## 2 Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden zwei gleichartige Arbeitselektroden aus unlegiertem Stahl vom Typ 1.1203 (C55) verwendet, die durch ein Einbettmittel voneinander isoliert wurden. Die Elektrodenflächen wurden vor jedem Versuch mit Schleifpapier der Körnung 1000 angeschliffen und im warmen Luftstrom getrocknet. Die Fläche der Arbeitselektroden wurde durch Ablackieren auf 0,3 cm<sup>2</sup> reduziert, um Spalteffekte am Übergang zum Einbettmittel zu vermeiden. Die Ausrichtung der beiden verwendeten Arbeitselektroden zueinander wurde so gewählt, dass eine gleichmäßige Anströmung in der gleichmäßig gerührten Versuchslösung sichergestellt ist. Als Bezugs elektrode wurde eine gesättigte Silber-/Silberchlorid-Elektrode mit  $E = 197 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  verwendet, die in Höhe der Arbeitselektroden im Medium positioniert ist.

Um das Rauschverhalten des Sensors zu charakterisieren wurden als Versuchsmedien zunächst gering konzentrierte chloridhaltige Medien mit 0,002 M und 0,02 M NaCl in deionisierten Wasser bei 23 °C verwendet. Für die Gegenüberstellung mit einer wasserbasierten Bindemittel-Dispersion kam das Bindemittel Acronal Pro 80 der Firma BASF zur Anwendung, jeweils mit und ohne Zusatz eines Standard-Pigments und Inhibitors sowie in Abwesenheit von NaCl. Der Wasseranteil wurde hierbei gegenüber der fertigen Formulierung verdoppelt, um die Viskosität herabzusetzen und die Durchführung der elektrochemischen Messungen zu erleichtern.

Für eine Studie zur Wirkung und Interaktion von Pigmenten der Firma Heubach wurde das Bindemittel Neocryl XK 86 der Firma DSM verwendet, ebenfalls mit doppeltem Wasseranteil. Untersucht wurde das einzelne Verhalten und das Zusammenwirken von Calcium-Magnesium-Orthophosphaten, aus denen das Korrosionsschutzpigment Heucophos® CMP der Firma Heubach besteht [12]. In Tabelle 1 sind Eigenschaften der verwendeten Bindemittel-Pigment-Varianten aufgeführt.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Bindemittel-Pigment-Varianten

Bindemittel	Pigment	pH	wasserlöslicher Anteil [%]	Leitfähigkeit [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]
Neocryl XK 86 (DSM)	100 % Ca-Komponente	6,8	0,1	79
	100 % Mg-Komponente	7,2	1,2	726
	Heucophos® CMP	6,4	1,7	944

Alle Versuchsmedien wurden mit einem Magnetrührer vor und während der Messung in Bewegung gehalten, bei einer Umdrehung des Rührers von ca. 300 min<sup>-1</sup>. Für die Untersuchungen zu den Pigmenten der Firma Heubach wurde zunächst 20 min ohne Zusatz von NaCl gemessen. Danach wurde der Chloridgehalt mit Hilfe einer Dosierpumpe durch kontinuierliche Zugabe einer 0,5 M NaCl-Lösung erhöht, bei einer Rate von 0,012 mol/h. Während der Zugabe wurde weiterhin das elektrochemische Rauschen gemessen, bis zu einer Gesamtmesszeit von 180 min. Der Gehalt an NaCl betrug am Ende der Messung 0,032 mol/L. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt.

Für die Rauschmessungen wurden ein kombiniertes ZRA und hochohmiges Potentialmessgerät der Firma Jaisse/Schrems verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Messsystem, bei dem die analogen Ausgangssignale von Strom und Potential mit einem Tiefpass von 1 Hz und zusätzlich mit einem Bandpass von 0,01 Hz bis 1 Hz bei einer gleichzeitigen Signalverstärkung von 100 gefiltert wurden. Dadurch wird eine Abtrennung und deutlich bessere Auflösung der Rauschteile erreicht (siehe dazu auch [11]). Die Gleichanteile von Strom und Potential sowie

das gefilterte und verstärkte elektrochemische Rauschen wurden mit einer 16-bit Datenerfassungskarte (National Instruments, Ni-DAQ) bei einer Sampling-Frequenz von 2 Hz kontinuierlich erfasst und abgespeichert. Das verwendete Rauschmesssystem wurde nach der in [13] empfohlenen Verfahrensweise überprüft. Zur Unterstützung der visuellen Analyse der zeitlichen Verläufe der Signale wurden die Standardabweichungen von den Messdaten und daraus die Rauschwiderstände ( $RN = \sigma_{EPN} / \sigma_{ECN}$ ) über bestimmte Zeitintervalle und Phasen der Experimente berechnet sowie die Lage und Veränderung der Potentiale im Versuchsverlauf bewertet. Der Aufbau des Sensors und die Anordnung in der Messzelle sind schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt den fertig aufgebauten Messplatz für die Messung des elektrochemischen Rauschens in wässrigen Pigment-Bindemittel-Dispersionen.

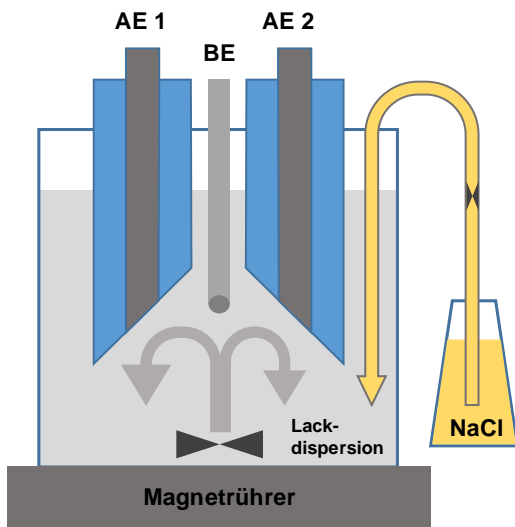


Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau für elektrochemische Untersuchungen in wässrigen Bindemittel-Dispersionen



Abbildung 2: Versuchsaufbau für die Messung des elektrochemischen Rauschens in wässrigen Bindemittel-Dispersionen mit Zudosierung einer NaCl-Lösung

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Voruntersuchungen zum Rauschverhalten des verwendeten Sensors

Zunächst wurde das Rauschverhalten des Stahl-Sensors in 0,002 M und 0,02 M NaCl-Lösung unter Rühren des Elektrolyten untersucht. In Abbildung 3 a und b sind die Potentialverläufe und das Potential- und Stromrauschen über 30 min dargestellt. Das Potential fällt innerhalb der Versuchszeit von  $-240 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  auf ca.  $-300 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  langsam ab und stabilisiert sich. Das elektrochemische Rauschen ist relativ konstant, mit leicht abnehmender Tendenz. Die Höhe der Rauschwiderstände liegt am Ende bei  $1050 \Omega\text{cm}^2$  (0,002 M NaCl) und  $535 \Omega\text{cm}^2$  (0,02 M NaCl). Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie Polarisationswiderstände, die unter den gleichen Versuchsbedingungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie bestimmt wurden. Damit konnte für diese Untersuchungen bestätigt werden, dass der Rauschwiderstand und der Polarisationswiderstand vergleichbar sind [9, 10]. Ebenfalls erwartungsgemäß ist der geringere Rauschwiderstand bei höherem Chloridgehalt. Die visuelle Bewertung des Sensors nach dem Versuch bestätigt ebenfalls ein aktives Verhalten der Stahlproben unter diesen Bedingungen durch bereits sichtbare Korrosionsprodukte am Sensor zum Ende des Versuchszeitraumes.

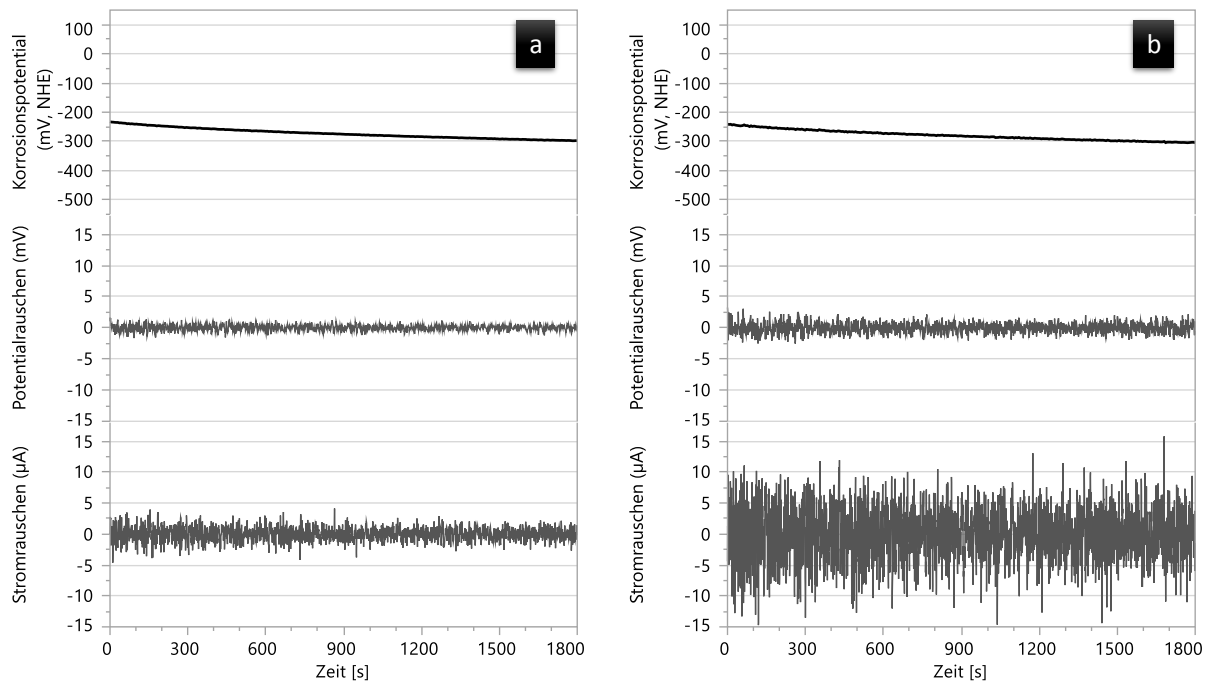


Abbildung 3: Potential, Potentialrauschen und Stromrauschen des Sensors in wässrigen Elektrolyten, Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$ , a) 0,002 M NaCl b) 0,02 M NaCl

Ein komplett anderes Verhalten zeigt der Stahl-Sensor in einer wässrigen Acronal-Dispersion mit einer Standard-Formulierung von Pigment und Inhibitor, dargestellt in Abbildung 4 a.

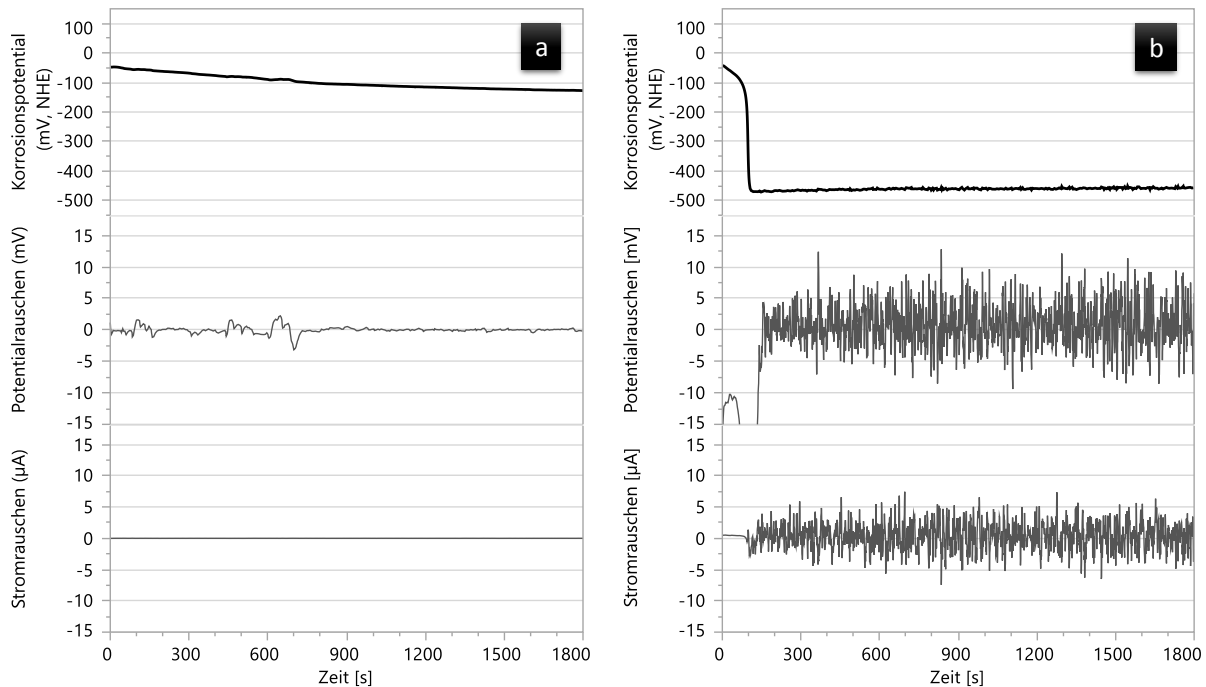


Abbildung 4: Potential, Potentialrauschen und Stromrauschen des Sensors in wässriger Bindemittel-Dispersion auf Basis von Acronal Pro 80, Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$ , a) mit Inhibitor und Pigment, b) ohne Zusätze

Hier liegt das Potential deutlich positiver bei  $-50 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  und bleibt über 30 min relativ stabil in einem positiveren Bereich. Das Potentialrauschen zeigt vereinzelte geringe Schwankungen, das Stromrauschen dagegen ist um Größenordnungen geringer, verglichen mit aktiver Korrosion in Abbildung 3 a und b. Der Rauschwiderstand beträgt hier ca.  $45.000 \Omega\text{cm}^2$  und deutet, zusammen mit der positiven Lage des Potentials, auf eine starke Hemmung der Korrosion hin, die durch Bildung eines geschlossenen Bindemittelfilms und die Wirkung von Inhibitor und Pigment bewirkt wird.

Ein komplett anderes Verhalten zeigt die Acronal-Wasser-Dispersion ohne Inhibitor und Pigment, dargestellt in Abbildung 4 b. Das Potential liegt über eine kurze Zeit ebenfalls bei  $-50 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  und das elektrochemische Rauschen ist zunächst sehr gering. Ab ca. 100 s kommt es jedoch zu einem Potentialeinbruch auf  $-470 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  und die Intensität des Potential- und Stromrauschens steigt stark an. Der Rauschwiderstand fällt in diesem Augenblick von ca.  $20.000 \Omega\text{cm}^2$  auf  $1250 \Omega\text{cm}^2$  ab und zeigt damit die Aktivierung der Oberfläche an. Das bedeutet, es liegt keine Hemmung der Metallauflösung durch den Bindemittelfilm an der Oberfläche der Proben vor. Die deutlich niedrigere Lage des Potentials gegenüber den Messungen am aktiven Sensor in Abbildung 3 a (wässriger Elektrolyt mit geringem Chloridgehalt, ohne Bindemittel) lassen die Vermutung zu, dass die Metallauflösung dominiert und durch den Anteil von Bindemittel in der Dispersion die Sauerstoffreduktion eine geringere Kinetik aufweist.

### 3.2 Prozedur mit Zudosierung eines Korrosionsstimulators

Basierend auf den Erkenntnissen zum Rauschverhalten der Stahlproben in den verschiedenen wässrigen Elektrolyten erschien es folgerichtig, für eine gezielte Untersuchung von Bindemittel-Pigment-Variationen die weitere Verfahrensweise abzuändern. Zunächst wurden die Messungen für 20 min in chloridfreien Dispersionen durchgeführt, um zu detektieren, ob



eine Hemmung von aktiver Korrosion vorliegt. Danach wurde kontinuierlich eine 0,5 M NaCl-Lösung zudosiert, um die Stabilität dieses Zustands in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge NaCl zu ermitteln. Eine mögliche Aktivierung des Sensors lässt sich durch die kontinuierliche Erfassung des elektrochemischen Rauschens und des Potentials eindeutig und zeitnah erfassen. Anhand des Rauschwiderstands lässt sich der Grad der Aktivität quantifizieren und damit die Wirksamkeit von Pigmenten untersuchen.

Mit dem Bindemittel Neocryl XK 86 und dem Korrosionsschutz-Pigments Heucophos® CMP sowie dessen Teilkomponenten wurden Mischungen hergestellt und mit der beschriebenen Vorgehensweise untersucht. Die Abbildungen 5 a-c zeigen jeweils den Verlauf des Potentials sowie des Potential- und Stromrauschens über die Versuchszeit von 180 min für 100 % Ca-Komponente, 100 % Mg-Komponente und einer optimierten Mischung beider Pigmente. Die Dosierung von NaCl, beginnend ab 20 min, ist an der zweiten y-Achse dargestellt.

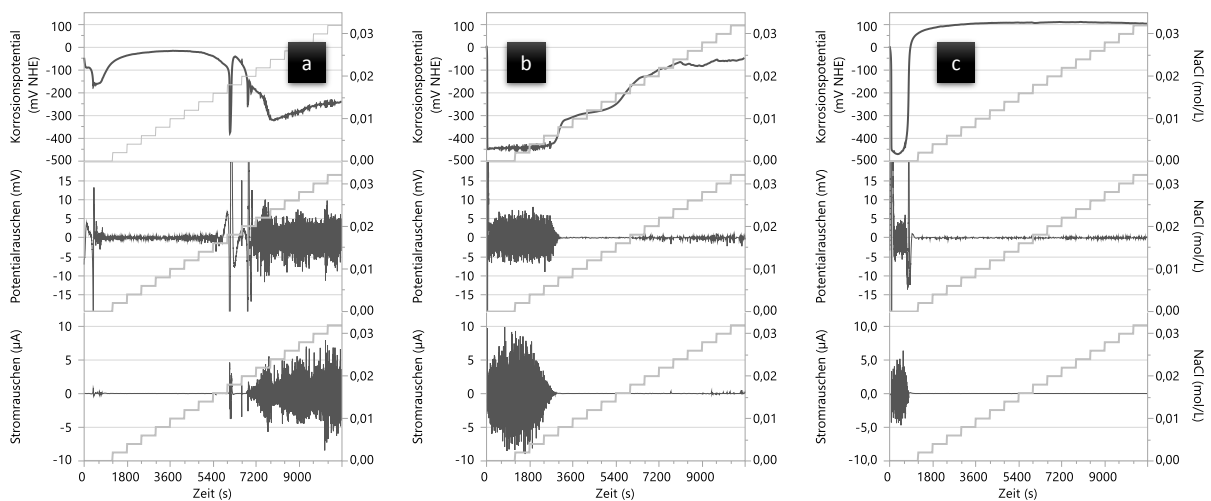


Abbildung 5: Potential, Potentialrauschen und Stromrauschen des Sensors in wässriger Bindemittel-Dispersion Neocryl XK 86 Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$ , mit a) 100 % Ca-Komponente, b) 100 % Mg-Komponente, c) Heucophos® CMP

Abbildung 6 stellt zusammenfassend die Rauschwiderstände, berechnet jeweils über ein Zeitintervall von 60 s, für die drei gezeigten Pigmentvarianten in der Bindemitteldispersion dar.

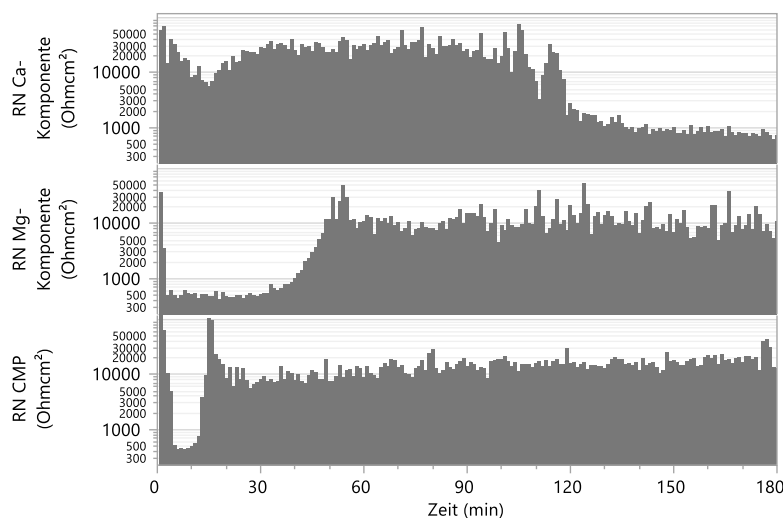


Abbildung 6:  
Rauschwiderstand  
(60 s Intervalle) für  
die Messungen aus  
Abbildung 5 a-c

Die Messung mit der 100 % Ca-Komponente, dargestellt in Abbildung 5 a, zeigt in der chlorid-freien Phase zunächst ein positives Potential von etwa  $-50 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  mit abfallender Tendenz. Dabei ist eine temporär höhere Aktivität von Potential- und Stromrauschen zu erkennen. Der in Abbildung 6 gezeigte Verlauf des Rauschwiderstands für diese Phase fällt allerdings nicht unter  $5.000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ . Wenige Minuten danach steigt das Potential in Richtung  $0 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  an und die Rauschaktivität lässt stark nach. In diesem Bereich erhöht sich der Rauschwiderstand auf  $30.000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ . Aufgrund der weiteren Zudosierung von NaCl kommt es ab etwa 80 min, bzw. effektiv  $0,02 \text{ mol/L NaCl}$ , zu einem abrupten Abfall des Potentials, das sich im weiteren Verlauf bei ca.  $-310 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  stabilisiert. Das Potential- und Stromrauschen erhöht sich sehr stark, was in dieser Phase zu einem Rauschwiderstand von ca.  $750 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  führt und aktive Korrosion anzeigt.

Bei der Messung mit 100 % der Mg-Komponente, dargestellt in Abbildung 5 b, fällt das Potential sehr schnell auf ca.  $-450 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  ab. Das Potential- und Stromrauschen ist in dieser Phase sehr hoch und führt zu einem Rauschwiderstand von ca.  $500 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  (siehe Abbildung 6), was auf ein aktives Verhalten schließen lässt. Diese Phase dauert ca. 45 min an, bis das Rauschen, trotz langsamer Zudosierung von NaCl, sich abrupt verringert. Das Potential beginnt weiter langsam anzusteigen und erreicht nach 180 min etwa  $-50 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ , ohne dass sich im Versuchszeitraum weitere starke Potentialabfälle zeigen. Das Potentialrauschen nimmt zum Ende jedoch wieder leicht zu und in geringem Maße auch das Stromrauschen. Der Rauschwiderstand beträgt in dieser Phase ca.  $10.000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ . Die vereinzelten Transienten im Rauschen weisen darauf hin, dass über lokale Fehlstellen im Bindemittelfilm weiterhin Auflösungsprozesse stattfinden.

In Abbildung 5 c ist die Messung mit dem Pigment Heucophos® CMP dargestellt, als Mischung aus der Ca- und Mg-Komponente. Auch hier ist zunächst ein starker Potentialabfall auf ca.  $-450 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  zu verzeichnen, der mit starkem Potential- und Stromrauschen einhergeht. Diese Phase ist jedoch mit nur ca. 12 min deutlich kürzer als bei der 100 % Mg-Komponente. Der Rauschwiderstand in diesem Bereich liegt bei ca.  $500 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  (siehe Abbildung 6). Anschließend, und noch vor der NaCl-Zugabe, steigt das Potential sehr schnell auf positive Werte um  $100 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  an und das Rauschen verringert sich schlagartig. Der Rauschwiderstand steigt kontinuierlich von  $12.000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  auf bis zu  $25.000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  an. Auch bei weiterer Zugabe von NaCl treten kein Potentialabfall und keine nennenswerte Erhöhung des Rauschens ein, was auf einen stabilen Bindemittelfilm schließen lässt.

In den weiteren Versuchen bestätigten sich die gezeigten Verläufe als typisch für die jeweiligen Pigmentvarianten. Es zeigte sich, dass mit abnehmendem Mg- und zunehmenden Ca-Gehalt die anfänglich starke Rauschaktivität (geringer Rauschwiderstand) kürzer wird und eine positivere und stabile Potentiallage erreicht wird. Als Kriterium für ein optimiertes System aus Ca- und Mg-Komponente kann demnach eine anscheinend notwendige, aber möglichst kurze aktive Phase bei Kontakt der wässrigen Bindemittel-Pigment-Dispersion mit dem Stahl angesehen werden. Daran anschließend sollten sich möglichst schnell ein stabiles positives Potential und ein hoher Rauschwiderstand ergeben. Bei weiterer Zudosierung von NaCl-Gehalt muss dieser Zustand möglichst lange stabil bleiben und keine Anzeichen lokaler Korrosion im Rauschen aufweisen.

### 3.3 Verhalten der Lackformulierungen im neutralen Salzsprühnebeltest

Im Laufe der Optimierung des Korrosionsschutzpigments Heucophos® CMP wurde bei der Firma Heubach die Performance verschiedener Formulierungen im neutralen Salzsprühnebeltest untersucht. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, die Ergebnisse der Rauschmessungen dem Verhalten von fertig formulierten und applizierten Beschichtungen in Standardtests gegenüberzustellen. In Abbildung 7 sind Standard-Proben nach 408 h neutralem Salzsprühnebeltest dargestellt, jeweils mit 100 % der einzelnen Ca- und Mg-Komponente sowie der optimierten Formulierung Heucophos® CMP. Es ist zu erkennen, dass eine optimierte Kombination aus beiden Komponenten zu einer deutlich besseren Performance als bei Verwendung der Einzelkomponenten führt.

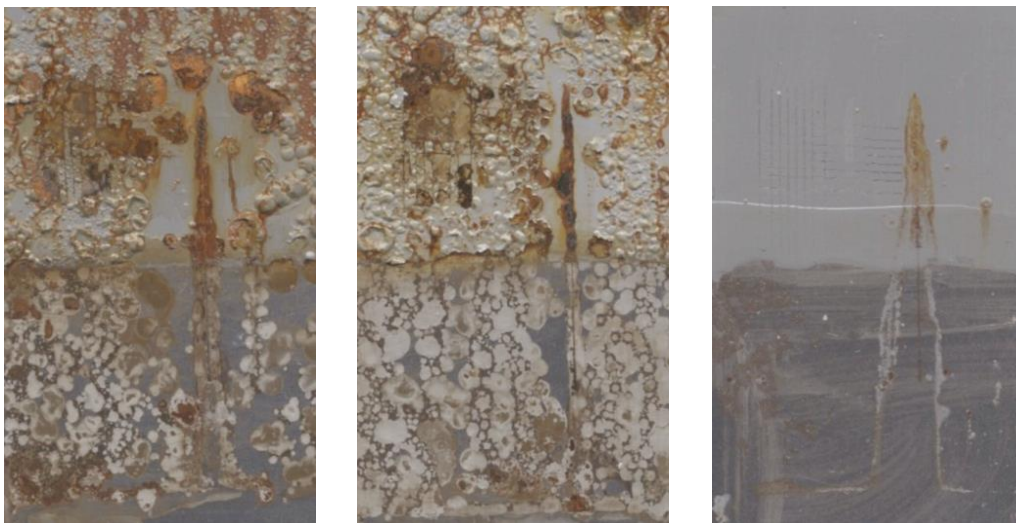


Abbildung 7: Erscheinungsbild von Standard-Prüfblechen (Stahl, 153 x 76 mm) mit Lackauftrag nach 408 h neutralem Salzsprühnebeltest, links: 100 % Ca-Komponente, Mitte: 100 % Mg-Komponente, rechts: Heucophos® CMP der Firma Heubach

## 4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass elektrochemische Messungen in wässrigen Bindemittel-Pigment-Dispersionen möglich sind und dass sich wertvolle Informationen aus der Phase des ersten Kontakts einer Metalloberfläche mit einer wässrigen Bindemittel-Pigment-Dispersion gewinnen lassen. Die Anwendung des elektrochemischen Rauschens weist in diesem Fall gegenüber anderen elektrochemischen Methoden den Vorteil auf, dass dynamische Änderungen der Probenzustände augenblicklich detektiert werden können. Eine vergleichende Charakterisierung ist anhand der Potentiallage und durch den Rauschwiderstand möglich, der aus den Standardabweichungen von Potential- und Stromrauschen zu charakteristischen Abschnitten der Versuche berechnet wird. Damit gelingt ein tieferer Einblick in die ablaufenden Vorgänge am Interface von Metalloberfläche und Bindemittelfilm.

Dass sogar Rückschlüsse zum späteren Verhalten abgeleitet werden können, zeigten die parallel von der Firma Heubach durchgeführten Versuche mit applizierten Beschichtungen mit den jeweiligen Einzelpigmenten und Pigment-Kombinationen im neutralen Salzsprühnebeltest. Das Pigment Heucophos® CMP, bestehend aus einer optimierten Zusammensetzung von Ca- und Mg-Komponente, zeigte das beste Verhalten im neutralen Salzsprühnebeltest und bei den elektrochemischen Untersuchungen. Es zeigte eine sehr kurze aktive Phase im Anfangsbereich

und zusätzlich eine stabile Potentiallage bei hohen Rauschwiderständen über den gesamten Zeitraum der Zudosierung von NaCl. Die einzelnen Pigmente für sich genommen konnten dieses Verhalten nicht erzielen und schnitten auch im Standardtest deutlich schlechter ab.

Auch wenn die spätere Performance einer Beschichtung von vielen weiteren Einflussgrößen bestimmt wird, gelingt durch die hier gezeigte experimentelle Vorgehensweise ein neuer Einblick in die Vorgänge des ersten Kontakts einer Metalloberfläche mit einem wässrigen Beschichtungsstoff. Es erscheint sinnvoll, dies als zusätzliche Informationsquelle mit heranzuziehen und für die weitere Formulierungsentwicklung Schlussfolgerungen für die Vorauswahl von Pigment-Varianten zu ziehen und damit die Entwicklungszeiten zu verkürzen. Es ist in Zukunft sehr gut vorstellbar, dass mit dieser Methodik auch andere technische Metalle und der Einfluss weiterer entscheidender Parameter untersucht werden kann. Denkbar wären z.B. den Einfluss der Vorbehandlung der Probenoberflächen (natürliche Oxidschichten, Passivierungen und Konversionsschichten) und der Probenvorbereitung (Rauheit, Entfettung, Versalzung). Hierfür können die Proben entsprechend modifiziert werden.

#### Danksagung

Die Autoren danken der Firma Heubach GmbH (Langelsheim) und dem Methodisch-Diagnostischen Zentrum Werkstoffprüfung e.V. (Magdeburg) für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

## 5 Literatur

- [1] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills: Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, Prog. in Organic Coatings 102 (2017), 2-7
- [2] W.M. Liu: Efficiency of barrier-effect and inhibitive anti-corrosion pigments in primers, Materials and Corrosion 49 (1998), 576-584
- [3] B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deya, J.A. Gonzalez: High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments, Progress in Organic Coatings 45 (2002), 389-397
- [4] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, M. Mahdavian: Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: Solution phase and coating phase studies, Dye and Pigments 122 (2015), 331-345
- [5] F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian: The corrosion inhibitive properties of various kinds of potassium zincphosphate pigments: Solution phase and coating phase studies, Progress in Organic Coatings 85 (2015), 109-122
- [6] D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deya, B. del Amo, R. Romagnoli: The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints, Materials Chemistry and Physics 127 (2011), 353-357
- [7] S. Bender, M. Babutzka, L. Kirmaier: Korrosionsschutz schnell untersuchen, Farbe und Lack 120 (2014), Nr. 5, S. 22-28
- [8] L. Kirmaier, S. Bender, A. Heyn: Test of resilience - Electrochemical corrosion investigations identify zinc-free anticorrosive pigments, European Coating Journal 06 (2014), S. 18 – 22
- [9] ASTM G199-09: Standard Guide for Electrochemical Measurements, 2009 (reapproved 2014)
- [10] ISO 17093:2015(E): Corrosion of metals and alloys – Guidelines for corrosion test by electrochemical noise measurements, 2015
- [11] A. Heyn, J. Göllner: Using electrochemical noise for corrosion testing: Determination of critical pitting temperatures, Materials and Corrosion 58 (2007), 953-960
- [12] <http://www.heubachcolor.de/de/anwendungen/korrosionsschutz/> (abgerufen am 10.5.2017)
- [13] S. Ritter, F. Huet, R.A. Cottis: Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices, Materials and Corrosion 63 (2012), 297-302

# Qualifizierung des Niederdruck-Kaltgasspritzens für spot repair-Anwendungen im Motorenbau

S. Schmigalla<sup>1</sup>, S. Schultze<sup>1</sup>, G. Mook<sup>2</sup>, U. Czerney<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut für Korrosions- und Schadensanalyse Dr.-Ing. Sabine Schultze, Magdeburg

<sup>2</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Maschinenbau, IWF

<sup>3</sup>MTU Reman Technologies GmbH, Magdeburg

## 1. Einleitung

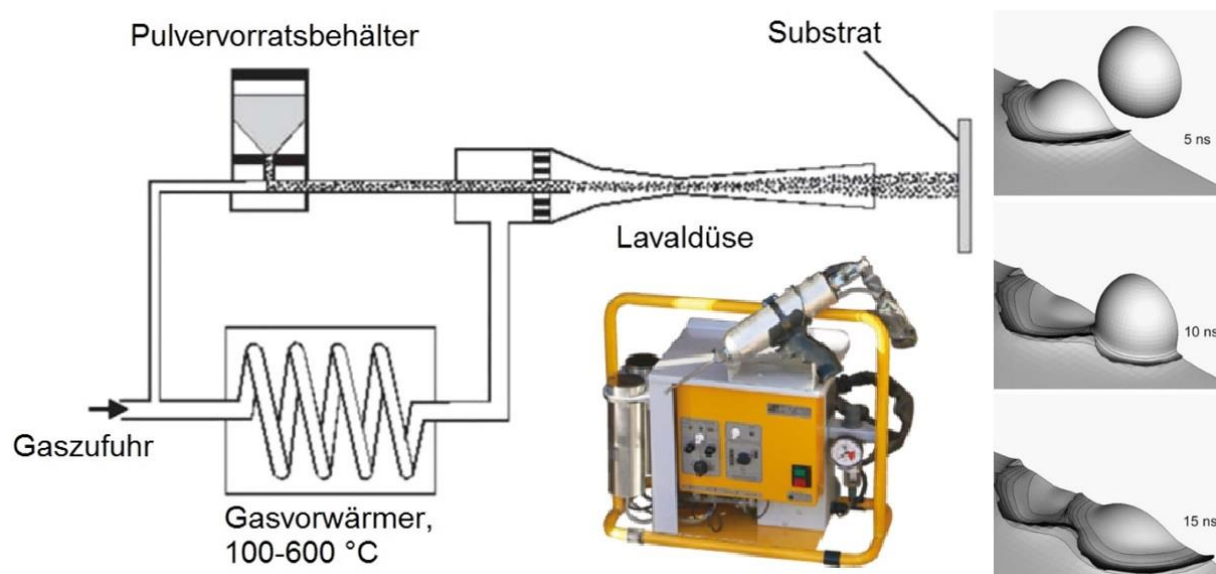
Während des Betriebs von Verbrennungsmotoren treten infolge der Beanspruchung Abnutzungserscheinungen bzw. Schädigungen der Bauteile auf. Dies erfordert die regelmäßige Aufarbeitung der Einzelkomponenten bzw. deren Ersatz nach einer bestimmten Einsatzdauer. Erfolgt z.B. die Aufarbeitung von Dichtflächen durch spanabhebende Fertigungsverfahren wird bei Erreichen unterer Grenzabmaße das Ende des Lebenszyklus eines Bauteils erreicht. Weitere Schädigungen im Bereich der Kühlwasserführungen, die z.B. durch Kavitationsvorgänge verursacht werden, erfordern üblicherweise den Austausch einzelner Komponenten oder das Auffüllen entstandener Hohlräume zur Herstellung der Originalkontur. Klassische Reparaturverfahren wie das Auftragschweißen (hoher Wärmeeintrag → Gefügeveränderungen, thermische Spannungen) oder auch das Auffüllen mittels Epoxidharzen (geringe Temperaturfestigkeit und mechanische Beanspruchbarkeit) besitzen jedoch spezifische Nachteile, die die Nutzung des reparierten Bauteils beeinträchtigen bzw. eine wirtschaftliche Weiternutzung nicht ermöglichen.

Das Konzept des Industrial Reman sieht vor, dass Bauteile durch eine Wiederaufarbeitung in einen dem Neuteil vergleichbaren Zustand versetzt werden, so dass sich die Anzahl der Einsatzzyklen (Zeit zwischen den jeweiligen Instandsetzungen) vervielfacht. Dem Nutzer sollen daraus wesentliche Kosteneinsparungen generiert werden. Zur Umsetzung dieses Konzepts sind geeignete Reparaturverfahren erforderlich, die diese Zielsetzung erfüllen. Aufgrund der geschilderten Nachteile konventioneller Verfahren zum Wiederaufbau der Originalbauteilkontur sollen im Folgenden das Verfahren des Kaltgasspritzens sowie die Eigenschaften der dadurch generierten Spritzschichten näher betrachtet werden.

### Verfahrensprinzip

Das Verfahren des Kaltgasspritzens beruht darauf, dass die Partikel eines metallischen Spritzpulvers in einem heißen Gasstrom mitgerissen und beschleunigt werden. Dabei erfolgt jedoch kein Aufschmelzen. Entscheidend für das Anhaften der Pulverpartikel ist die Aufprallgeschwindigkeit der Pulverpartikel auf dem Substrat. Unterhalb eines kritischen Werts wirken die Partikel abrasiv, oberhalb davon haften sie am Substrat an [1]. Grundlage dafür ist, dass die Partikel beim Aufprall eine ausreichende plastische Verformung erfahren, die ein Anhaften an den Substratwerkstoff ermöglicht (schematische Darstellung siehe **Abb. 1**). Die plastische Verformung beim Aufprall wird durch die Umwandlung von kinetischer in thermische Energie und dem daraus resultierenden thermischen Erweichen der Pulverpartikel unterstützt [2]. Aufgrund dieses Haftmechanismus ergeben sich pulverspezifische Aufprallgeschwindigkeiten [2, 3], die mit dem thermisch-plastischen Verhalten des jeweiligen Spritzpulvers in Zusammenhang stehen. Daraus leitet sich ab, dass höherschmelzende Metallpulver tendenziell höhere Aufprallgeschwindigkeiten benötigen. Unterschieden wird beim Kaltgasspritzen zwischen den Verfahrensvarianten des Niederdruck- (engl. **low pressure cold spray, LPCS**) sowie des Hochdruck- (engl. **high pressure cold spray, HPCS**) Kaltgasspritzens. Ersteres erfordert zusätzlich zur metallischen Pulverkomponente den Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln, um eine ausreichende

Schichtanhaftung zu gewährleisten und ist in der Auswahl der verarbeitbaren Pulver zu eher niedrigschmelzenden hin limitiert. Die Apparatechnik ist jedoch sehr handlich, was auch Vor-Ort-Reparaturen sowie eine individuelle manuelle Prozessführung ermöglicht. Mit dem Hochdruck-Kaltgasspritzen können hingegen nahezu alle gängigen metallischen Werkstoffe in Pulverform verarbeitet werden, da die Aufprallgeschwindigkeit der Pulverpartikel aufgrund des größeren Prozessdrucks deutlich höher ist. Zudem ermöglicht der höhere Prozessdruck einen höheren Pulvervolumenstrom, wodurch diese Verfahrensvariante bevorzugt bei der Erstellung großflächiger Spritzschichten Anwendung findet. Das Hochdruck-Kaltgasspritzen ist jedoch aufgrund des Erfordernisses teurer Prozessgase sowie einer aufwendigen Anlagentechnik eher im Bereich der Generierung flächiger Funktionsschichten als zur Reparatur individueller Schadstellen angesiedelt. Pulverseitig stehen heutzutage sowohl für das LPCS- als auch das HPCS-Verfahren eine Vielzahl von Spritzpulvern zur Verfügung, die sich entweder aus einer oder mehreren reinen metallischen Pulverkomponenten zusammensetzen oder aus Legierungen verdüst werden.



**Abb. 1:** Links: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kaltgasspritzsystems mit den wesentlichen Anlagenkomponenten [4], sowie gerätetechnische Umsetzung im LPCS-Gerät „Dymet 413“ von Dycomet Europe [5]. Rechts: Modellhafte Annahme zum Verformungsverhalten der Pulverpartikel während des Aufpralls auf den Trägerwerkstoff [2].

#### Anforderungen an Kaltgasspritzschichten für spot repair-Anwendungen

Die Wahl eines für den jeweiligen Anwendungsfall geeigneten Spritzpulvers ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Für spot repair-Anwendungen wäre dabei ein dem Substratwerkstoff in seiner chemischen Zusammensetzung vergleichbares Spritzpulver ideal, welches verfahrenstechnisch jedoch zumeist nicht zu verarbeiten ist. Deswegen kommen zumeist Spritzpulver abweichender chemischer Zusammensetzung zur Anwendung. Dazu ist es jedoch erforderlich, vor der Auswahl eines Spritzpulvers die an die Spritzschicht gestellten Anforderungen genau zu analysieren, um die gewünschten Schichteigenschaften zu erreichen. Erschwerend kommt dabei hinzu, dass im Fall des spot repairs die Spritzschicht nur partiell aufgetragen wird und somit vielfältige Wechselwirkungen mit dem umgebenden Substratwerkstoff zu erwarten sind. Prinzipiell sind dabei folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Eigenschaften des umgebenden Substrats (mechanische Eigenschaften, thermisches Dehnungsverhalten, Korrosionsverhalten)



- Mechanische Eigenschaften des Spritzpulvers → möglichst vergleichbare Härte mit dem umgebenden Substrat, ausreichende Anhaftung an das Substrat bzw. der Pulverpartikel untereinander
- Korrosionsverhalten der Spritzschicht → Wechselwirkung der Pulverkomponenten untereinander sowie mit dem umgebenden Substrat unter den gegebenen medienseitigen Bedingungen
- Verarbeitbarkeit der gewählten Pulvermischung → Eignung für den LPCS-Prozess (ausreichende thermische Erweichung, Oxidationsbeständigkeit)

Für den konkreten Anwendungsfall im Bereich der Aufarbeitung von Verbrennungsmotoren bedeutet das, dass je nach vorliegenden Substratwerkstoff Härteumwerte um 155 HB<sub>2,5</sub> (EN-GJL-250) bzw. um 95 HB<sub>2,5</sub> (AlSi10Mg) erforderlich sind. Die medienseitige Beanspruchung ist vielfältig und hängt auch von der genauen Position der Reparaturstelle ab, wobei der Kontakt mit Kühlmitteln, chloridhaltigem Spritzwasser oder auch schwefelsauren Kondensaten im abgasführenden Bereich zu nennen ist.

## 2. Experimentelles

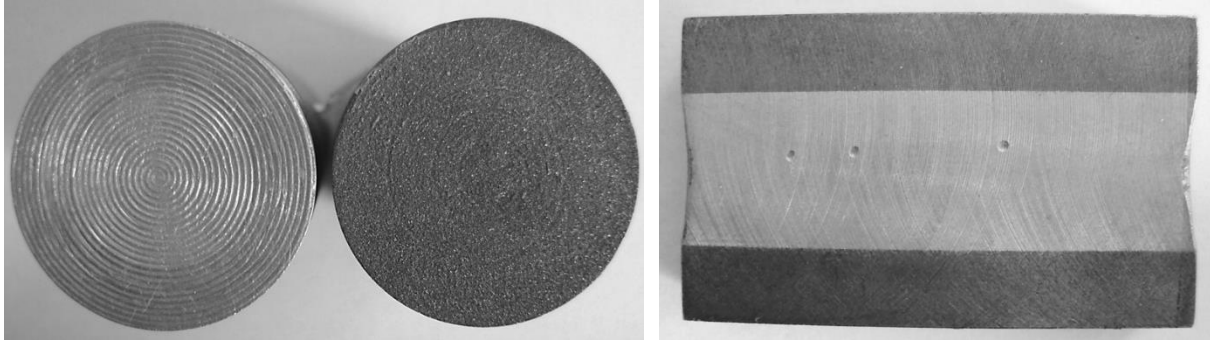
Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden zunächst aus kommerziell erhältlichen Spritzpulvern der Firma Dycomet Europe gefertigte Spritzschichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Aus Basis der Analyse deren Eigenschaften wurden weitere Pulvermischungen unter Verwendung kommerziell erhältlicher Spritzpulver zusammengestellt und ebenfalls auf ihre Eigenschaften hin untersucht. **Tab. 1** vergleicht die chemische Zusammensetzung der untersuchten Spritzpulver.

**Tab. 1:** Vergleich der chemischen Zusammensetzung der verarbeiteten Spritzpulver. (Angaben in Mass.-%).

	Kurzbez.		Al	Zn	Ni	Cu	Sn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kommerzielle Spritzpulver	K-01-11	40Zn-30Cu-30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	40	-	30	-	30
	K-20-11	45Zn-30Al-25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	45	-	-	-	25
	K-80-13	55Al-15Zn-30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	15	-	-	-	30
	K-714	50Ni-15Zn-35Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15	50	-	-	35
	K-32	57Ni-43Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	57	-	-	43
Neuentwickelte Spritzpulver	-	40Ni-30Cu-30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	40	30	-	30
	-	35Ni-25Cu-40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	35	25	-	40
	-	40Cu-30Ni-30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	30	40	-	30
	-	35Cu-25Ni-40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	25	35	-	40
	-	32Cu-25Ni-3Al-40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	25	32	-	40
	-	32Cu-25Ni-3Sn-40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	25	32	3	40

Die Fertigung der Spritzschichten erfolgte auf Grundkörpern aus EN-GJL-250 unter Verwendung des LPCS-Spritzgeräts „Dymet 413“. Für die Haftzversuche wurde an zylinderförmigen

gen Probekörpern an einer Stirnfläche vollflächig eine ca. 1,5 mm dicke Spritzschicht aufgebracht. Für Analysen zum Spritzschichtaufbau, der Härte sowie dem Korrosionsverhalten wurden Flachproben mit einer 50 mm langen und ca. 15 mm breiten halbrund ausgeformten Nut versehen, die mit dem Spritzpulver aufgefüllt wurde. **Abb. 2** zeigt exemplarisch die gefertigten Proben. Die verwendeten Fertigungsparameter (Spritzwinkel und -abstand, Pulverfördertrate, Gastemperatur und Düsenabstand) wurden dabei jeweils pulverspezifisch angepasst.



**Abb. 2:** Links: Für die Haftzugversuche gefertigte Probekörper: Probe mit Spritzschicht mit Drehriefen, Gegenkörper für Verklebung korundgestrahlt. Rechts: Probekörper für die Härtemessungen, an diesen wurden auch die Wirbelstromprüfungen sowie im geschliffenen Zustand die Korrosionsuntersuchungen durchgeführt.

Die Analyse der mechanischen Schichteigenschaften umfasste die Messung der Haftzugfestigkeit im Haftzugversuch nach DIN 582 [6] sowie die Bestimmung der Schichthärte nach dem Brinell-Verfahren (HB62,5/2,5). Untersuchungen zum Korrosionsverhalten erfolgten durch Messungen des Ruhepotentials ( $E_R$ ) sowie der Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 0,5 mV/s an frisch angeschliffenen Proben in folgenden Untersuchungsmedien:

- 0,1 mol/l NaCl → Simulation Umgebungsbedingungen (Spritzwasser)
- 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → Simulation schwefelsaurer Kondensate in abgasführenden Bereichen
- 40 Vol.-% Glysantin G48, 95 °C → Kühlmittelkontakt

Die Versuche in 0,1 mol/l NaCl sowie 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden unter Verwendung einer Aufsatzmesszelle durchgeführt, für die Versuche in 40 Vol.-% Glysantin bei 95 °C wurde eine temperierbare Doppelwandmesszelle verwendet. Die Messung der Potentiale erfolgt mithilfe einer Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl)-Bezugselektrode, die ein Referenzpotential von +197 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (NHE) besitzt. Alle im Folgenden getroffenen Potentialangaben beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode. Aus den aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven wurden mittels Tafelauswertung die Lage des Freien Korrosionspotentials  $E_{\text{kor}}$  sowie die Höhe der zugehörigen Korrosionsstromdichte  $i_{\text{kor}}$  ermittelt, woraus sich über das Faraday-Gesetz jährliche Abtragsraten ( $v_{\text{kor}}$ ) errechnen lassen.

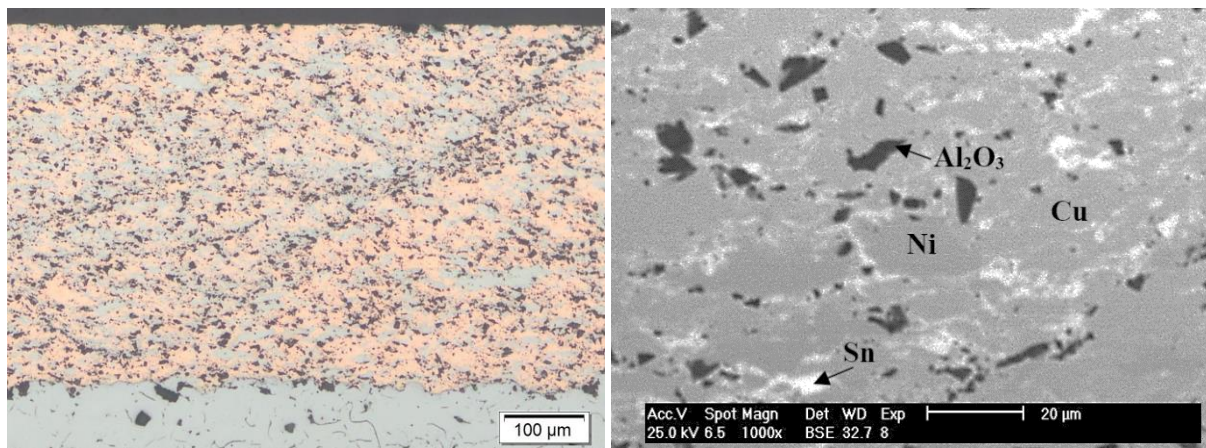
Mit dem Ziel, ein fertigungsbegleitendes, zerstörungsfreies Prüfverfahren für die Qualitätsüberwachung zu entwickeln, wurden Untersuchungen zur Eignung des Wirbelstromprüfverfahrens für diesen Anwendungsfall durchgeführt. Dazu wurden die für die Härtemessungen gefertigten Probekörper (vgl. Abb. 2, rechts) verwendet. Zum einen sollte untersucht werden, inwieweit Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Spritzschicht dargestellt werden können. Ein weiterer Aspekt war die Möglichkeit der Detektion tieferliegender Fehler. Zur Simulation derartiger, ver-

deckt liegender Fehler wurden rückseitig Flachbodenbohrungen ( $\varnothing$  2,5 mm) mit unterschiedlichen Abständen zwischen 1-2 mm zur Spritzschichtoberfläche eingebracht. Verglichen wurden die mittels unterschiedlichen Sonden aufgenommenen Scanbilder. Dabei kamen die koaxiale Absolutsonde KAS 70-4 ( $f = 1$  MHz), die Differenzsonde KDS 2-4 ( $f = 700$  kHz) und die absolute Halbtransmissionssonde HT 3-3-0 ( $f = 20$  kHz) zum Einsatz.

### 3. Ergebnisse

#### Schichtaufbau

Anhand einer Probe der aus dem neuentwickelten Spritzpulver  $32\text{Cu}-25\text{Ni}-3\text{Sn}-40\text{Al}_2\text{O}_3$  gefertigten Spritzschicht ist deren prinzipieller Aufbau im Querschnitt dargestellt (**Abb. 3**). Bei Auswahl geeigneter Fertigungsparameter (Gastemperatur, Spritzwinkel und -abstand) lassen sich weitestgehend porenfreie und homogene Spritzschichten mit guter Substratanhaftung fertigen. Die Detailansicht als REM-Aufnahme im BSE-Kontrast lässt die Verteilung der einzelnen Pulverbestandteile erkennen (Abb. 3, rechts). Neben den metallischen Pulverkomponenten Nickel, Kupfer und Zinn werden auch kleinere Mengen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  während des Spritzprozesses mit eingeschlossen. Während die Partikel der vergleichsweise höherschmelzenden Pulverkomponenten Kupfer und insbesondere Nickel weitestgehend die Partikelkontur erkennen lassen, zeichnet sich für die vergleichsweise niedrighschmelzende Pulverkomponente Zinn (Schmelztemperatur  $232$  °C) eine eher netzwerkartige Verteilung ab, die auf eine starke thermische Erweichung während des Spritzprozesses (Gastemperatur  $300$  °C) schließen lässt.



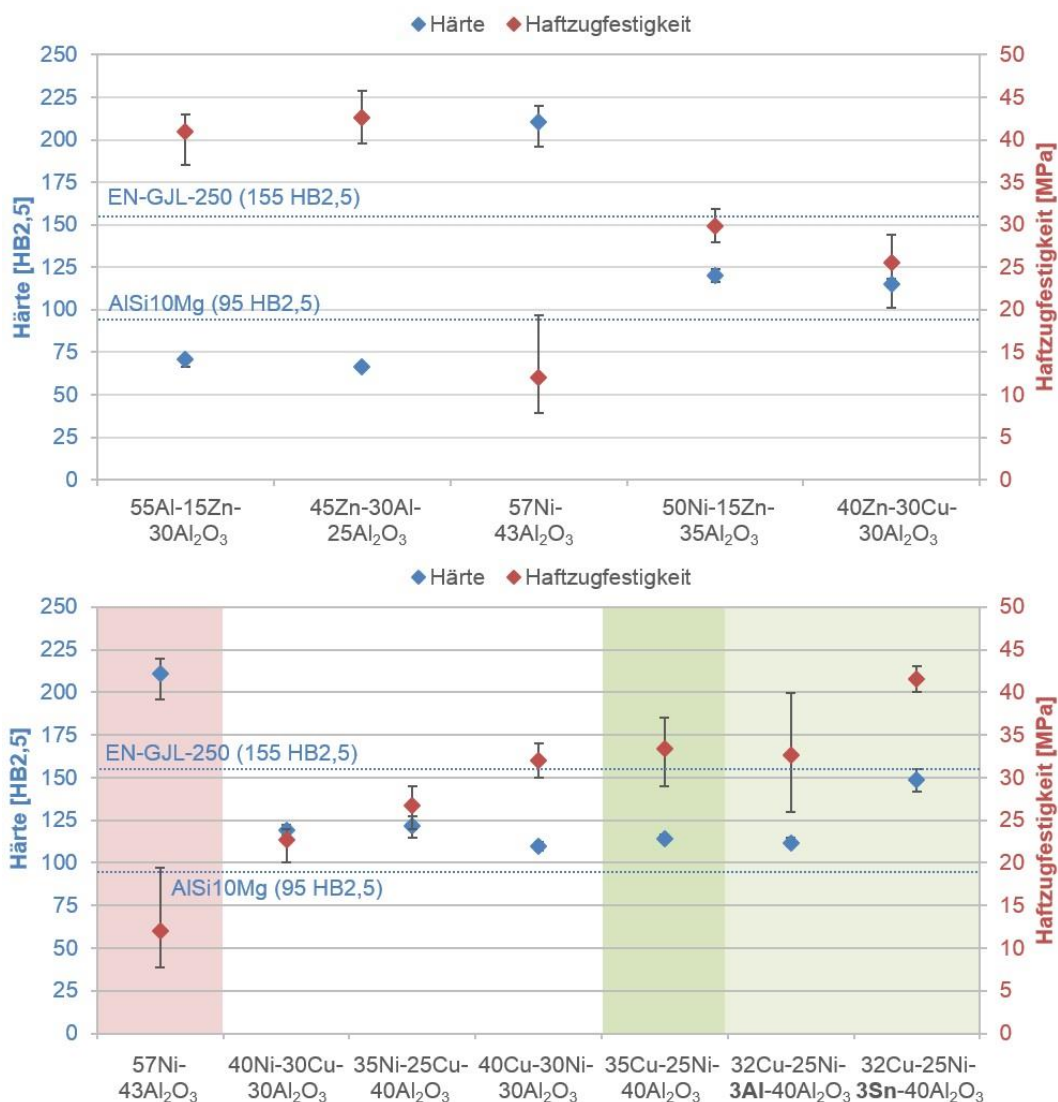
**Abb. 3:** Querschliff durch die aus dem Pulver  $32\text{Cu}-25\text{Ni}-3\text{Sn}-40\text{Al}_2\text{O}_3$  gefertigte Spritzschicht. Links: Übersichtsaufnahme mit Übergang zum Substrat. Rechts: REM-Aufnahme im BSE-Kontrast mit deutlich erkennbarer Verteilung der einzelnen Pulverkomponenten und teils netzwerkartiger Anordnung der Zinnpulverkomponente (hellere Bereiche).

#### Mechanisch-technologische Eigenschaften

Für die aus kommerziellen Pulvern gefertigten Spritzschichten sind die mechanischen Eigenschaften Haftzugfestigkeit und Schichthärte in **Abb. 4**, oben gegenübergestellt. Dabei zeigt sich eine gegenläufige Tendenz zwischen beiden Kennwerten, d.h. dass härtere Schichten eine tendenziell geringere Haftzugfestigkeit aufweisen. Dies wird besonders im Fall der Spritzschicht aus dem Pulver  $57\text{Ni}-43\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich. Höhe Härtewerte um  $210$  HB<sub>2,5</sub> gehen hier mit ungenügenden Werten für die Haftzugfestigkeit von nur ca.  $12$  MPa einher. Ursächlich dafür ist eine unzureichende thermische Erweichung der vergleichsweise hochschmelzenden Pulverkomponente Nickel (Schmelztemperatur  $1455$  °C) bei der anlagentechnisch maximal möglichen Gastemperatur von  $500$  °C, die die Partikelanhaftung untereinander sowie am Substrat negativ beeinflusst. Bereits der Zusatz von  $15$  % Zinn im Pulver lässt die Haftzugfestigkeit deutlich auf

Werte um ca. 30 MPa ansteigen, wobei jedoch die ermittelten Härtewerte deutlich auf ca. 120 HB<sub>2,5</sub> absinken. Vergleichsweise hohe Haftzugfestigkeiten weisen die aluminiumhaltigen Pulver auf. Ein Vergleich mit den Härtewerten der Substratwerkstoffe zeigt jedoch, dass diese Pulver gegenüber dem Substratwerkstoff EN-GJL-250 deutlich geringere Werte aufweisen.

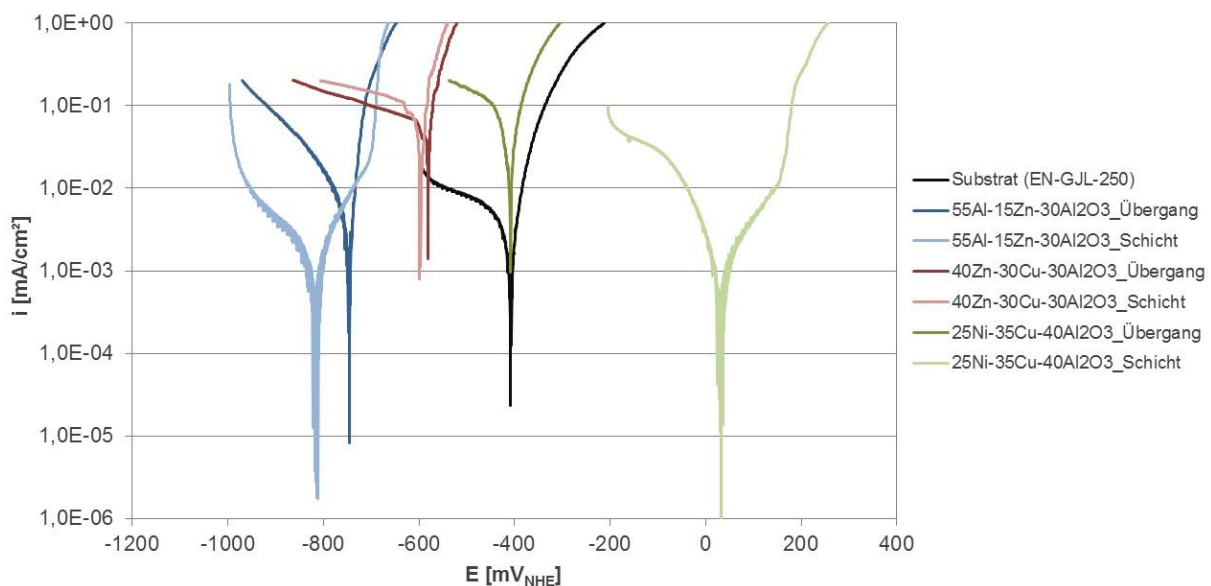
Den Vergleich der Härtewerte und Haftzugfestigkeiten für die neuentwickelten Pulver auf Basis Ni-Cu zeigt Abb. 4, unten. Hier gelingt es zunächst durch Zusatz von Kupfer gegenüber dem reinen 57Ni-43Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver die Haftzugfestigkeit deutlich zu steigern. Zudem ergibt sich eine Tendenz zu steigenden Haftzugfestigkeiten bei höheren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten im Spritzpulver. Durch Zusatz einer weiteren metallischen Komponente in Form von Zinn lässt sich zudem noch eine Härtesteigerung bei gleichzeitig ansteigender Haftzugfestigkeit erreichen. Diese Besonderheit in den mechanischen Eigenschaften muss im Zusammenhang mit der teils netzwerkartigen Verteilung der Zinnpulverkomponente in der Spritzschicht (vgl. Abb. 3, rechts) gesehen werden.



**Abb. 4:** Vergleich der mechanischen-technologischen Kenngrößen Härte und Haftzugfestigkeit. Oben: Vergleich für die aus den kommerziellen Spritzpulvern gefertigten Spritzschichten. Unten: Vergleich zwischen den aus dem kommerziellen Spritzpulver 57Ni-43Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie verschiedenen Zusammensetzungen der neu entwickelten Spritzpulver auf Basis Kupfer-Nickel und Zusatz von Zinn bzw. Aluminium gefertigten Spritzschichten.

## Korrosionsverhalten

**Abb. 5** zeigt exemplarisch den Verlauf der an ausgewählten Spritzschichten bzw. deren Übergangsbereiche zum Substrat hin (Flächenverhältnis Substrat zu Spritzschicht 1:1) aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven in 0,1 mol/l NaCl im Vergleich zum Substratwerkstoff EN-GJL-250. Gegenüber dem Substratwerkstoff liegen die Freien Korrosionspotentiale der zinkhaltigen Spritzschichten um bis zu ca. 400 mV in negative Richtung verschoben. Im Übergangsbereich Spritzschicht/Substrat verschieben sich die Kurvenverläufe aufgrund der Polarisationswirkung des Substratwerkstoffs gegenüber der reinen Spritzschicht in anodische Richtung. Dabei steigen die Stromdichten insbesondere für die Spritzschicht aus dem Pulver 55Al-15Zn-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stark an. Im Vergleich dazu liegt bereits bei der Messung der reinen Spritzschicht für das Pulversystem 40Zn-30Cu-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein deutlich erhöhter Verlauf der Stromdichte vor, der im Übergangsbereich durch die Wechselwirkung mit dem Substrat nur geringfügig beeinflusst wird. Hier scheinen die schichtinneren Wechselwirkungen zwischen den Pulverkomponenten Kupfer und Zink bedeutsam. Im Fall der Spritzschicht auf Basis des Pulvers 35Cu-25Ni-40Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt das Freie Korrosionspotential gegenüber dem Substrat um ca. 450 mV in positive Richtung verschoben. Im Übergangsbereich liegt das Freie Korrosionspotential bei vergleichbaren Werten wie für den reinen Substratwerkstoff, jedoch bei deutlich erhöhten Stromdichten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Spritzschicht auf Basis Kupfer-Nickel infolge ihrer Polarisationswirkung die Substratauflösung stimuliert.

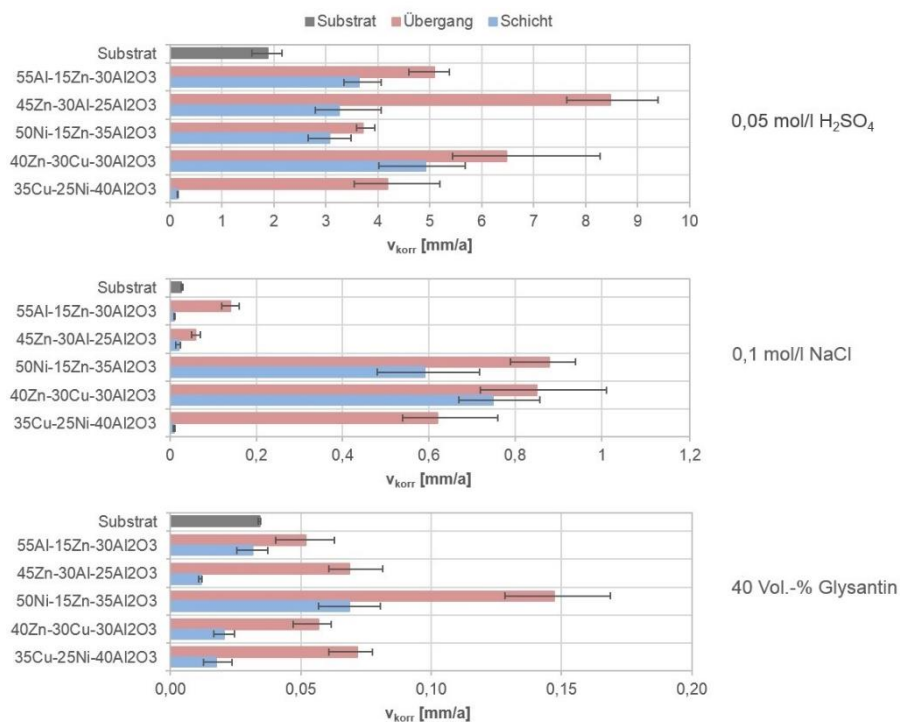


**Abb. 5:** Verläufe der in 0,1 mol/l NaCl aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven für verschiedene Spritzschichten im Vergleich zum Substratwerkstoff EN-GJL-250.

Die aus den am Freien Korrosionspotential bestimmten Korrosionsstromdichten errechneten jährlichen Abtragsraten  $v_{\text{korr}}$  vergleicht **Abb. 6** für verschiedene Spritzschichten in den drei betrachteten Untersuchungsmedien. Diese zeigen allgemein eine starke Medienabhängigkeit mit geringsten Abtragsraten in 40 Vol.-% Glysantin und höchsten Werten in 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bedeutsamer sind jedoch die pulverspezifischen Unterschiede im jeweiligen Prüfmedium. So zeigen in 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegenüber dem Substratwerkstoff EN-GJL-250 mit Ausnahme der Spritzschicht auf Basis Kupfer-Nickel alle übrigen Schichten um den Faktor 1,5 bis 2,5 erhöhte Abtragsraten, wobei diese insbesondere für die Schicht auf Basis Zink-Kupfer stark erhöht ist. Insbesondere für die zinkhaltigen Spritzschichten ergeben sich weitere Erhöhungen der Abtragsraten im Übergangsbereich infolge der Wechselwirkung mit dem Substratwerkstoff, wobei sich die Auflösungserscheinungen auf den Bereich der Spritzschicht konzentrieren. Hingegen



ist der starke Anstieg der Abtragsrate im Übergangsbereich der Spritzschicht auf Basis Kupfer-Nickel auf eine bevorzugte Substratauflösung zurückzuführen. In 0,1 mol/l NaCl weisen die aluminiumhaltigen Spritzschichten sowie die auf Basis Kupfer-Nickel gegenüber dem Substrat geringere Abtragsraten auf. Die Erhöhung der Abtragsraten ist für die aluminiumhaltigen Spritzschichten im Übergangsbereich moderat, für die Spritzschicht auf Basis Kupfer-Nickel wird infolge verstärkter Substratauflösung ein deutlicher Anstieg beobachtet. Sowohl im Bereich der Spritzschicht als auch im Übergangsbereich hohe Abtragsraten ergeben sich für die Spritzschichten auf Basis Nickel-Zink und Zink-Kupfer. In 40 Vol.-% Glysantin liegen die Abtragsraten der Spritzschichten mit Ausnahme der auf Basis Nickel-Zink unter dem Wert des Substratwerkstoffs. Im Übergangsbereich erfolgt eine Erhöhung auf ca. das 2-fache der Abtragsrate am Substratwerkstoff. Auffällig ist auch hier eine starke Erhöhung im Übergangsbereich der Spritzschicht aus dem Pulver 50Ni-15Zn-35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

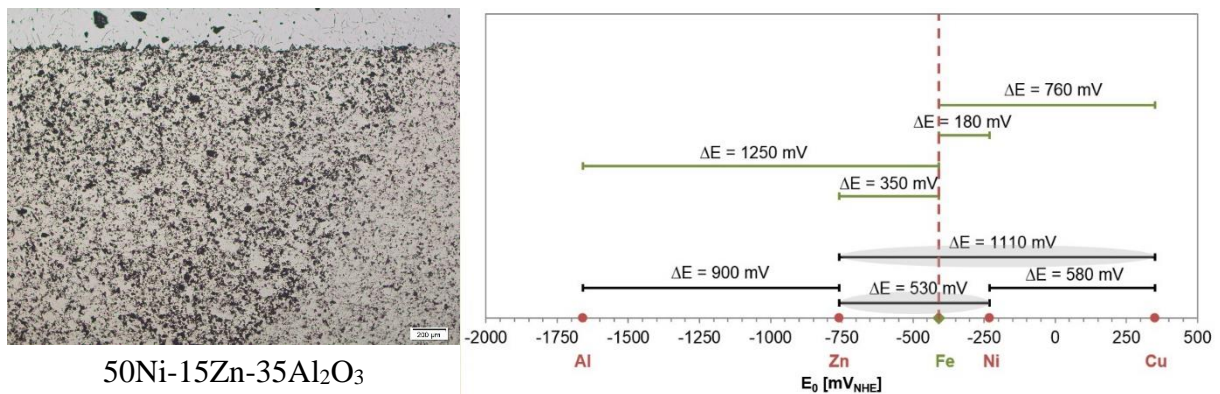


**Abb. 6:** Vergleich der über das Faraday-Gesetz aus den Korrosionsstromdichten berechneten jährlichen Abtragsraten  $v_{\text{korr}}$  für verschiedene Spritzschichten bzw. Übergangsbereiche (Flächenverhältnis Substrat zu Spritzschicht 1:1) in den verschiedenen Untersuchungsmedien.

Zum Verständnis des unterschiedlichen Auflösungsverhaltens der einzelnen Spritzschichtsysteme, die sowohl innerhalb des Bereichs der Spritzschicht als auch in Wechselwirkung mit dem Substratwerkstoff starke Unterschiede zeigen sind Betrachtungen zum Korrosionsverhalten der Einzelelemente erforderlich. Wie in Abb. 3, rechts ersichtlich, liegen die elementaren Spritzpulverpartikel auch nach der Erstellung der Spritzschicht separat nebeneinander vor. Somit können galvanische Effekte zwischen den einzelnen Pulverpartikeln auftreten. **Abb. 7** zeigt dazu den Zustand der Spritzschicht auf Basis des Pulvers 50Ni-15Zn-35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hier zeichnet sich im Bereich des Messflecks eine schwarmartige Struktur der Spritzschicht ab, die aus einer selektiv bevorzugten Zinkauflösung infolge der Wechselwirkung mit dem Pulverbestandteil Nickel resultiert und im Übergangsbereich durch den Substratwerkstoff noch verstärkt wird. Dazu stellt Abb. 7, rechts die Lage der Standardpotentiale  $E_0$  der Einzelelemente, die das



thermodynamisch bedingte Auflösungsbestreben widerspiegeln, gegenüber. Demzufolge weisen die in den Standardpulvern verarbeiteten Elemente teils hohe Potentialdifferenzen auf. Diese ist mit 1100 mV zwischen den Elementen Kupfer und Zink am stärksten ausgeprägt. Verschärft wird der Effekt im Pulver 50Ni-15Zn-35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trotz einer vergleichsweise geringeren Potentialdifferenz zwischen Nickel und Zink von 530 mV durch ein ungünstiges Mengenverhältnis der beiden metallischen Komponenten von ca. 3:1, was die Zinkauflösung seinerseits stimuliert. Im System Zink-Aluminium fungiert rein thermodynamisch betrachtet Zink als Kathode. Trotz der hohen Potentialdifferenz von ca. 1250 mV erfolgt aufgrund der Möglichkeit der Deckschichtbildung/Passivierung am Aluminium keine starke Beeinflussung durch galvanische Effekte zwischen den beiden Pulverkomponenten. Den Einfluss der Kinetik spiegelt hier auch deutlich die vergleichsweise Verringerung der Abtragsraten im Medium 0,1 mol/l NaCl gegenüber 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vgl. Abb. 6) wider. Verglichen zum Substratwerkstoff EN-GJL-250, hier als Rein-Fe betrachtet, liegen aluminium- und zinkhaltige Spritzschichten bei negativeren Potentialen, d.h. fungieren in Wechselwirkung mit dem Substratwerkstoff als Anode, was auch die in den realen Untersuchungsmedien an den Spritzschichten gemessenen Mischpotentiale bestätigen. Demgegenüber werden Spritzschichten auf Basis Kupfer-Nickel bezogen auf den Substratwerkstoff EN-GJL-250 kathodisch wirksam.

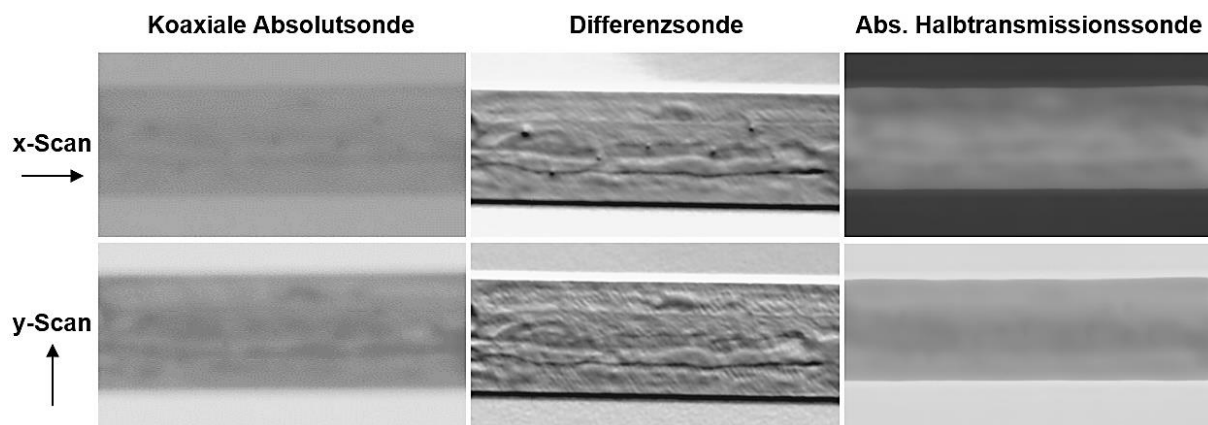


**Abb. 7:** Links: Selektive Korrosion der Zinkpartikel in der aus dem Pulver 50Ni-15Zn-35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefertigten Spritzschicht nach der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurve in 0,1 mol/l NaCl. Rechts: Vergleich der Lage der Standardpotentiale E<sub>0</sub> für die verschiedenen elementaren Pulverbestandteile sowie der sich ergebenden Potentialdifferenzen.

### Zerstörungsfreie Prüfung mittels Wirbelstromverfahren

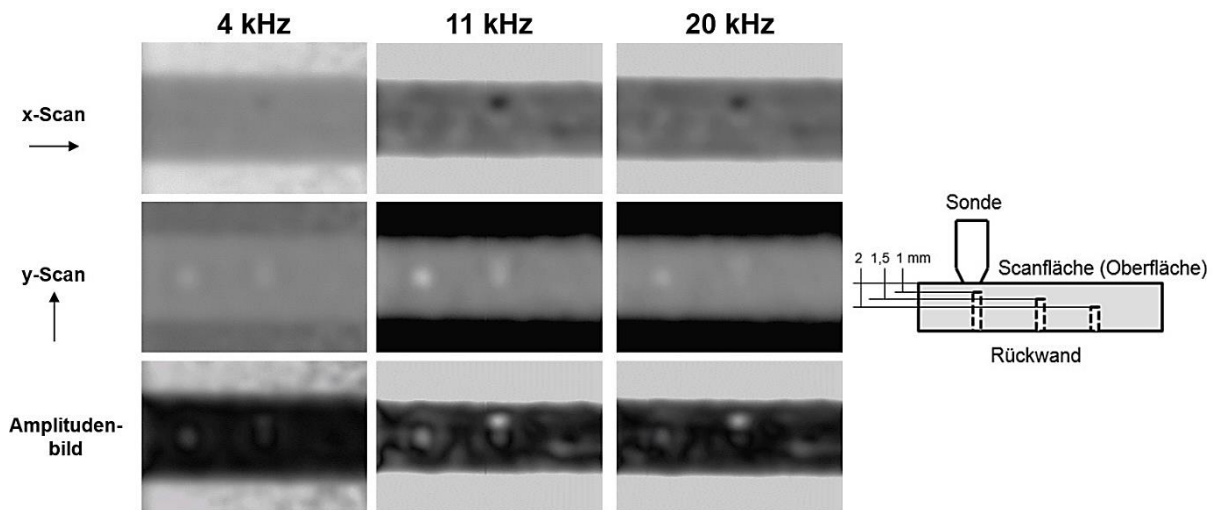
Zur zerstörungsfreien Qualitätsprüfung der erzeugten Schicht wird das Wirbelstromverfahren erprobt. Es liefert ein ortsbezogenes Messsignal, das von den elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Werkstoffes abhängt. Sowohl Materialfehler als auch Anomalien der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges spiegeln sich in diesen physikalischen Eigenschaften wider. Somit sollte eine bildhafte Darstellung des Wirbelstromsignals Rückschlüsse auf die Homogenität der Spritzschicht erlauben. Dazu wurden Versuche mit verschiedenen Wirbelstromsonden durchgeführt. **Abb. 8** zeigt dazu vergleichend die mit den jeweiligen Messsonden aufgenommenen Scanbilder. Diese werden auf Basis der ortsabhängig erfassten Wirbelstromsignale und deren lateralen Veränderung in ein Graustufenbild umgerechnet. Entsprechend sind die Ortsauflösung der verwendeten Messsonde (d.h. Größe des Volumenbereichs, der das Messsignal beeinflusst) sowie die Sensitivität in der Änderung der erfassten Messsignale in Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaftsänderungen des überfahrenen Materialbereichs entscheidende Kenngrößen für die Qualität der bildgebenden Darstellung. Wie der Bildvergleich der mit den drei betrachteten Sonden aufgenommene Flächenscan zeigt, lassen sich

auf Basis der o.g. Einflussgrößen mit der Differenzsonde bei einer Prüffrequenz von 700 kHz eine optimale Auflösung erreichen. So können damit oberflächennahe Fehlstellen (hier durch Härteeindrücke gezielt erzeugt) oder auch Lageneffekte, die durch die mäandernde Führung der Spritzpistole während der Schichtfertigung entstanden sind, dargestellt werden. Im Vergleich dazu lassen die mittels koaxialer Absolutsonde aufgenommenen Scanbilder die Konturen in ähnlicher Weise, jedoch in der Intensität stark geschwächt erkennen. Hier muss von einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis als Ursache ausgegangen werden. Ungeeignet für diesen Anwendungsfall ist hingegen die absolute Halbtransmissionssonde, die aufgrund ihrer Sondengeometrie ihre Information aus einem vergleichsweise großen Bereich bezieht. Die vergleichsweise geringe Prüffrequenz von 20 kHz führt zudem zu einer hohen Standardeindringtiefe, die das miterfasste Werkstoffvolumen zusätzlich vergrößert.



**Abb. 8:** Vergleich der mit unterschiedlichen Wirbelstromsonden an der aus dem Pulver 57Ni-43Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefertigten Spritzschicht aufgenommenen Scanbilder (Substrat EN-GJL-250). Die Differenzsonde ( $f = 700$  kHz) weist die höchste Ortsauflösung auf und ermöglicht eine deutliche Darstellung des Aufbaus der Spritzschicht im oberflächennahen Bereich.

Für die Prüfung in der Tiefe liegender Fehler wie z.B. Poren oder auch Delaminationen empfiehlt sich aufgrund des inversen Zusammenhangs zwischen der Prüffrequenz sowie der Standardeindringtiefe generell eine vergleichsweise niedrige Prüffrequenz. Unter dieser Maßgabe wurden die Versuche unter Verwendung der bei vergleichsweise niedrigen Prüffrequenzen arbeitenden Halbtransmissionssonde durchgeführt. Diese bietet aufgrund der Anordnung der Sender- und Empfängerspule den zusätzlichen Vorteil aus einem größeren Materialvolumen heraus das Messsignal zu beziehen, so dass die sich in die Tiefe hin physikalisch bedingt abschwächenden Messsignale mit höherer Intensität erfasst werden können. **Abb. 9** zeigt dazu die schematische Darstellung des verwendeten Probekörpers mit den als rückseitig ausgeführte Flachbohrungen eingebrachten künstlichen Fehlern.



**Abb. 9:** Scan- bzw. Amplitudenbilder, die mittels Halbtransmissionssonde an der Spritzschicht aus 55Al-15Zn-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Substrat AlSi10Mg) aufgenommen wurden. Bei mittlerer Frequenz von 11 kHz werden die eingebrachten verdeckten Fehler bis zu Tiefe von 2 mm sicher detektiert.

Aus dem Bildvergleich zeigt sich, dass Prüffrequenzen von 11 und 20 kHz geeignet sind, bis zu 2 mm unter der Werkstoffoberfläche liegende Fehlstellen in Form von Flachbodenbohrungen mit einem Durchmesser von 2,5 mm zu detektieren. Die Kontrastierung fällt dabei für die Prüffrequenz von 11 kHz vergleichsweise stärker aus und wird durch die Darstellung im Amplitudenbild weiter verbessert.

#### 4. Zusammenfassung

Mittels Niederdruck-Kaltgasspritzten lassen sich mit geringer Substratbeeinflussung und vergleichsweise überschaubarem Geräteaufwand metallische Spritzschichten zur Wiederherstellung der Originalbauteilgeometrien generieren. Die Wirkzusammenhänge zwischen den einzelnen Pulverkomponenten sowohl im Hinblick auf die resultierenden mechanisch-technologischen Eigenschaften sowie dem Korrosionsverhalten werden durch die gewonnenen Ergebnisse nachvollziehbar. Dies betrifft unter anderem gegenläufige Effekte bei den mechanisch-technologischen Eigenschaften Härte und Haftzugfestigkeit. Diese sind dadurch bedingt, dass härtere Partikel aufgrund ihrer geringeren plastischen Verformung untereinander sowie am Substrat eine geringere Haftung aufweisen. Dem kann durch Pulvermischungen, die sowohl duktilere als auch härtere Pulverbestandteile aufweisen, begegnet werden. Höhere Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die während des Aufpralls verdichtend wirken, steigern zudem insbesondere die Haftzugfestigkeit.

Für den Fall, dass die Kaltgasspritzschichten einer korrosiven Beanspruchung unterliegen, sind möglicherweise auftretende Wechselwirkungen zwischen den nebeneinander partikelweise elementar vorliegenden Einzelkomponenten der Spritzpulver zu betrachten. Hier treten bei den kommerziell verfügbaren Spritzpulvern teils stark ausgeprägte selektive Korrosionserscheinungen auf, die auch bei vergleichsweise guten mechanischen Eigenschaften einen Einsatz in vielen Bereichen entgegenstehen. Pulver auf Basis von Nickel-Kupfer und gegebenenfalls weiteren Zusätzen wie Zinn oder Aluminium bilden für Gusseisensubstrate unter den Anforderungen im Bereich des Motorenbaus eine sinnvolle Alternative zu kommerziell angebotenen Pulvermischungen, da sie sowohl die gestellten Anforderungen an die mechanisch-technologischen Eigenschaften als auch des Korrosionsverhaltens erfüllen. Generell empfehlen sich vor der Auswahl eines Spritzpulvers für einen speziellen Anwendungsfall eine Anforderungsanalyse und die Durchführung klärender Untersuchungen. Elektrochemische Methoden bieten dabei den Vorteil, mit geringem Aufwand an Probenmaterial und Zeit zu konkreten Aussagen über

das Verhalten der Spritzschicht in Wechselwirkung mit dem umgebenden Substrat zu gelangen. Dies überhaupt erst ermöglicht es perspektivisch, Pulvermischungen mit vertretbarem Aufwand anwendungsspezifisch zu designen.

Für die fertigungsbegleitende Qualitätsüberwachung erscheint die Wirbelstromprüfung als geeignetes zerstörungsfreies Prüfverfahren, um oberflächennahe Fehler bzw. Inhomogenitäten im Aufbau der Spritzschichten zu detektieren. Insbesondere bildgebende, scannende Verfahren ermöglichen eine gute Visualisierung vorliegender Fehlstellen, die für eine unkomplizierte Beurteilung im Rahmen des Fertigungsprozesses erforderlich ist. Je nach Art des relevanten Fehlers sind dabei jedoch Verfahrensoptimierungen im Hinblick auf die Wahl geeigneter Sensoren sowie Prüffrequenzen erforderlich.

### **Danksagung**

Die vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über das Zentrale Innovationsprogramm Mittelstand geförderten Projektes „Verfahrensentwicklung und fertigungsbegleitende Qualitätsüberwachung beim Kaltgasspritzen“, Förderkennzeichen 16KN042810 erarbeitet. Die Autoren bedanken sich bei dem Mittelgeber für die geleistete finanzielle Unterstützung.

### **5. Literatur**

- [1] **Alkhimov, A.; Papyrin, A.; Kosarev, V.; Nesterovich, N.; Shushpanov, M.:** US Patent 5 302 414 A, 1994
- [2] **Assadi, H.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, Th.; Kreye, H.:** “Bonding mechanism in cold gas spraying“  
Acta Materialia, 51 (2004), S. 4379-4394
- [3] **Schmidt, T.; Gärtner, F.; Assadi, H.; Kreye, H.:** „ Development of a generalized parameter window for cold spray deposition“  
Acta Materialia, 54 (2006), S. 729-742
- [4] **Gärtner, F.; Stoltenhoff, Th.; Schmidt, T.; Kreye, H.:** “The cold spray process and its potential for industrial applications“  
Journal of Thermal Spray Technology, 15 (2006) 2, S. 223-232
- [5] **Kashirin, A.; Klyuev, O.; Buzdygar, T.; Shkodkin, A.:** “Modern applications of the low pressure cold spray“  
Informationsbroschüre, Obninsk center for powder spraying
- [6] DIN EN 582:1994-01: “Thermisches Spritzen; Ermittlung der Haftzugfestigkeit”, 1994

# Bildung von Siliziden in mechanisch legierten V-Si Mischkristallpulvern

**J. Schmelzer, T. Baumann, S. Dieck, M. Krüger**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

Der Bedarf an neuen metallischen Hochtemperaturwerkstoffen, die oberhalb einer Temperatur von 1000°C zum Einsatz kommen sollen, eröffnet ein weites Forschungsfeld. Verschiedene Legierungen, insbesondere Metallsilizide, basierend auf refraktären Elementen mit sehr hohem Schmelzpunkt, wie z.B. Molybdän ( $T_S = 2623^\circ\text{C}$ ) oder Niob ( $T_S = 2467^\circ\text{C}$ ), stehen aktuell im Fokus der Forschung [1-4]. Ein wichtiges Element stellt in diesem Zusammenhang auch Vanadium dar, welches gute Festigkeitseigenschaften bis in den Hochtemperaturbereich von 1430°C [5] bei gleichzeitig sehr geringer Dichte von  $\rho = 6,11 \text{ g/cm}^3$  aufweist und somit hervorragende Eigenschaften im Vergleich zu anderen (erweiterten) Refraktärmetallen bietet. In dieser Studie wurden neue Werkstoffe auf Vanadiumbasis, legiert mit 2 at.% bis 25 at.% Si, untersucht. Untersuchungen von Sturm et. al. [6] am verwandten System Mo-Si zeigten einen Härtungseffekt durch Si aufgrund der Bildung von Mo(Si)-Mischkristallen. Da sowohl Molybdän als auch Vanadium eine kubisch raumzentrierte Gitterstruktur aufweisen, wird davon ausgegangen, dass sich im System V-Si ebenso V(Si)-Mischkristalle bilden. Ein weiterer wichtiger Aspekt im Hinblick auf das Legierungselement Silizium ist die Ausbildung einer schützenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Werkstoffoberfläche, welche einen verbesserten Oxidationsschutz darstellt [7]. Die Herstellung solcher Legierungen ist aufgrund der sehr hohen Schmelztemperaturen der Elemente relativ schwierig [8]. Das mechanische Legieren bietet optimale Voraussetzungen, um Feststoffe auf atomarer Ebene durch das Einbringen enormer Energieeinträge ineinander zu lösen. Somit kann ein Schmelzprozess, für den sehr hohe Temperaturen (und somit ein hoher Energieaufwand) notwendig wären, umgangen werden. Liu und Cui [9] untersuchten bereits das mechanische Legieren von V-Si-Pulvern in Planetenkugelmühlen und fokussierten sich dabei auf den Energietransfer und die mechanisch induzierte Phasenumwandlung während des Mahlprozesses. Diese Arbeit beschreibt den Einfluss verschiedener Siliziumkonzentrationen auf die Eigenschaften der entstehenden V(Si)-Mischkristallpulver (im Ungleichgewichtszustand) sowie die auftretenden Härtungsmechanismen. Ein weiterer Aspekt ist die Ausbildung der verstärkenden Silizidphase  $\text{V}_3\text{Si}$ , die zum einen während des Mahlprozesses (mechanisch induziert) und zum anderen nach der Wärmebehandlung (thermisch induziert) beobachtet wurde.

## Experimentelles

Vanadium- (Reinheit: >99,9 %) und Siliziumpulver (Reinheit: 99,9 %) wurden unter schützender Argonatmosphäre zu V-Si-Mischungen mit verschiedenen Siliziumkonzentrationen von 2 at.%, 4 at.%, 15 at.% und 25 at.%, verarbeitet. Im Anschluss wurden die gemischten Pulver in einer Planetenkugelmühle der Firma Retsch (PM 400) unter Benutzung von Mahlbechern und Mahlkörpern aus Stahl bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 200/min mechanisch legiert. Die Probengewinnung für Analysezwecke wurde durch Unterbrechung des Mahlvorgangs zu definierten Zeiten (1 h, 2 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h) realisiert. An den entnommenen Proben wurden röntgendiffraktometrische Analysen (XRD) unter Benutzung von  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung (PANalytical X'Pert Pro) zur Bestimmung des

Mahlfortschritts durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Rietveld-Analyse der Peakprofile aus den gewonnenen XRD-Daten mit dem Programm TOPAS (Total Pattern Analysis Solution) zur Bestimmung der Korngröße innerhalb der Pulverpartikel durchgeführt. Eine Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse nach Fraunhofermethode (Mastersizer 2000) sowie die Bestimmung der Mikrostruktur und Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (ESEM XL 30 FEI/Philips) wurde ebenfalls durchgeführt. Dazu wurden die Pulverpartikel in eine Kalteinbettmasse (Technovit 4071) eingebettet, mit SiC-Schleifpapier mit einer Körnung von 500, 800 und 1200 geschliffen und anschließend mit einer 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension poliert. Weiterhin wurde eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Scios Dualbeam FEI) zur Untersuchung der tatsächlichen Korngröße, an einer aus dem Pulverpartikel durch eine Ionenfeinstrahlanlage (FIB) präparierten Lamelle, durchgeführt. Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der V(Si)-Pulverpartikel wurde die Mikrohärtigkeit durch Vickers-Indentierung mit einer Kraft von 0,1 N (HV 0,01) für 5 s bestimmt. Um die sich nach dem mechanischen Legieren im Ungleichgewicht befindenden V(Si)-Mischkristallpulver in einen Gleichgewichtszustand zu überführen, wurde eine Wärmebehandlung unter schützender Argonatmosphäre bei variierenden Temperaturen von 1000°C bis 1400°C für jeweils eine Stunde durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgendiffraktometrieanalysen (XRD-Analysen) der verschiedenen V-Si-Legierungen, nach dem mechanischen Legieren in einer Planetenkugelmühle, werden in den Abb. 1a – c dargestellt. Abb. 1a zeigt am Beispiel der Legierung V-4Si die für Legierungen mit geringerer Siliziumkonzentration typischen Röntgenbeugungsdiagramme in Abhängigkeit von der Mahldauer.

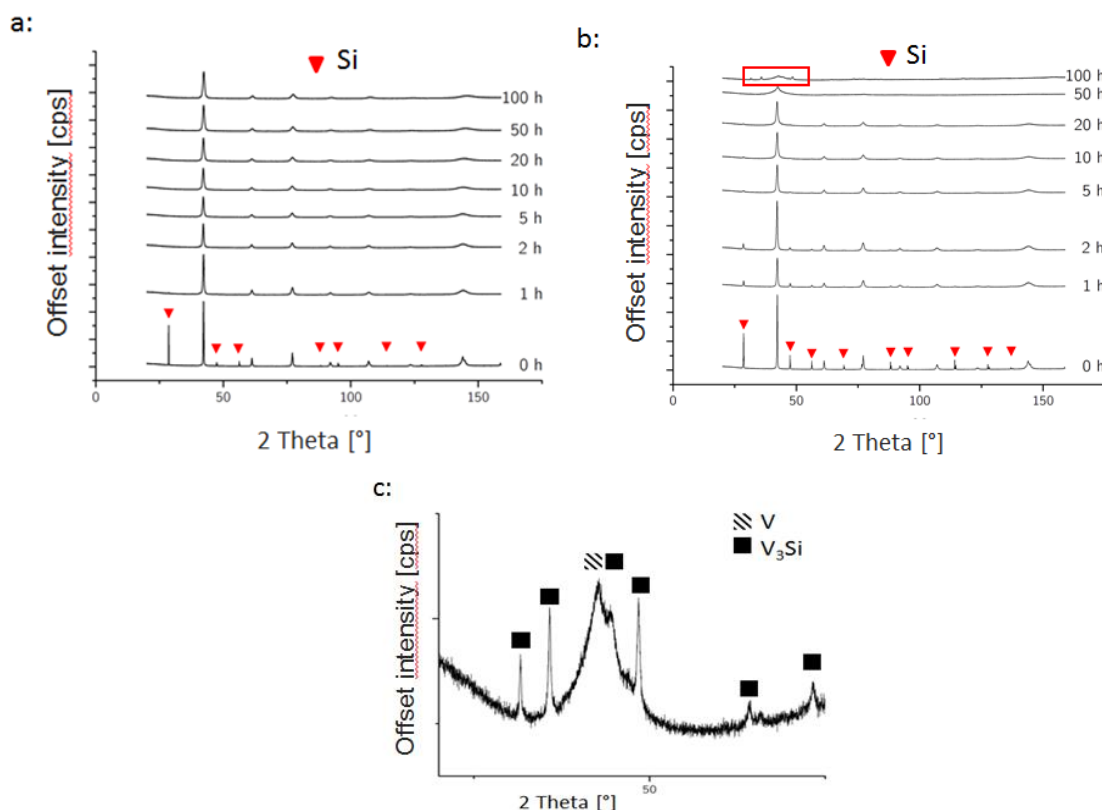


Abb. 1: XRD-Analyse der V-Si Legierungen nach dem Mahlen in einer Planetenkugelmühle  
a: V-4Si, b: V-25Si, c: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm nach 100 h mechanischen Legierens von V-25Si (roter Kasten 1b) mit mechanisch induzierter Bildung von  $\text{V}_3\text{Si}$



Das Initialstadium (d.h. die Pulvermischung, Mahldauer: 0 h), zeigt neben elementaren Siliziumpeaks (markiert mit einem Dreieck), die aufgrund der geringen Si-Konzentration in der Legierung vergleichsweise geringe Intensitäten aufweisen, dominante Vanadiumpeaks. Bereits nach zweistündigem Mahlprozess ist das elementare Silizium vollständig im Atomgitter des Vanadiums gelöst. Das Diffraktogramm weist nur noch Peaks des V(Si)- Mischkristalls auf. Bei Legierungen mit hoher Siliziumkonzentration, V-25Si in Abb. 1b, sind deutlich intensivere Siliziumpeaks erkennbar. In diesem Fall erfordert das vollständige Lösen des Siliziums im Kristallgitter des Vanadiums eine deutlich längere Prozesszeit. Begleitende mikrostrukturelle Untersuchungen haben gezeigt, dass zum Erreichen eines übersättigten Mischkristalls mit vollständiger Lösung des elementaren Siliziums in der Legierung V-25Si eine Mahldauer von 50 h notwendig ist. Abb. 1c zeigt die mechanisch induzierte Bildung der Silizidphase  $V_3Si$ , welche die Gleichgewichtsphase der stöchiometrischen Legierungszusammensetzung V-25Si darstellt [10]. Unter den gegebenen Ungleichgewichtsbedingungen während des angewandten mechanischen Legierungsprozesses kommt es allerdings nicht zu einer vollständigen Umwandlung des übersättigten V(Si)-Mischkristalls in die Gleichgewichtsphase  $V_3Si$ . Neben den oben beschriebenen Gefügeveränderungen hat der Siliziumgehalt in der Vanadiumlegierung auch Einfluss auf die Größe der Pulverpartikel. Dieser Effekt wird in Tabelle 1 zusammengefasst. Zu Prozessbeginn (0 h mechanisches Legieren) zeigen die V-Si-Pulvermischungen eine durchschnittliche Partikelgröße von 30 bis 45  $\mu\text{m}$ , abhängig von der Siliziumkonzentration, da die Siliziumpulverpartikel im Ausgangszustand geringfügig größer sind als die Vanadiumpulverpartikel. Für jede Legierung zeichnet sich der Trend einer abnehmenden Partikelgröße mit voranschreitender Mahldauer ab. Die enormen Prallkräfte, welche während des Mahlprozesses auf die Pulverpartikel wirken, führen zu dominierenden Aufbrechprozessen der Partikel [11] (Abb. 2). Allerdings begünstigen die frisch entstehenden Bruchflächen wiederum ein Kaltverschweißen der Pulverpartikel [12]. Diese gekoppelten Prozesse führen zur Bildung der für das mechanische Legieren typischen lamellaren Struktur. Im voranschreitenden Mahlprozess werden diese Strukturen weiter verfeinert, d.h. die Lamellenabstände werden geringer. Typischerweise entsteht im Verlauf des Mahlprozesses solcher spröde-duktiler Pulvermischungen ein Gleichgewicht aus Aufbrech- und Verschweißvorgängen. Dadurch ändert sich die mittlere Partikelgröße in diesem Mahlstadium unabhängig von der Mahldauer nicht mehr signifikant. Im Gefüge ist in diesem Stadium bereits eine einphasige Mischkristallstruktur entstanden, wie die mikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4 belegen.

Tabelle 1: Partikelgröße der V-Si-Legierungen nach verschiedenen Mahldauern

Mahldauer	Partikelgröße $d_{50}$ in $\mu\text{m}$			
	V-2Si	V-4Si	V-15Si	V-25Si
0h	29,8	31,2	34,8	45,1
2 h	101,2	77	50,8	40,1
10 h	83,8	77,9	48,6	33,3
20 h	68,8	65,3	36,1	-
100 h	45,7	37,7	29,8	21,5

Tab. 1 zeigt außerdem, sich nach anfänglich dominierendem Kaltverschweißen (verdeutlicht durch die Zunahme der Partikelgröße bei den Legierungen V-2Si, V-4Si und V-15Si in den ersten 2 Stunden des Mahlprozesses) rasch eine Zerkleinerung einstellt. Hier zeigt sich, dass die Konzentration der spröden Si-Komponente einen starken Einfluss auf die Abnahme der Partikelgröße in den V-Si-Legierungen hat, da sie die Aufbrechvorgänge begünstigt. Einen signifikanten Unterschied zeigt der Vergleich der V-2Si-Legierung, welche nach zweistündigen

Mahlen eine Partikelgröße von 101,2  $\mu\text{m}$  aufweist, mit der V-25Si-Legierung, welche bei gleichen Konditionen nur noch eine mittlere Partikelgröße von 40,1  $\mu\text{m}$  zeigt. Dies entspricht einer Reduktion von mehr als 50%.

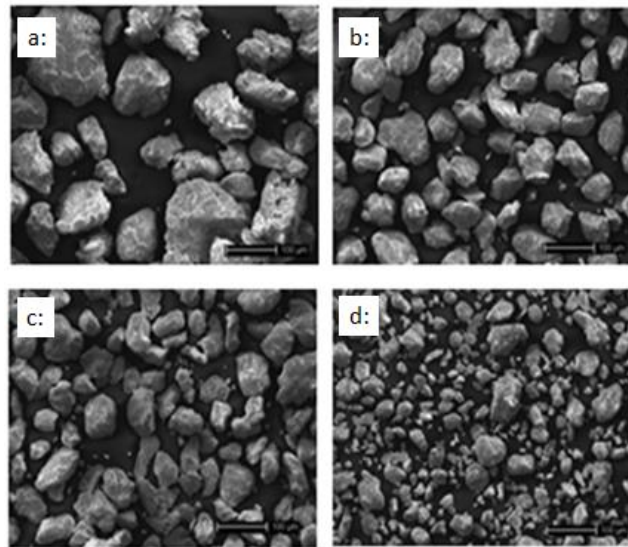


Abb. 2: REM-Aufnahmen der V-4Si-Pulverpartikel nach verschiedenen Mahldauern a: 2 h, b: 10 h, c: 20 h, d: 100 h

Abb. 3 zeigt die Entwicklung der an geschliffenen und polierten V(Si)-Pulverpartikeln bestimmten Mikrohärtigkeit während des Mahlprozesses. Mit zunehmender Mahldauer nimmt die Mikrohärtigkeit aller untersuchten Legierungen zu. Diese Härtesteigerung in der V(Si)-Mischkristallphase lässt sich nicht allein mit dem Mechanismus der eben angesprochenen Mischkristallbildung erklären. Vielmehr sind es drei während des Mahlprozesses gleichzeitig auftretende Effekte, die in diesem Zusammenhang betrachtet werden müssen. Zum Ersten wird durch den Einbau von Fremdatomen im Kristallgitter während der V(Si)-Mischkristallbildung eine Festigkeitssteigerung herbeigeführt, welche mit einer Beeinträchtigung der Versetzungsbewegungen aufgrund der Verzerrung der Gitterstruktur begründet werden kann [12]. Der Beitrag der Mischkristallverfestigung, berechnet nach dem Modell von Labusch [13] für sich im Gleichgewicht befindenden Legierungen, bewegt sich zwischen 0,015 GPa (2 at.% Si) und 0,02 GPa (4 at.% Si). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass elementares Vanadium und Silizium annähernd gleiche Atomradien und Schermodule besitzen, wirkt sich der Effekt der Mischkristallhärtung für dieses System vergleichsweise gering aus. Oberhalb einer Siliziumkonzentration von 4 at.%, welche der maximalen Löslichkeit des elementaren Siliziums unter Gleichgewichtsbedingungen im Vanadiumgitter entspricht [10], zeigen die übersättigten V(Si)-Mischkristallpulver der Legierungen V-15Si und V-25Si einen deutlichen Anstieg der Mikrohärtigkeit. Zur Quantifizierung dieses Effekts können die bestehenden Mischkristallmodelle nicht herangezogen werden, jedoch ist von einer weiteren Zunahme der Härte aufgrund der zunehmenden Übersättigung des Mischkristalls auszugehen. Zusätzlich zur härtesteigernden Mischkristallbildung wirken sich die Mechanismen der Kornfeinung und der Kaltverfestigung aus (Tab. 2). Die plastische Verformung, welche durch die große Anzahl von hochenergetischen Stößen hervorgeht, reduziert die Korngröße der V-4Si-Legierung von 13,6 nm nach einstündigem Mahlen auf 8,4 nm nach 100-stündigem Mahlen (Korngröße bestimmt durch Rietveld-Analyse der XRD-Daten). Die durch die starke Verformung gebildeten Substrukturen führen letztlich eine Kornfeinung herbei. Diese bewirkt zusätzlich eine Hall-Petch-Verfestigung [14, 15]. Das TEM-Bild der V-4Si-Legierung (Abb. 4c) nach einer

Mahldauer von 2 h zeigt die tatsächliche Korngröße. Weiterhin bewirkt die plastische Verformung durch Mahlkörper-Pulverpartikel-Stöße während des Mahlvorgangs eine Zunahme der Kaltverfestigung aufgrund der Erhöhung der Versetzungsdichte in den Pulverpartikeln [16].

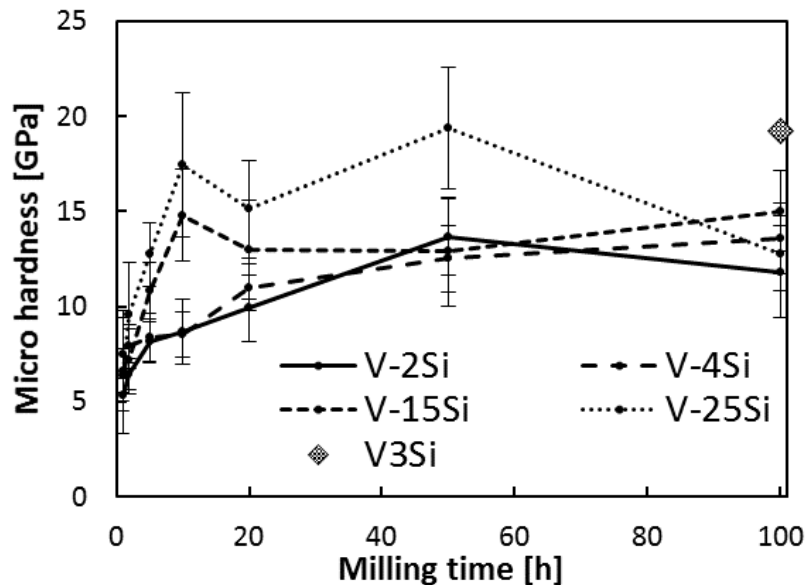


Abb. 3: Entwicklung der Mikrohärtigkeit der V(Si)-Mischkristallpulverpartikel während des Legierungsprozesses. Eine zusätzliche Härtesteigerung durch Bildung von  $V_3Si$  nach 100-stündigem mechanischem Legieren wird für die Legierung V-25Si gezeigt.

Unter der Annahme, dass sich die gesamte Härtesteigerung in der Mischkristallphase aus der initialen Härte des elementaren Vanadiums mit 2,8 GPa, den Beiträgen der Mischkristallhärtung nach Labusch und der Kornfeinung (berechnet nach der Hall-Petch Theorie) sowie der Kaltverfestigung zusammensetzt, kann der Beitrag der Kaltverfestigung aus der Differenz bestimmt werden (Tab. 2).

Tabelle 2: Härtebeiträge zur Gesamthärte der Legierung V-4Si in Abhängigkeit des Mahlfortschritts

V-4Si Mahldauer	Mikrohärte V-Si	Mikrohärte V	Mischkristallhärtung	Kornfeinung	Kaltverfestigung
2h	7.9 GPa	2.8 GPa	0.02 GPa	1.95 GPa	3.13 GPa
20h	11.1 GPa	2.8 GPa	0.02 GPa	3.65 GPa	4.63 GPa

Eine starke Beeinflussung der Mikrohärtigkeit in der Mischkristallphase V(Si) kann aufgrund der Bildung der Silizidphase  $V_3Si$  nach 100-stündigem Hochenergiemahlen der Legierung V-25Si beobachtet werden. Die gepunktete Linie in Abb. 3 zeigt eine deutliche Abnahme der Mischkristallhärte der V-25Si-Legierung oberhalb einer Mahldauer von 50 h. Grund dafür ist die mechanisch induzierte Bildung der Gleichgewichtsphase  $V_3Si$ , wodurch die Konzentration des vorher im Vanadiumgitter zwangsgelösten Siliziums reduziert wird. Die Härte der Mischkristallphase sinkt auf Werte vergleichbar mit denen der gesättigten V-2Si-Pulverpartikel bzw. V-4Si-Pulverpartikel. Die Mikrohärtigkeit des Silizids  $V_3Si$  ist ebenfalls in Abb. 3 gekennzeichnet (einzelner Rhombus). Wie zu erwarten, übersteigt die Härte des Silizids deutlich die V(Si)-Mischkristallhärte. In der entstandenen V(Si)- $V_3Si$ -Legierung wirken sich

die gebildeten  $V_3Si$ -Partikel somit stark härtesteigernd aus. Tabelle 2 gibt einen Überblick über den Beitrag der einzelnen Härtemechanismen zur Gesamthärte am Beispiel der Legierung V-4Si.

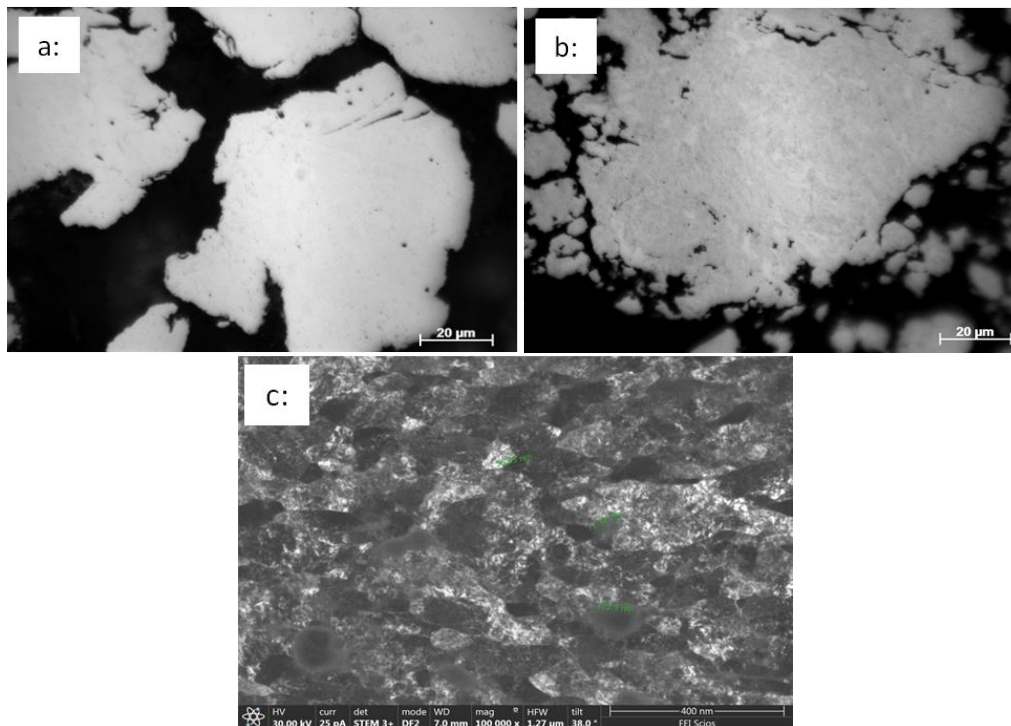


Abb. 4: Mikrostruktur der Pulverpartikel nach 20-stündiger Mahldauer a: V-4Si, b: V-25Si, c: TEM-Bild von V-4Si nach zweistündiger Mahldauer

Im nächsten Schritt wurde eine Wärmebehandlung der mechanisch legierten Pulver durchgeführt. Da sich mit dem Mahlprozess ein Ungleichgewichtszustand einstellt, führt die Wärmebehandlung zur Ausbildung eines bestimmten Bruchteils der Gleichgewichtsphase  $V_3Si$ . Abhängig von der Zusammensetzung der V-Si-Legierung kommt es zur Bildung unterschiedlich großer Volumenfraktionen von inselartigen Ausscheidungen der  $V_3Si$ -Phase, die homogen verteilt in die verbleibende V(Si)-Mischkristallmatrix eingebettet sind. Die niedrig legierten V-Si-Pulver zeigen keine (V-2Si) bis geringe Bildung (V-4Si) dieser Phase, da nach dem Phasendiagramm [10] nur maximal 4% Si im V-Mischkristall löslich sind. Für die Pulver der Legierung V-4Si wurde eine Volumenfraktion von ca. 8 %  $V_3Si$ -Partikel nach der Wärmebehandlung bestimmt. Wie erwartet zeigen die Röntgendiffraktogramme der wärmebehandelten Pulver eine Peakverschiebung des V(Si)-Mischkristallpeaks in Richtung der Peakposition des reinen Vanadiums, da das für die  $V_3Si$ -Bildung benötigte Silizium aus dem Mischkristallgitter herausdiffundiert (Abb. 5). Neben V(Si)-Peaks zeigen die Diffraktogramme auch Peaks der gebildeten intermetallischen  $V_3Si$ -Phase. Die Zusammensetzung der Legierung V-15Si liegt im binären Phasendiagramm mittig zwischen der Vanadiummischkristallphase und der intermetallischen  $V_3Si$ -Phase. Somit wäre nach dem Hebelgesetz etwa eine Phasenzusammensetzung von 50% V(Si) und 50%  $V_3Si$  zu erwarten. Die Mikrostrukturaufnahme in Abb. 5a zeigt ein zweiphasiges Gefüge, wovon etwa 60% zur  $V_3Si$ -Phase (dunkle Phase) gehören und der Rest Vanadiummischkristallphase (helle Phase) ist. Die Legierungszusammensetzung V-25Si entspricht genau der Stöchiometrie der  $V_3Si$ -Phase und zeigt nach Durchführung der Wärmebehandlung einphasige Pulverpartikel (Abb. 5b).

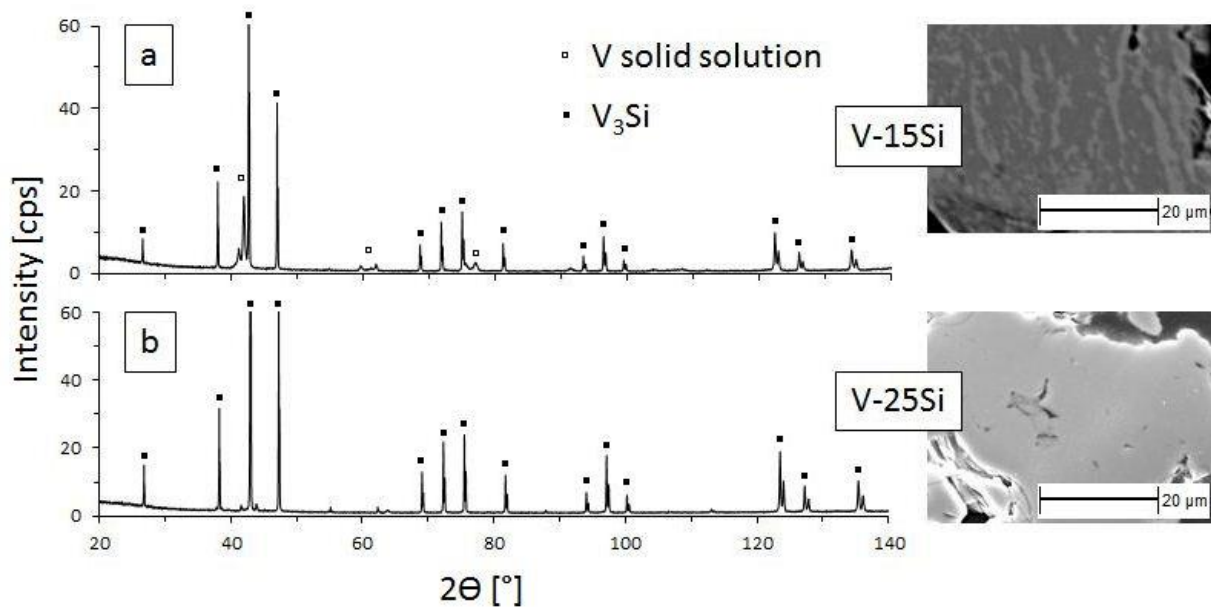


Abb. 5: Röntgendiffraktogramm und Mikrostruktur von a) V-15Si and b) V-25Si nach der Wärmebehandlung.

Beide hochlegierte V-Si-Pulver (15 at.%, 25 at% Si) zeigen einen signifikanten Anstieg der Mikrohärtigkeit nach der Wärmebehandlung. In Abhängigkeit von der Volumenfraktion und der Verteilung der nach der Wärmebehandlung gebildeten  $V_3Si$ -Phase, können Werte von 19 GPa bis 23 GPa für die 15 at.% legierte V-Si-Zusammensetzung und 22 GPa bis 30,5 GPa für die 25 at.% legierte V-Si-Zusammensetzung beobachtet werden.

### Zusammenfassung

In dieser Studie wurden der Einfluss der Siliziumkonzentration und die Auswirkung des fortschreitenden Mahlprozesses auf die Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von mechanisch legierten V-Si Pulvern gezeigt. Eine Erhöhung der Konzentration von Silizium in der Legierung führt zu einer Verlängerung des Mahlprozesses zum Erreichen einer homogenen V(Si)-Mischkristallphase. Hierbei wird ein Ungleichgewicht erzeugt, da Si im V-Mischkristall durch die hochenergetische Verformung der Pulverpartikel während des Mahlprozesses zwangsgelöst wird. Die Mikrohärtigkeit der Pulverpartikel steigt mit zunehmender Menge an gelöstem Silizium im Vanadiumgitter. Zusätzlich tragen auch die Mechanismen der Kornfeinung und der Kaltverfestigung zu einer weiteren Steigerung der Mikrohärtigkeit während des Mahlprozesses bei. Weiterhin führt die Bildung der festigkeitssteigernden intermetallischen Phase  $V_3Si$ , welche die Gleichgewichtsphase der stöchiometrischen Legierungszusammensetzung V-25Si darstellt und nach 100-stündiger Mahlprozessdauer gebildet wurde, zu einem weiteren Anstieg der Mikrohärtigkeit. Durch eine an den Legierungsprozess anschließende Wärmebehandlung konnte eine Ausbildung homogener verteilter  $V_3Si$ -Phasenbereiche (Volumenfraktion abhängig von der Siliziumkonzentration) aus dem übersättigten V(Si)-Mischkristall beobachtet werden. Die mit der intermetallischen  $V_3Si$ -Phase verstärkten Pulverpartikel weisen eine bedeutende Härtesteigerung im Vergleich zu den sich im Ungleichgewicht befindlichen V(Si)-Mischkristallpulverpartikeln vor der Wärmebehandlung auf.

## Danksagung

Die Autoren danken Ellen Baken vom FEI Research and Development Center Eindhoven (Niederlande) für die Anfertigung des TEM-Bildes und der Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Tomas, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, für die Bereitstellung des Messgerätes für die Partikelgrößenanalyse.

## Literatur

- [1] Saage, H., Krüger, M., Sturm, D., Heilmaier, M., Schneibel, J.H., George, E., Heatherly, L., Somsen, Ch., Egglar, G., Yang, Y., *Acta materialia* 57 (2009) 3895-3901
- [2] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Trans Tech Publications, ISBN 0-87849-305-0, 549-558
- [3] Yao, Z., Stiglich, J., Sudarshan, T. S, June 1999, Volume 8, Issue 3, 291-304
- [4] Qiang, H., Guo, X., Kang, Y., Song, J., Qu, S., Han, Y., *Progress in Natural Science: Materials International* Volume 21, Issue 2, April 2011, 146-152
- [5] Shyrokov, V. V., Vasylyv, C. B., Shyrokov, O. V, *Journal of Nuclear Materials* 394 (2009), 114-122
- [6] Sturm, D., Heilmaier, M., Schneibel, J.H., Jéhanno, P., Skrotzki, B., Saage, H., *Materials Science and Engineering: A* 2007;463:107
- [7] V. Supatarawanich, D.R. Johnson, C.T. Liu, *Mater. Sci. Eng.* A344 (2003)328
- [8] Koch, C. C., *Annual Review Of Materials Science* 19 (1989) 121
- [9] Liu, L., Cui, K, *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003) 394-398
- [10] Gupa, K. P., *The Ni-Si-V System, Journal of Phase Equilibria* 26 (2005), 385-389
- [11] Schmelzer, J., Helmecke, M., Krüger, M., Influence of various energy transfer on a vanadium based alloy during mechanical alloying, Otto-von-Guericke University Magdeburg, unpublished results
- [12] Gottstein, G., *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg, 2014
- [13] Vöhringer, O., postdoctoral thesis, Universität Karlsruhe 1972
- [14] Suryanarayana, C., *Progress in Materials Science* 46, 2001, 1-184,
- [15] Li, J., Ohmura, T., Tsuzaki, K., *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 6 (2005) ,1301-1305
- [16] Rösler, J., Harders, H. und Bäker, M., *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 4. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012



# Der Einfluss der Legierungselemente Ti, V und Zr auf die mechanischen Eigenschaften des Mo-Mischkristalls

J. Becker<sup>1</sup>, M. Krüger<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Maschinenbau,  
Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>2</sup> Forschungszentrum Jülich, IEK-2, D-52425 Jülich, Deutschland

<sup>3</sup> RWTH Aachen, 52056 Aachen, Deutschland

Werkstoffe auf Molybdänbasis besitzen bedingt durch ihren hohen Schmelzpunkt sowie die gute Kriechbeständigkeit das Potential für Anwendungen im Hochtemperaturbereich. Insbesondere Mo-Si-B-Legierungen, deren Mikrostruktur aus einer kontinuierlichen Mo-Mischkristallmatrix mit homogen verteilten intermetallischen Phasen ( $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ ) bestehen, bieten eine ausgewogene Kombination der Hoch- und Tieftemperatureigenschaften. Mit dem Ziel der stetigen Optimierung der mechanischen Eigenschaften, sowohl bei RT als auch im Hochtemperaturbereich, wurde der Fokus dieser Arbeit auf das Potential der Molybdän-Mischkristallphase gesetzt. Die Beeinflussung ihrer Eigenschaften erfolgte über verschiedene Legierungselemente (Ti, V, Zr). Es wurden Studien an Legierungen der Zusammensetzung Mo-5X (X=Ti, V, Zr) durchgeführt. Dabei wurden die Mikrostrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Messungen sowie mittels XRD-Analysen umfassend ausgewertet. Des Weiteren wurden Mikrohärtemessungen sowie eine Berechnung zum Beitrag der Mischkristallhärtung durchgeführt. Anhand dieser Werte konnte eine Einschätzung des Einflusses der jeweiligen Legierungselemente auf die Härtesteigerung erfolgen, wobei Zr das größte Potential aufwies.

## Einleitung

Hinsichtlich der Schonung von Ressourcen und der Verringerung von Umweltbelastungen ist die Steigerung des Wirkungsgrades von Turbinen im Kraftwerks- und Triebwerksbereich ein an Bedeutung zunehmender Forschungsschwerpunkt. Bereits durch eine vergleichsweise geringfügige Steigerung der Gaseintrittstemperatur ließe sich der Wirkungsgrad von Gas- und Flugturbinen signifikant erhöhen [1]. Die derzeit im Hochtemperaturbereich der Turbine eingesetzten Nickelbasislegierungen sind aufgrund ihrer Schmelztemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  hinsichtlich ihrer maximalen Einsatztemperatur begrenzt, sodass trotz komplexer Kühlsysteme und Beschichtungen keine weitere Wirkungsgradsteigerung der Turbine erreicht werden kann [2]. Molybdänbasislegierungen sind aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes von etwa  $2000^\circ\text{C}$  besonders geeignet für Hochtemperaturanwendungen. Dabei spielen die mehrphasigen Mo-Si-B-Legierungen eine besondere Rolle, da sie neben den guten mechanischen Eigenschaften (sowohl bei RT als auch im Hochtemperaturbereich) auch eine zufriedenstellende Oxidationsbeständigkeit aufweisen [3–5]. Dem Ansatz nach Berczik [6] zufolge sollte ein Gefüge angestrebt werden, bei der die spröden intermetallischen Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  in einer kontinuierlichen

Molybdän-Mischkristallmatrix (Mo-MK-Matrix) eingebettet sind. Dadurch wird eine ausgewogene Kombination der Hoch- und Tieftemperatureigenschaften geschaffen und insbesondere die Bruchzähigkeit bei RT verbessert [3,7-9].

Die in solchen Legierungen hinzugefügten Legierungselemente, wie beispielsweise Si, sind nicht nur an der Bildung der intermetallischen Phasen beteiligt sondern auch zu einem gewissen Anteil im Mischkristall gelöst, wodurch ebenfalls eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften und vor allem der Dichte stattfindet. Untersuchungen an Mo-Si-MK-Legierungen (0,34 bis 3,34 At.% Si) durch Sturm [10] zeigten, dass Si eine ausgeprägte Mischkristallverfestigung hervorruft, die mit einer signifikanten Versprödung des Mischkristalls ( $K_{IC}$  sinkt von 24 MPam<sup>-0,5</sup> bei 0,34 At.% Si auf 4 MPam<sup>-0,5</sup> bei 3,34 At.% Si) einhergeht. Auch die Sauerstoffkonzentration innerhalb der Mischkristallphase beeinflusst deren Versprödung [11]. In Anbetracht dessen ist Zr, als O<sub>2</sub>-Getter wirkend, ein geeignetes Element, um die Duktilität des Materials zu steigern. Beispielsweise kann das Hinzulegieren von 1 At.% Zr bei einer Mo-1,5Si-Legierung zum Anstieg der Festigkeit um das Vierfache führen und gleichzeitig die Duktilität erhöhen. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass sich sowohl innerhalb der Körner als auch an den Korngrenzen ZrO<sub>2</sub>-Partikel ausbilden, die eine Kornvergrößerung verhindern und somit eine geringe Korngröße stabilisieren. Des Weiteren verringert das Mikrolegierungselement Zr die Si-Segregation zu sowie die Menge an Sauerstoff an den Korngrenzen und wirkt damit einer Korngrenzenversprödung entgegen [9,12]. Die Löslichkeit von Zr in Mo ist jedoch verhältnismäßig gering (< 1 At.%) [13]; höhere Konzentrationen an Zr führen zur Bildung der Mo<sub>2</sub>Zr-Phase. Diesbezüglich haben Untersuchungen von Mousa [14] an einer Mo-1,5Si-1Zr-Legierung gezeigt, dass es auch zur Bildung von Mo<sub>2</sub>Zr und MoZr<sub>2</sub> Nano-Partikeln kommen kann, wodurch eine zusätzliche Steigerung der Festigkeit erreicht werden kann [18-20].

Jüngste Forschungsvorhaben an Mo-Mischkristallen sowie Molybdänsiliziden beschäftigen sich mit der Dichtereduzierung durch geeignete Legierungselemente, beispielsweise durch weitere intermetallische Phasen wie Mo(Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [18]. Leichtere Elemente wie Al, Ti oder V können zur Dichtereduzierung der Mo-Basislegierungen beitragen. Studien von Northcott [11] zufolge besitzt Al eine zu geringe Löslichkeit in Mo bei RT, wodurch keine signifikante Steigerung, weder der Festigkeit noch der Duktilität des Mo-MK, erwartet werden kann [19], [20]. Im Gegensatz dazu weisen Ti und V einen großen Löslichkeitsbereich auf, der im Falle des V sogar bis zur vollständigen Mischbarkeit (siehe Abbildung 1) reicht. Dadurch sind diese Legierungselemente besonders geeignet, um deren Einfluss auf den Mo-MK zu untersuchen. Verschiedene Studien belegen den positiven Effekt des Ti im Mo-MK in Bezug auf die Festigkeit und Duktilität [18-22].

Untersuchungen von Hiraoka [23] zeigten, dass neben den Elementen Zr und Ti auch V zu einer Steigerung der Festigkeit und der Bruchzähigkeit führt. Ähnliches wird durch Northcott [12] belegt, der V als Legierungselement beschreibt, welches die Härte, Festigkeit und Kriechfestigkeit von reinem Mo steigert. Neben den beschriebenen Beobachtungen wurden bisher keine systematischen Untersuchungen zum konzentrationsabhängigen Einfluss dieser Legierungselemente (Ti, Zr und V) auf die Mikrostrukturen und mechanischen Eigenschaften (RT bis

1100°C) binärer Mo-Legierungen durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist es, das Potential von Mo-5X-Legierungen (X=Ti,Zr,V) im Hinblick auf die Löslichkeit der Legierungselemente, eventuelle Zweitphasenbildung sowie Mikrohärtigkeit zu beurteilen.

## Experimentelles

Die untersuchten Legierungen wurden mittels Lichtbogenschmelzen (Arc-Melting) unter Argon-Atmosphäre in den Zusammensetzungen Mo-5Ti, Mo-5V und Mo-5Zr, wie in der folgenden Abbildung 1 markiert, hergestellt.

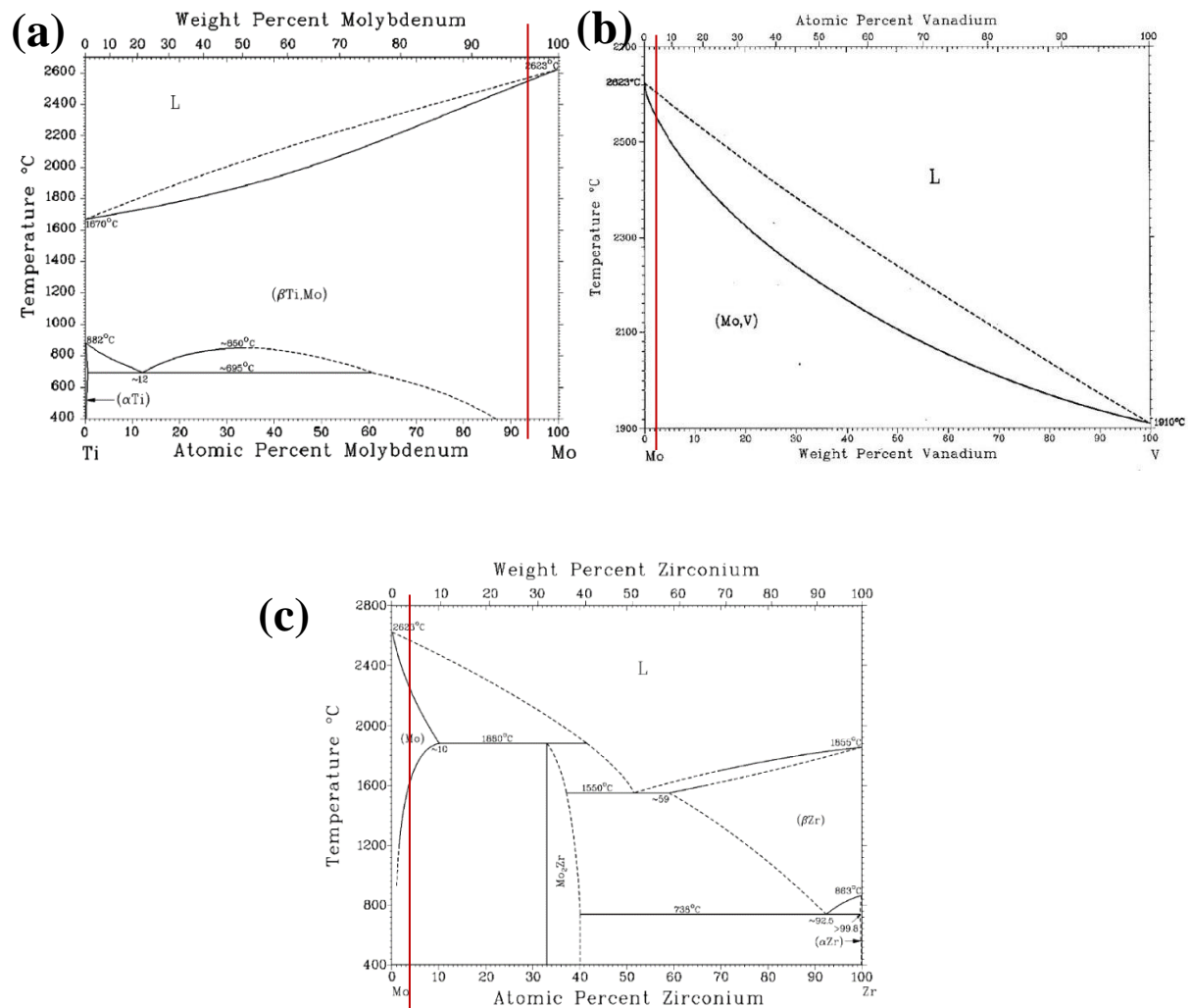


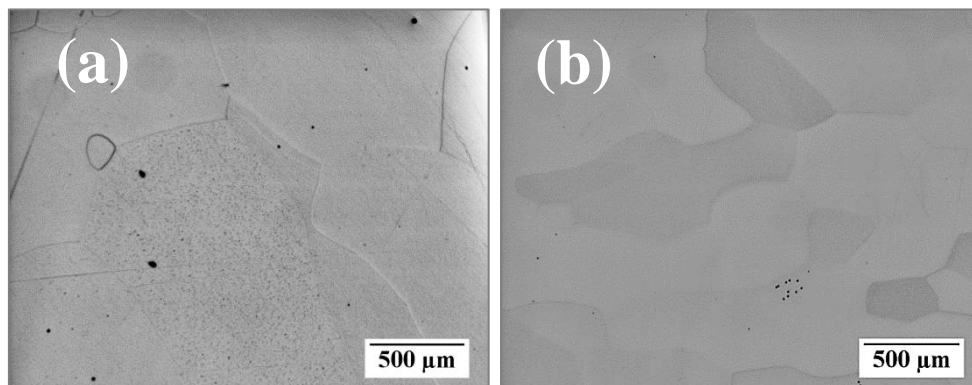
Abbildung 1 Binäre Phasendiagramme von Mo a) Mo-Ti b) Mo-V c) Mo-Zr [13]; Die untersuchten Legierungszusammensetzungen wurden jeweils mit einer roten Linie markiert.

Zum Einwiegen der Legierungsbestandteile wurden Metallbleche (Mo, Ti, V, Zr) mit Reinheiten > 99,2 % zugeschnitten und in der jeweiligen Zusammensetzung gemischt. Anschließend wurden die Proben im Lichtbogenofen verflüssigt; sie erstarrten nach fünffach wiederholtem Aufschmelzen (zur Homogenisierung) in der typischen Tropfen-Form. Um die Auswirkungen der hohen Abkühlraten während des Herstellungsprozesses zu reduzieren, wurden die Proben

nachfolgend 24h bei 1400°C homogenisiert. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM - FEI ESEM XL30 FEG mit EDX) an nassgeschliffenen und polierten Proben. Die Konzentration der jeweiligen im Mischkristall gelösten Legierungselemente wurde mittels EDX bestimmt. Die Korngrößen wurden an lichtmikroskopischen Aufnahmen mittels Linienschnittverfahren nach DIN EN ISO 643 [24] bestimmt. Zweitphasenanteile konnten anhand von Grauwertunterschieden in den REM-Aufnahmen mit Hilfe der Software Image J ausgewertet werden. Dichtemessungen wurden nach dem Archimedischen Prinzip durchgeführt. XRD-Messungen (Siemens D5000) ermöglichten eine Analyse der in den Legierungen auftretenden Phasen. Über eine Rietveld-Verfeinerung (mittels TOPAS) konnte außerdem die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgen. Diese wurden anschließend mit den nach der Vegard'schen Regel berechneten Gitterkonstanten verglichen. Die Messung der Mikrohärtete erfolgte mittels Vickers-Indenter mit einer Kraft von 0,1N (HV0,01) bei einer Eindruckdauer von 5s. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, wurden die Eindrücke innerhalb der Körner und in definierten Abständen gesetzt. Je Legierung wurden 30 Eindrücke ausgewertet und deren Mittelwert inklusive Standardabweichung angegeben.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Mikrostrukturen wurden anhand der lichtmikroskopischen und REM Aufnahmen in Kombination mit EDX-Messungen ausgewertet. Gemäß den Phasendiagrammen aus Abbildung 1, die für Ti eine maximale Löslichkeit von 12 At.% und vollständige Löslichkeit für V beschreiben, weisen die Legierungen Mo-5Ti und Mo-5V eine einphasige Mikrostruktur auf (Abbildung 2 a und b).



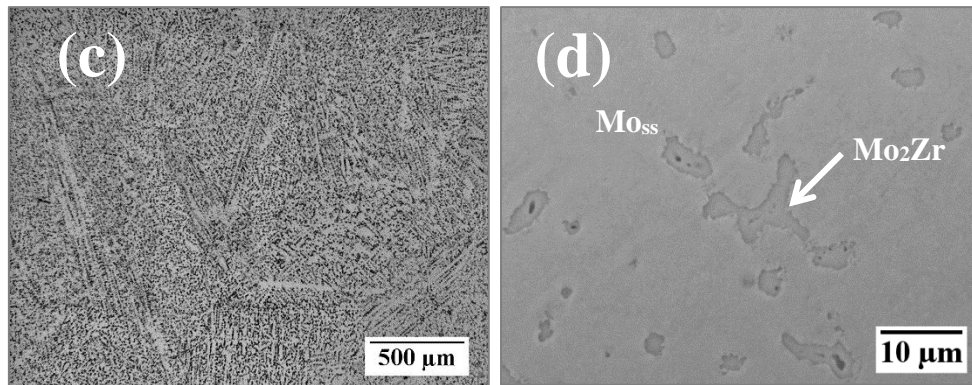


Abbildung 2 Lichtmikroskopische Aufnahmen der polierten Proben (a) Mo-5Ti (b) Mo-5V (c) Mo-5Zr und (d) REM-Aufnahme der Legierung Mo-5Zr

Trotz der hohen Abkühlgeschwindigkeiten während des Herstellungsprozesses sind die Korngrößen verhältnismäßig groß (Abbildung 2). Das Gefüge der Legierung Mo-5Zr (Abbildung 2 c und d) unterscheidet sich von denen der Vergleichslegierungen, da es eine zweite Phase aufweist. Es handelt sich dabei vermutlich um die im Phasendiagramm (Abbildung 1 c) angegebene  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ -Phase, deren Anteil etwa 8,6 Vol.% beträgt. Demzufolge ist die Zr-Konzentration im Mischkristall reduziert und liegt, den EDX-Messungen zufolge, bei etwa 4,1 At.%. Die Löslichkeit von Zr ist nach dem Phasendiagramm allerdings geringer, weshalb anzunehmen ist, dass sich das Gefüge nach dem Glühen noch nicht im Gleichgewichtszustand befindet.

Tabelle 1 Übersicht der ermittelten Parameter für die untersuchten Legierungen

Nominelle Legierungszusammensetzung At. %	Berechnete Dichte nach [25] g/cm <sup>3</sup>	Gemessene Dichte g/cm <sup>3</sup>	Mittlere Korngröße ± STABW µm	Konzentration des Legierungselements gelöst im Mo-MK At. %	Anteil Zweitphase Vol. %
Mo	10,21	-	-	-	-
Mo-5Ti	9,95	9,91	943,4 ± 160	5,2	-
Mo-5V	10,01	10,02	570,7 ± 70	5,7	-
Mo-5Zr	9,91	9,95	175,8 ± 60	4,1	8,6

Die folgenden Diffraktogramme (Abbildung 3) zeigen, dass in jeder der untersuchten Legierungen die Mo-MK-Phase auftritt. Erstaunlicherweise konnte die  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ -Phase in der Mo-5Zr-Legierung nicht eindeutig detektiert werden; möglicherweise aufgrund der sehr geringen Phasengröße (Abbildung 2 d).

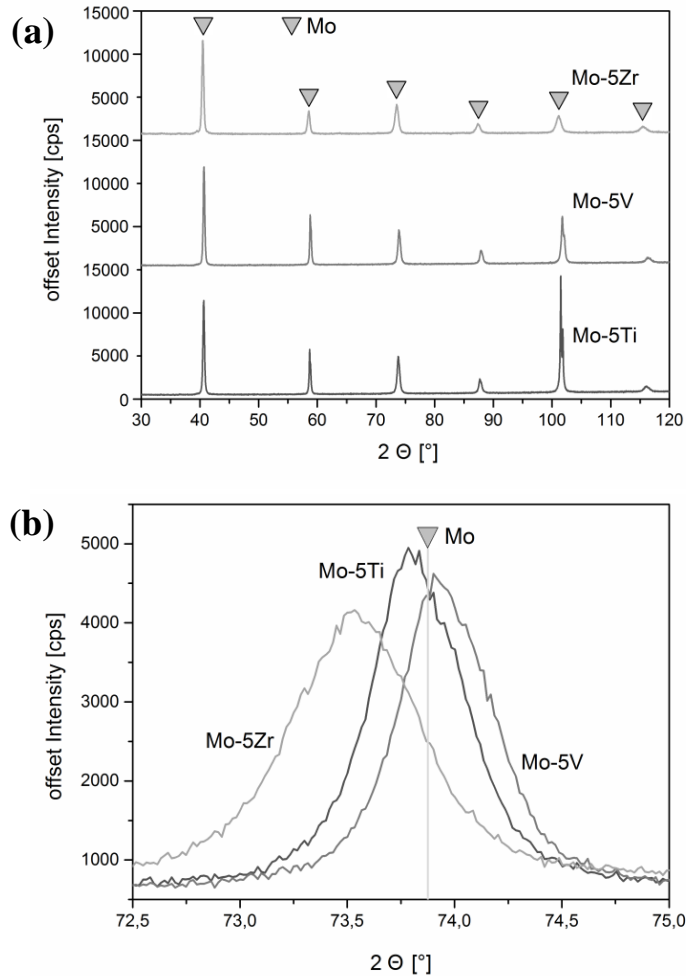


Abbildung 3 Ergebnisse der XRD-Messungen a) normierte Darstellung b) direkter Vergleich eines Ausschnitts des Diffraktogramms zur Darstellung der Peak-Verschiebung

Die Diffraktogramme in Abbildung 3 b zeigen eine leichte Verschiebung der Mischkristall-  
Peaklagen verglichen mit reinem Mo, welche aus den Veränderungen der Gitterkonstanten (Ta-  
belle 2) durch die Mischkristallbildung resultieren. Die Quantifizierung der Gitterparameter  
erfolgte zum einen mittels Rietveld-Analyse und zum anderen mit Hilfe der Vegard'schen Re-  
gel. Wobei letztgenannte nur angewendet werden kann, wenn beide Legierungskomponenten  
den gleichen Gittertyp aufweisen und eine Löslichkeit der Komponenten ineinander vorliegt.  
Für die Berechnung wurden daher die kubischen Zustände des Ti und Zr verwendet. Tabelle 2  
zeigt einen Vergleich der berechneten und gemessenen Werte der Gitterparameter. Darin wird  
ersichtlich, dass die Mo-5V-Legierung die geringste Abweichung zwischen diesen beiden Wer-  
ten zeigt. Dies liegt vor allem an den Legierungselementen, die sehr ähnliche Gitter mit gerin-  
gen Atomradienunterschieden (Mo: 145 pm; V: 135 pm) [26] aufweisen. Den Ergebnissen der  
Rietveld-Analyse kann entnommen werden, dass alle Legierungen ein krz-Gitter aufweisen.  
Lediglich die Legierung Mo-5Zr bildet eine Ausnahme, da sie Fremdreflexe aufweist, die nicht  
der Elementarzelle zugeordnet werden können. Dies könnte ein Hinweis für das Auftreten der  
die  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ -Phase sein.



Tabelle 2 Vergleich der berechneten und gemessenen Gitterparameter

Legierung At. %	Gitterparameter nach Vegard'scher Regel nm	Gitterparameter nach Rietveld Nm
Mo	-	0,3147
Mo-5Ti	0,3155	0,3148
Mo-5V	0,3141	0,3142
Mo-5Zr	0,3151	0,3158

Die mittels Vickers-Indentation bestimmten Mikrohärtewerte sind in Abbildung 4 dargestellt. Es wird deutlich, dass jedes der hier untersuchten Legierungselemente durch Mischkristallverfestigung einen Anstieg der Härte bewirkt. Für den für Mo-5Ti ermittelten Härtewert von 3,74 GPa lassen sich vergleichbare Werte in der Literatur finden [27]. Untersuchungen von Inoue [28] zeigen beispielsweise Härtewerte von 2,16 GPa für eine rekristallisierte Mo-2.5Ti-Legierung (At.%). Dabei zeigt die Legierung Mo-5Ti etwas höhere Härtewerte. Die Legierung Mo-5V weist den geringsten Härtewert unter den Vergleichslegierungen in dieser Studie auf. Grund dafür sind die geringeren Gitterverzerrungen infolge der ähnlichen Atomradien der Legierungspartner. Um den Einfluss der Zweitphase in der Legierung Mo-5Zr auszuschließen, wurden lediglich Eindrücke innerhalb der MK-Matrix generiert. Umso bemerkenswerter ist es, dass die Mo-5Zr-Legierung den höchsten Härtewert in diesem Vergleich (Abbildung 4) hervorbringt.

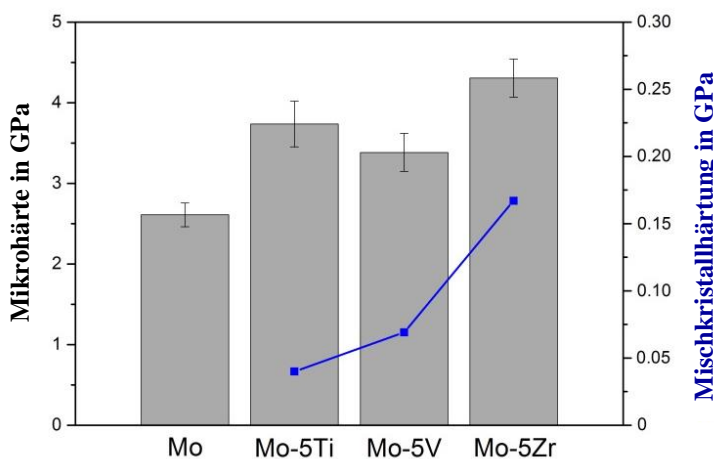


Tabelle 3 Berechneter Beitrag der Legierungselemente zur Gesamthärte

Legierung [At. %]	Beitrag der Mischkristallverfestigung zur Gesamthärte [%]
Mo-5Ti	3,55
Mo-5V	8,91
Mo-5Zr	9,73

Abbildung 4 Ergebnisse der Mikrohärtetemessung; Härtewerte der untersuchten Legierungen verglichen mit reinem Mo

Eine Einschätzung zum Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf die Härte erfolgte anhand detaillierter Berechnungen zur Mischkristallverfestigung. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4 angegeben. Dieser Einfluss auf die Mischkristallhärtung wurde bereits durch Northcott [11] bestätigt, der den Einfluss der einzelnen Legierungselemente in abnehmender Reihenfolge Zr, V, Ti (vgl. Tabelle 3) angibt. Eine Erklärung für die herausragende Wirkung des Legierungselementes Zr kann durch Studien von Mousa [14] und Lenchuk [17] gegeben werden. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass sich innerhalb der Körner  $\text{Mo}_2\text{Zr}$  und  $\text{MoZr}_2$

Ausscheidungen bilden, die zur Härtesteigerung führen. Diese Annahme soll im Rahmen aktueller Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie am Forschungszentrum Jülich geklärt werden.

## Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Legierungselemente auf die Eigenschaften des Mo-Mischkristalls. Den Literaturangaben zufolge galten Ti, V und Zr als besonders vielversprechende Legierungselemente zur Dichtereduzierung mit gleichzeitig positivem Effekt auf die mechanischen Eigenschaften des Mo-MK. Auf Grund dessen wurden die Legierungen Mo-5X (X=Ti, V, Zr) im Hinblick auf ihre Gefüge und die Mikrohärtigkeit untersucht. Dabei zeigte vor allem Mo-5Zr interessante Resultate, da diese im Gegensatz zu den Legierungen mit Ti und V eine zweiphasige Mikrostruktur aufwies. Bei der Zweitphase könnte es sich um die im Phasendiagramm angegebene  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ -Phase handeln. Gemäß den Literaturangaben bestünde auch die Möglichkeit, dass sich innerhalb der Körner  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ - und  $\text{MoZr}_2$ -Ausscheidungen gebildet haben. Diesen Vermutungen wird derzeit mittels TEM-Untersuchungen nachgegangen. Auch bei den Mikrohärtemessungen zeigte Mo-5Zr die höchsten Werte mit etwa 4,5 GPa. Jedoch konnte mit Hilfe der Berechnung zur Mischkristallhärtung nachgewiesen werden, dass auch V einen signifikanten Beitrag zur Härtesteigerung leistet. Dies konnte auf die Unterschiede der Atomradien zurückgeführt werden, wonach V und Zr stärkere Gitterverzerrungen im Mo-Mischkristall hervorrufen als Ti. Um den Einfluss der Legierungselemente im Hochtemperaturbereich zu charakterisieren, werden derzeit Druckversuche von RT bis 1100°C durchgeführt. Auch die Bruchzähigkeit des Mo-Mischkristalls spielt eine entscheidende Rolle und soll mittels LEBM bestimmt werden.

## Danksagung

Diese Arbeit ist im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 1554 „Mikro-Makro Wechselwirkungen von strukturierten Medien und Partikelsystemen“ entstanden.

## Literatur

- [1] D. M. Dimiduk and J. H. Perepezko, “Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material,” *MRS Bull.*, vol. 28, no. September, pp. 639–645, 2003.
- [2] J. E. Jackson, D. L. Olson, B. Mishra, and A. N. Lasseigne-Jackson, “Deposition and characterization of Al-Si metallic TBC precursor on Mo-Si-B turbine materials,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3789–3796, 2007.
- [3] M. Krüger, S. Franz, H. Saage, M. Heilmaier, J. H. Schneibel, P. J?hanno, M. B??ning, and H. Kestler, “Mechanically alloyed Mo-Si-B alloys with a continuous  $\alpha$ -Mo matrix and improved mechanical properties,” *Intermetallics*, vol. 16, no. 7, pp. 933–941, 2008.
- [4] T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta, and D. M. Dimiduk, “Oxidation mechanisms in Mo-reinforced  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}_2)$ - $\text{Mo}_3\text{Si}$  alloys,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 7, pp. 1857–1868, 2002.

- [5] T. G. Nieh, J. G. Wang, and C. T. Liu, "Deformation of a multiphase Mo-9.4Si-13.8B alloy at elevated temperatures," *Intermetallics*, vol. 9, no. 1, pp. 73–79, 2001.
- [6] D. M. Berczik, "US Patets No. 5595616 and 5693156," 1997.
- [7] J. J. Kruzic, J. H. Schneibel, and R. O. Ritchie, "Fracture and fatigue resistance of Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 4, pp. 459–464, 2004.
- [8] M. Krüger, P. Jain, K. S. Kumar, and M. Heilmaier, "Correlation between microstructure and properties of fine grained Mo-Mo<sub>3</sub>Si-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> alloys," *Intermetallics*, vol. 48, pp. 10–18, 2014.
- [9] J. Becker and M. Krüger, "Impact of phase distribution on the fracture toughness of high temperature resistant Mo-Si-B alloys," *Pract. Metallogr.*, vol. 52, no. 6, pp. 295–313, 2015.
- [10] D. Sturm, M. Heilmaier, J. H. Schneibel, P. Jéhanno, B. Skrotzki, and H. Saage, "The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 463, no. 1–2, pp. 107–114, 2007.
- [11] L. Northcott, *Molybdenum*, Reihe: Met. London: Butterworths Scientific Publications, 1956.
- [12] L. Northcott, *Metallurgy of the rarer Metals-5 Molybdenum*. New York: Academic Press INC. Pulbishers, 1956.
- [13] ASM, *ASM Handbook Vol.3 Alloy Phase Diagrams*. 1992.
- [14] M. Mousa, N. Wanderka, M. Timpel, S. Singh, M. Kruger, M. Heilmaier, and J. Banhart, "Modification of Mo-Si alloy microstructure by small additions of Zr," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 706–710, 2011.
- [15] H. Saage, M. Krüger, D. Sturm, M. Heilmaier, J. Schneibel, E. George, L. Heatherly, C. Somsen, G. Eggeler, and Y. Yang, "Ductilization of Mo – Si solid solutions manufactured by powder metallurgy," vol. 57, pp. 3895–3901, 2009.
- [16] C. Cui, Y. Gao, S. Wei, G. Zhang, Y. Zhou, and X. Zhu, "Microstructure and high temperature deformation behavior of the Mo-ZrO<sub>2</sub> alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 716, pp. 321–329, 2017.
- [17] O. Lenchuk, J. Rohrer, and K. Albe, "Cohesive strength of zirconia/molybdenum interfaces and grain boundaries in molybdenum: A comparative study," *Acta Mater.*, 2017.
- [18] S. Burk, B. Gorr, H. J. Christ, D. Schliephake, M. Heilmaier, C. Hochmuth, and U. Glatzel, "High-temperature oxidation behaviour of a single-phase (Mo,Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Mo-Si-Ti) alloy," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 5, pp. 223–226, 2012.
- [19] P. G. Gonzales-Ormeño, H. M. Petrilli, and C. G. Schön, "Ab initio calculation of the bcc Mo-Al (molybdenum-aluminium) phase diagram: Implications for the nature of the ζ<sub>2</sub>-MoAl phase," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 6, pp. 751–756, 2005.
- [20] N. Sodr , P. Guillermo Gonzales-Orme o, H. M. Petrilli, and C. G. Schön, "Ab initio calculation of the BCC Fe-Al-Mo (Iron-Aluminum-Molybdenum) phase diagram: Implications for the nature of the Tau<sub>2</sub> phase," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, no. 3, pp. 576–583, 2009.
- [21] J. Fan, M. Lu, H. Cheng, J. Tian, and B. Huang, "Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 78–82, 2009.
- [22] L. E. Olds and G. P. Rengstorff, "Effect of Small Amounts of Alloying Elements on the Ductility of Cast Molybdenum," *J. Met.*, pp. 468–471, 1957.
- [23] Y. Hiraoka, M. Okada, and H. Irie, "Alloying to improve the properties of welded molybdenum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, no. PART 1, pp. 381–385, 1988.

- [24] D. I. für N. e. V., “DIN EN ISO 643,” no. September, 2012.
- [25] H. Schumann and H. Oettel, *Metallografie*. Weinheim: Wiley-VHC, 2011.
- [26] T. Pintat, K. Wellinger, and P. Gimmel, *Werkstofftabellen der Metalle: Bezeichnung, Festigkeitswerte, Zusammensetzung, Verwendung und Lieferquellen*, Auflage 8. Alfred Kröner Verlag, 2000.
- [27] T. Mrotzek, A. Hoffmann, and U. Martin, “Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 24, no. 4, pp. 298–305, 2006.
- [28] T. Inoue, Y. Hiraoka, E. ichi Sakedai, M. Nagae, and J. Takada, “Hardening behavior of dilute Mo-Ti alloys by two-step heat-treatment,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 138–143, 2007.

# Gerichtet erstarrte Mo-Zr-B- und Mo-Hf-B-Legierungen

V. Bolbut<sup>1</sup>, I. Bogomol<sup>2</sup>, M. Krüger<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>2</sup>Nationale Technische Universität der Ukraine „KPI“,

Lehrstuhl für Pulvermetallurgie und Hochtemperaturwerkstoffe

<sup>3</sup>Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2)

## 1. Einleitung

Keramiken auf Basis von Refraktärmetallen (Zr, Hf, Ti, V, Cr und etc.) gehören zur Familie der Ultrahochtemperaturkeramiken (UHTCs) [1]. Neben der hohen Schmelztemperatur und den hervorragenden mechanischen Eigenschaften besitzen sie eine einzigartige Eigenschaftskombination aus thermischer Stabilität, hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit und Beständigkeit gegen Korrosion [2–7]. Solche Keramiken werden als Elektrodenmaterialien [8], feuerfeste Futter, Schneidwerkstoffe [1], in der Mikroelektronik [1,9] und als Werkstoffe für Kernkraftindustrie [7] eingesetzt. Wie auch andere Keramiken weisen diese Keramiken eine niedrige Risszähigkeit und mangelnde Thermoschockbeständigkeit [2,7,8] auf. Um diese Probleme zu vermeiden, werden diese Keramiken mit reinen Refraktärmetallen kombiniert [10–14], wodurch zwar die Dichte erhöht wird, aber die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. In vielen Fällen werden solche Keramiken als Verstärkungsphasen genutzt. In diesem Zusammenhang sind die Composite aus Keramiken auf Basis von Refraktärmetallen und Molybdän von großem Interesse, weil Molybdän mit Eigenschaften wie der hohen Schmelztemperatur von 2623 °C und einer vergleichsweise geringen Dichte von 10,28 g/cm<sup>3</sup> zudem ein potentiell risszähes Matrix-Element darstellt. Für diese Studie wurden Mo-ZrB<sub>2</sub>- und Mo-HfB<sub>2</sub>-Eutektika ausgewählt und mittels eines gerichteten Erstarrungsprozesses hergestellt. Die Hochtemperatureigenschaften solcher Verbunde sind bisher kaum untersucht worden.

## 2. Versuchsdurchführung

Nach Literaturdaten entspricht die Mo-17,4Zr-34,8B-Legierung (in at.%) dem Mo-ZrB<sub>2</sub>-Eutektikum [15]. Für die Untersuchungen des Mo-HfB<sub>2</sub>-Eutektikums wurde die Mo-11,95Hf-23,9B-Legierung (in at.%) gewählt, die nach Literaturangaben eutektisch (Mo-HfB<sub>2</sub>-Eutektikum) sein soll [16].

Die beiden Legierungen wurden aus stöchiometrischen Pulvermischungen von Mo, ZrB<sub>2</sub> und HfB<sub>2</sub> mit entsprechenden Reinheiten von 99,80 %, 99 % und 99,5 % für einen Zonenschmelzprozess vorbereitet, indem die Pulver zunächst manuell gemischt wurden. Dafür wurden die Pulver 10 Mal durch ein Metallsieb mit einer Maschenweite von 200 µm gesiebt. Um den nachfolgenden Pressvorgang zu erleichtern, wurde zu den Pulvern eine 2,5 %-ige Lösung von Polyvinylalkohol zugegeben (4 ml auf 50 g Pulver). Im nächsten Schritt wurden Grünlinge mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 145 mm durch das Pressen der Pulvermischung in einer hydraulischen Presse bei 50 MPa hergestellt. Diese wurden in einem Vakuumofen für 12 h bei 100 °C getrocknet und dann in der induktiven Zonenschmelzanlage "Crystal 206" (Kiewer Polytechnisches Institut, Ukraine) unter Heliumatmosphäre aufgeschmolzen. Die eutektische Legierung Mo-17,4Zr-34,8B wurde mit einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 70 mm/h in der Zonenschmelzanlage abgekühlt. Im Fall der Legierung Mo-11,95Hf-23,9B betrug die Erstarrungsgeschwindigkeit 90 mm/h. Der Erstarrungsprozess wurde dabei jeweils ohne Probenrotation durchgeführt.

Für die metallographischen Untersuchungen wurden die Proben in das kaltaushärtende Einbettmittel „Technovit 4000“ eingebettet. Zuerst wurden die Proben manuell mit Siliziumkarbid-Schleifpapier mit steigender Körnung bis P1200 nass geschliffen und danach auf einer automatischen Poliermaschine mit einem 3 µm bzw. 1 µm Diamantsuspension poliert. Das Gefüge der Legierungen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (FEI ESEM XL30 FEG) untersucht. Die Aufnahmen des Gefüges erfolgten im Rückstreuелеktronenmodus, engl.: back scattered electrons (BSE), entlang und quer zur Zonenschmelzrichtung. Die Phasenanteile wurden anhand von Schliffbildern in Längs- und Querrichtung mittels einer Grauwertanalyse mit der Software „Image J“ bestimmt. Die Lamellenabstände innerhalb der eutektischen Gefügebereiche wurden mit Hilfe von „Image J“ durch mehrfache direkte Messung ermittelt (mindestens 100 Messwerte pro Legierung).

Röntgenbeugungs-Messungen wurden durch Verwendung eines X'pert Röntgendiffraktometers (PANalytical) mit Kupfer-K<sub>a</sub> Strahlung an Pulverproben und Kompaktmaterial durchgeführt. Die entsprechenden Pulverproben wurden durch mechanische Zerkleinerung des Kompaktmaterials hergestellt. Die gerichtet erstarrten Kompaktproben wurden quer und entlang der Erstarrungsrichtung untersucht. Die Pulverproben wurden zur Phasenidentifizierung und die Kompaktproben für Texturmessungen benutzt. Alle Proben wurden während der Röntgenbeugungs-Analyse mit der Frequenz von 30 Umdrehungen pro Minute rotiert. Die Phasenidentifizierung wurde mit der Analyse-Software X'Pert Highscore Plus (PANalytical) unter Benutzung der „COD Database“ durchgeführt.

Für die Kriechversuche wurden rechteckige Proben mit den Abmessungen 3x3x5 mm parallel zur Wachstumsrichtung mittels einer Funkenerodiermaschine erodiert. Die Kriechgeschwindigkeit wurde unter Anlegen von konstanten wahren Druckspannungen im Bereich von 200 MPa bis 400 MPa in einer strömenden Argon/Wasserstoff-Atmosphäre bei 1100 °C unter Verwendung einer elektromechanischen Prüfmaschine Zwick/Roell Z100, ausgestattet mit einem 3-Zonen-Ofen (Maytec), gemessen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenbeugungs-Analyse (Abb. 1a) weist für die Legierung Mo-17,4Zr-34,8B die Existenz der Molybdän-Mischkristallphase (Mo<sub>ss</sub>), der Boride ZrB und ZrB<sub>2</sub> und einer bisher unbekannt Phase nach. Als unbekannt Phase wird eine Mo-, Zr- und B-haltige Phase bezeichnet, für welche bisher keine Daten in der Literatur und in der „COD database“ existieren. In der Legierung Mo-11,95Hf-23,9B wurden vier Phasen detektiert (Abb. 1b): Mo<sub>ss</sub>, Mo<sub>2</sub>B, HfB und eine weitere unbekannt Phase. Informationen über diese Phase fehlen auch in der „COD database“.

In den Gefügeuntersuchungen der Legierung Mo-17,4Zr-34,8B (Abb. 2) wurden in Übereinstimmung mit der Röntgenfeinstrukturmessung vier Phasen detektiert. Den Hauptbestandteil (die Matrix) der Legierung stellt die unbekannt Phase mit 73 vol. % dar (Tabelle 1). Laut der EDX-Analyse besteht diese Phase aus Mo-, Zr- und B-Atomen und das Verhältnis von Mo- zu Zr-Atomen beträgt 2 zu 1; daher wird diese Phase vorläufig als Mo<sub>2</sub>ZrB<sub>x</sub> bezeichnet. Mittels der EDX-Analyse lässt sich der Bor-Gehalt nicht quantitativ bestimmen, weshalb die genaue Zusammensetzung dieser neuen Phase in zukünftigen Arbeiten aufgeklärt werden muss. Die Phase Mo<sub>2</sub>ZrB<sub>x</sub> (mittelgrau in der Abb. 2) und die Mo-Mischkristallphase (erscheint hellgrau in den Gefügebildern) bilden teilweise eutektische Strukturen. Der mittlere Lamellenabstand in diesem Eutektikum beträgt  $4,5 \pm 0,1$  µm. Die zwei weiteren Phasen, ZrB und ZrB<sub>2</sub>, erscheinen in den Gefügaufnahmen dunkelgrau und sind nur bei hoher Vergrößerung voneinander zu unterscheiden. Die schwarzen runden Bereiche auf den Gefügaufnahmen sind Poren, die einen Flächenanteil von etwa 1 % einnehmen. Es ist auffällig, dass sich die Gefüge entlang und quer zur Erstarrungsrichtung ähneln.



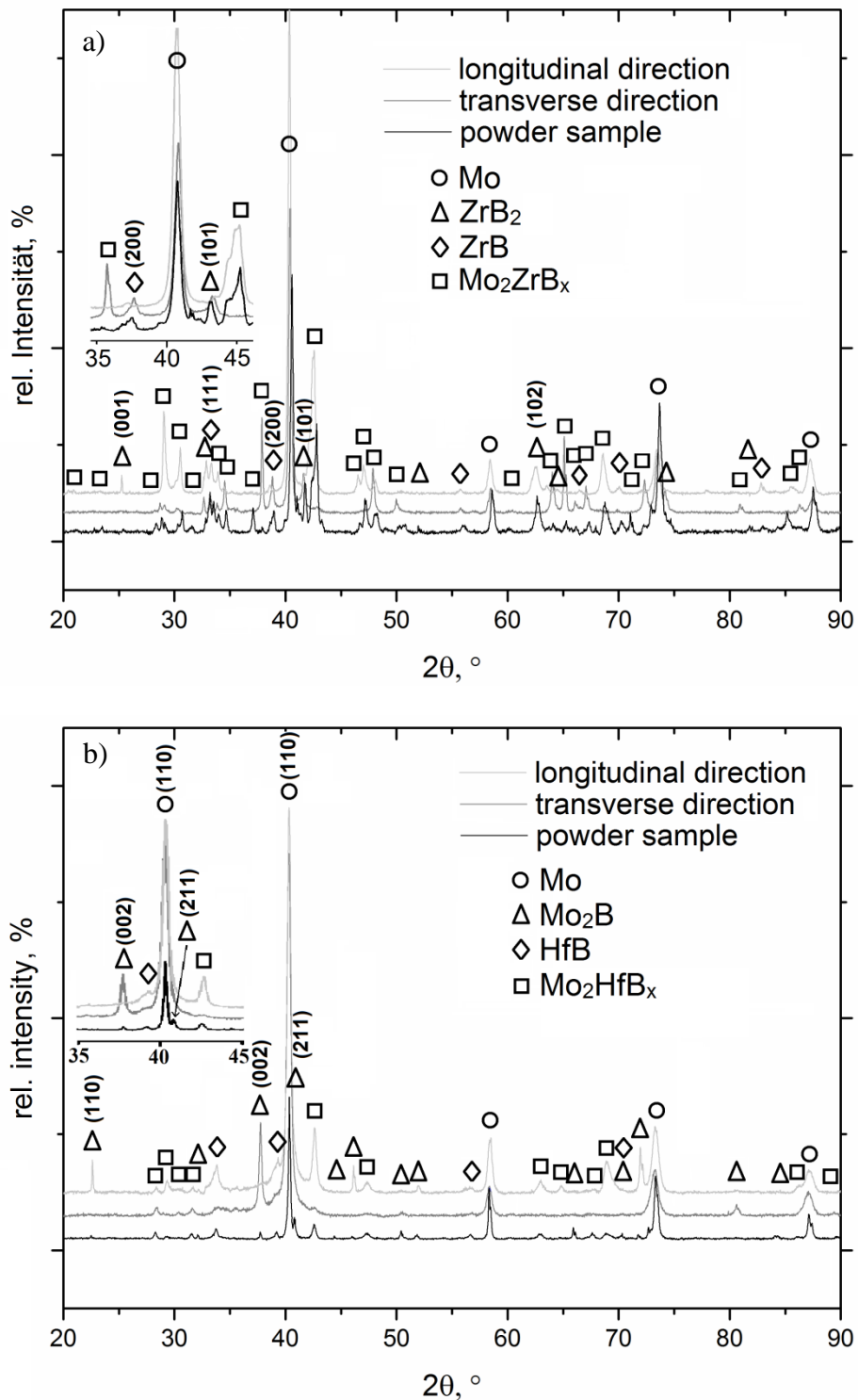


Abbildung 1 – Röntgenbeugungsdiagramme von (a) Legierung Mo-17,4Zr-34,8B und von (b) Legierung Mo-11,95Hf-23,9B

Im Gegensatz zur Legierung Mo-17,4Zr-34,8B hat das Gefüge von Mo-11,95Hf-23,9B einen zellularen Charakter, wobei die Zellen in Erstarrungsrichtung orientiert sind (Abb. 2c und 2d). Im Zentrum der Zelle befindet sich die keramische Phase Mo<sub>2</sub>B, die eine rechteckige Morphologie besitzt. Um Mo<sub>2</sub>B herum ist das feine binäre Eutektikum aus dem Mo-Mischkristall (die helle Phase) und der unbekannt Phase (die mittelgraue Phase) kristallisiert. Nach der EDX-Analyse besteht diese Phase aus Mo-, Hf- und B-Atomen und das Verhältnis

von Mo- zu Hf-Atomen beträgt 2 zu 1. In Analogie zu der unbekannt Phase in der Legierung Mo-17,4Zr-34,8B wird diese Phase vorläufig als  $\text{Mo}_2\text{HfB}_x$  bezeichnet. Der gemittelte Lamellenabstand beträgt für das Mo- $\text{Mo}_2\text{HfB}_x$ -Eutektikum  $2,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Auf den Aufnahmen sind auch vereinzelte helle Einschlüsse von HfB erkennbar (Abb. 2c und 2d). Die Phasenanteile in der Mo-11,95Hf-23,9B-Legierung ist in der Tabelle 1 dargestellt.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen und der Gefügeanalysen deuten auf eine Unvollständigkeit der aktuellen Mo-Zr-B- und Mo-Hf-B-Phasendiagramme hin, da sie keine ternären Phasen in den quasibinären Feldern Mo-ZrB<sub>2</sub> und Mo-HfB<sub>2</sub> enthalten. Auch nach einer Wärmebehandlung bei 1700 °C für 24 h bleiben die „unbekannten Phasen“ erhalten. Diesem Thema müssen zukünftig weitere grundlegende Untersuchungen gewidmet werden.

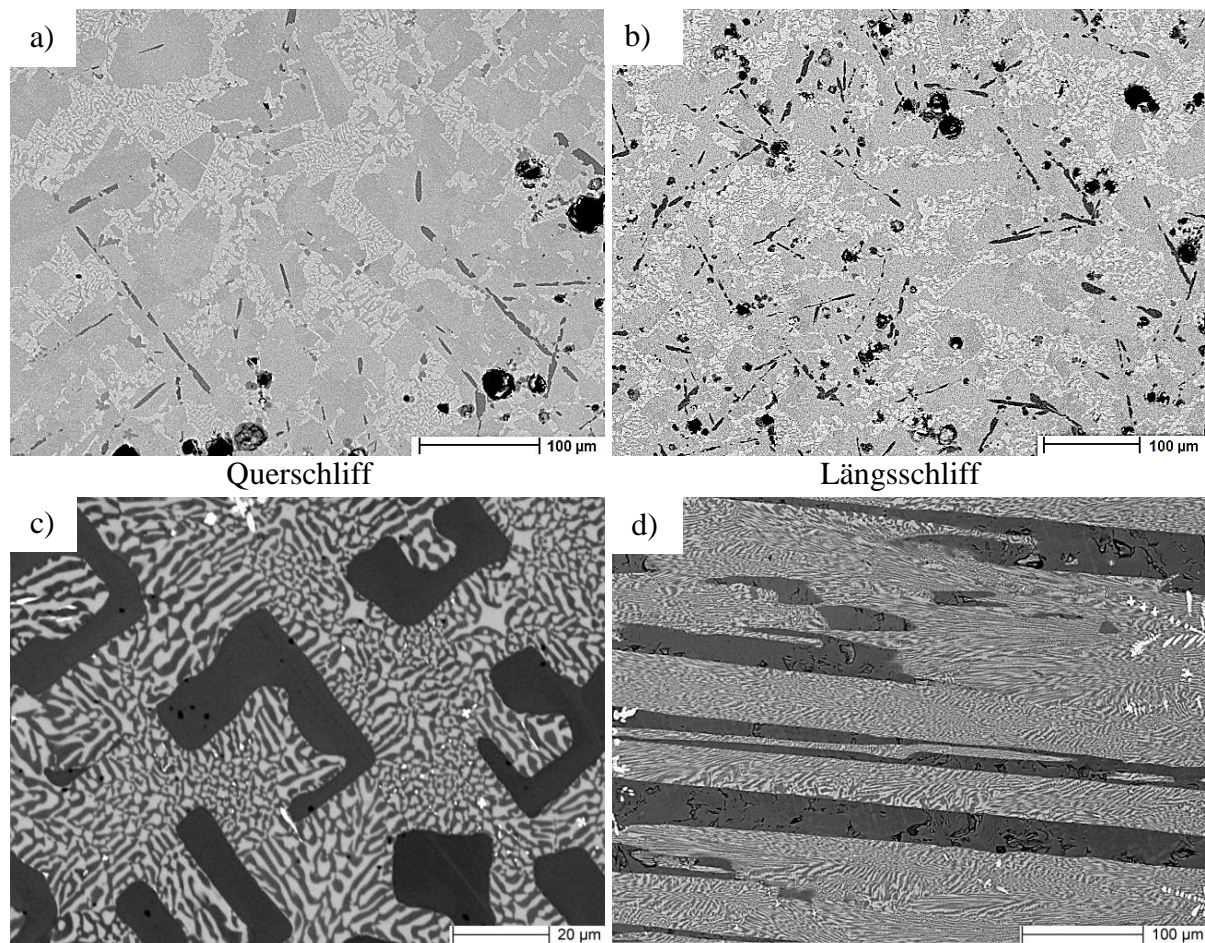


Abbildung 2 – Gefügeaufnahmen der Legierungen (a, b) Mo-17,4Zr-34,8B und (c, d) Mo-11,95Hf-23,9B

Tabelle 1 – Phasenverteilung in den Legierungen Mo-17,4Zr-34,8B und Mo-11,95Hf-23,9B

Mo-17,4Zr-34,8B				Mo-11,95Hf-23,9B				
Phasenanteile in vol. %				Phasenanteile in vol. %				
Mo <sub>ss</sub>	ZrB+ZrB <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> ZrB <sub>x</sub>	Porosität	Mo <sub>ss</sub>	HfB	Mo <sub>2</sub> B	Mo <sub>2</sub> HfB <sub>x</sub>	Porosität
22 ± 2	≈ 4	73 ± 3	≈ 1	32 ± 4	≈ 1	29 ± 2	37 ± 3	≤ 1

Das Hochtemperaturkriechverhalten der Legierungen Mo-17,4Zr-34,8B und Mo-11,95Hf-23,9B wurde bei der potentiellen Einsatztemperatur von 1100 °C ermittelt und mit reinem Molybdän [17], einer Nickelbasissuperlegierung [18] und einer über den Zonenschmelzprozess hergestellten nah-eutektischen Mo-17,5Si-8B-Legierung [19] verglichen (Abb. 3). Der

Kriechwiderstand der Legierungen Mo-17,4Zr-34,8B und Mo-11,95Hf-23,9B ist gegenüber Mo-17,5Si-8B leicht verbessert. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit präsentierten Molybdän-Legierungen weist die einkristalline Nickelbasissuperlegierung CMSX-10 eine um mehrere Größenordnungen höhere Kriechgeschwindigkeit auf. Das reine Molybdän ist sogar um sechs Größenordnungen weniger kriechbeständig als die anderen Molybdänbasis-Legierungen, wodurch die wichtige Rolle der keramischen bzw. intermetallischen Verstärkungsphasen für die Kriechfestigkeit der Metallmatrixkomposite demonstriert wird.

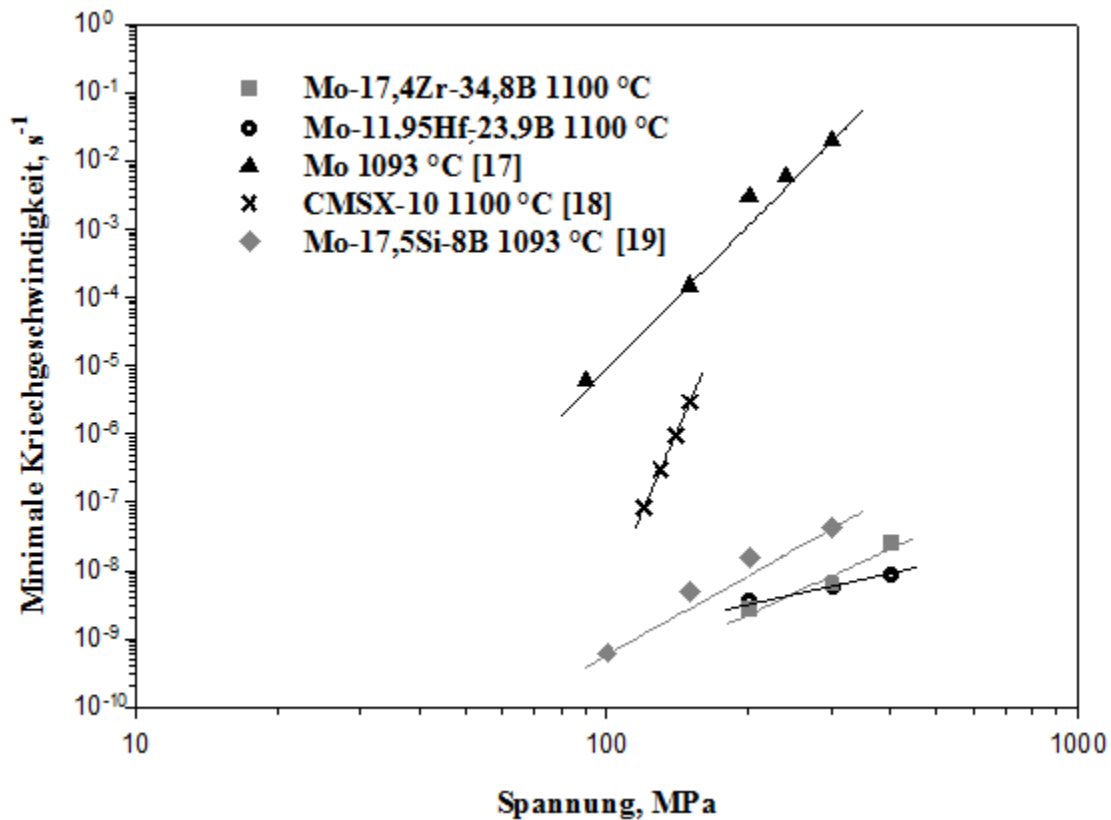


Abbildung 3 – Abhängigkeit der minimalen Kriechrate von der angelegten konstanten Spannung in doppeltlogarithmischer Skalierung

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Legierungen aus den quasibinären Mo-ZrB<sub>2</sub>- und Mo-HfB<sub>2</sub>-Werkstoffsystemen untersucht. Die erste Legierung, Mo-17,4Zr-34,8B (in at. %) wurde in Literatur als eutektisch bezeichnet (Mo-ZrB<sub>2</sub>-Eutektikum) [15]. Die zweite Legierung, Mo-11,95Hf-23,9B (in at. %), sollte nach der Literatur ein Mo-HfB<sub>2</sub>-Eutektikum enthalten [16]. Die beiden Legierungen wurden mittels einer tiegelfreien Zonenschmelzanlage aufgeschmolzen.

Die Gefügeuntersuchungen und die XRD-Analyse haben keine der beiden Literaturangaben bezüglich der Phasenbildung bestätigen können. Auch wurde eine Phase je Legierung ermittelt, die weder in der Literatur noch in der verfügbaren Datenbank hinterlegt sind und vorläufig als Mo<sub>2</sub>ZrB<sub>x</sub> und Mo<sub>2</sub>HfB<sub>x</sub> bezeichnet werden. Außerdem wurden die Phase ZrB und HfB detektiert, deren Existenz in der Literatur bisher angezweifelt wurde.

Im Kriechversuch bei 1100 °C zeigen die zonengeschmolzenen Legierungen Mo-17,4Zr-34,8B und Mo-11,95Hf-23,9B eine hervorragende Kriechbeständigkeit im Vergleich zu einer Nickelbasis-Superlegierung, reinem Molybdän und der Legierung Mo-17,5Si-8B, insbesondere bei hohen Spannungen oberhalb von 300 MPa.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von einem Gastwissenschaftler-Programm des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) unterstützt. Die zonengeschmolzenen Stäbe wurden im Rahmen des BMBF-geförderten Projekts HOTWIN (Fkz: 01DK13030) in Kooperation mit der Nationalen Technischen Universität in Kiew, Ukraine, hergestellt. Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung des Methodisch-Diagnostischen Zentrums Werkstoffprüfung (MDZWP) e.V. Magdeburg für die Bereitstellung von Verbrauchsmaterialien und bei dem Unternehmen HC Starck Inc. für die kostenfreie Bereitstellung von Molybdän-Pulver.

## Literatur

- [1] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90, 1347.
- [2] Samsonov (Ed.), *Boride*, Atomizdat, Moskau 1975.
- [3] V.I. Matkovich (Ed.), *Boron and Refractory Borides*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 1977.
- [4] J. S. Haggerty, D. W. LEE, *Journal of the American Ceramic Society*. 1971, 54, 572.
- [5] K. Nakano, T. Imura, Sh. Takeuchi, *Japanese Journal of Applied Physics*. 1973, 12, 186.
- [6] E. Parthé, J. T. Norton, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1960, 91, 1127.
- [7] R.W. Harrison, W.E. Lee, *Advances in Applied Ceramics*. 2016, 115, 294.
- [8] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, Springer, Berlin, New York 2007.
- [9] J. Sung, D.M. Goedde, G.S. Girolami, J.R. Abelson, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 3904.
- [10] M.J. Mousavi, M. Zakeri, M. Rahimipour, E. Amini, *Materials Science and Engineering: A*. 2014, 613, 3.
- [11] H. Wang, D. Chen, C.-A. Wang, R. Zhang, D. Fang, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, 27, 1024.
- [12] P.S. Kislyi, M.A. Kuzenkova, *Powder Metall Met Ceram*. 1966, 5, 360.
- [13] M. Roosta, H. Baharvandi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, 37, 29.
- [14] D. Lee, M.A. Umer, Y. Shin, S. Jeon, S. Hong, *Materials Science and Engineering: A*. 2012, 552, 481.
- [15] P. Rogl, in: W. Martienssen, G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), *Refractory metal systems*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 72–82.
- [16] S.S. Ordan'yan, N.M. Maksimova, V.V. Smirnov, *Powder Metall Met Ceram*. 1979, 18, 719.
- [17] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation-mechanism maps: The plasticity and creep of metals and ceramics*, Pergamon Press, Oxford [Oxfordshire], New York 1982.
- [18] N.K. Sinha, *Materials Science and Engineering: A*. 2006, 432, 129.
- [19] G. Hasemann, I. Bogomol, D. Schliephake, P.I. Loboda, M. Krüger, *Intermetallics*. 2014, 48, 28.

# Kriechen von Mo-Si-B-Legierungen und Simulation der Kriechverformung von Turbinenschaufeln

O. Popovych<sup>1</sup>, K. Naumenko<sup>2</sup>, M. Krüger<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

<sup>2</sup>Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Mechanik

<sup>3</sup>Forschungszentrum Jülich GmbH

Abteilung Werkstoffmechanik

## Einführung

Geschwindigkeit, Nachhaltigkeit und Energieeffizienz sind die wichtigsten Treiber für die Ingenieurforschung im 21. Jahrhundert. Extreme Geschwindigkeiten in extremen Umgebungen (bezüglich der Temperatur und der Atmosphäre) verlangen nach Werkstoffen, die diese Bedingungen ertragen können. In einer zunehmend energiebewussten Welt müssen diese Ziele mit maximaler Energieeffizienz erreicht werden. Dies ist ein Teufelskreis, da die Carnot-Effizienz für konventionelle Brennstoffquellen (fossile Brennstoffe, Erdgas, nukleare, Dampf) mit steigender Temperatur steigt und an die Umwelt zunehmend höhere Herausforderungen stellt [1]. Die Bundesregierung hat 2010 beschlossen, die Treibhausgasemissionen bis 2050 im Vergleich zum Jahr 1990 um 80 bis 95 Prozent zu reduzieren [2]. Ausgehend vom Klimaschutzziel für 2050 werden im Klimaschutzplan [3] Leitbilder, Meilensteine und Maßnahmen für alle Handlungsfelder formuliert. Abgeleitet davon sind schnell regelbare Gaskraftwerke mit hohem Wirkungsgrad und vergleichsweise geringen CO<sub>2</sub>-Emissionen notwendig, weil sie als steuerbare Kraftwerke für die Versorgungssicherheit benötigt werden [3]. Neue Werkstoffe bilden dank Erhöhung der Arbeitstemperatur und Energieeffizienz eine Grundlage für effektivere Turbinen. Dies genau bedeutet eine deutliche Reduzierung der Treibstoffkosten und Emissionen, welche im Fall der in der Flugturbine getesteten Mo-Si-B-Legierungen eine 20 - 40%-ige Abnahme des Kraftstoffverbrauchs bedeutet [4] und erhöhte Leistung durch oxidationsbeständige Legierungen, die in Luft bis zu 1370 °C einsetzbar sind [4].

Die Betriebstemperaturen der aktuell verwendeten Ni-Basis Legierungen liegen bereits oberhalb von 1000 °C. Neue Generationen der Gasturbinenriebwerke mit Gaseintrittstemperaturen von ca. 1300 °C in die Turbine müssen demnach aus Werkstoffen mit einem höheren thermischen Ermüdungswiderstand hergestellt werden. Die vielversprechendsten Kandidaten dafür sind Mo-Si-B-Legierungen [5–7], die allerdings wegen fehlender komplexer Belastungsstudien



ihrer Hochtemperatur- und Lebensdauereigenschaften noch nicht einsatzbereit sind. Eine Variation der chemischen Komponenten sowie verschiedener Gefüge der Mo-Si-B-Legierungen ermöglichen die nötige Hochtemperaturbeständigkeit und hervorragende mechanische Eigenschaften. Für die Optimierung dieser Legierungen und die effektive Vorhersage der Eigenschaften ist es allerdings erforderlich, die bestehende Datenbasis insbesondere durch neue experimentelle Kriech Eigenschaften der einzelnen Phasen zu ergänzen. Auf Basis dieser Ergebnisse soll ein bedeutender Fortschritt in der Weiterentwicklung dieser Legierungen erzielt werden, indem flexible Simulationsmodelle unter Berücksichtigung von Gefügevariationen zur Vorhersage des Bauteilverhaltens genutzt werden.

## **Stand der Forschung**

In Gasturbinentriebwerken müssen Konstruktionsmaterialien für die Turbinenschaufeln statische und wechselnde mechanische und thermische Beanspruchungen ertragen. Außerdem liegen die Betriebstemperaturen der aktuell eingesetzten Nickelbasis-Superlegierungen bereits sehr nah an der Schmelztemperatur (etwa 1400°C). Diese Legierungen werden schon dank der komplizierten Kühlsysteme und thermisch schützenden Schichten bereits bei Temperaturen eingesetzt, die etwa 90 % ihrer Schmelztemperatur betragen. In modernen Gasturbinen entfallen bis zu 40% des Triebwerkgewichts auf Hochtemperaturlegierungen. Derzeit ist jedoch eine Erhöhung der Effizienz durch erhöhte Betriebstemperaturen schwierig, da das Werkstoffpotential der Ni-Basislegierungen nahezu ausgeschöpft ist [8, 9].

Neue Werkstoffe für diesen Anwendungsbereich sollen zur geforderten Erhöhung der Betriebstemperatur und für eine lange Lebensdauer erstens eine hohe Schmelztemperatur haben, zweitens sollen sie nur vernachlässigbare Reaktivität mit der Umgebung zeigen bzw. eine gute Kompatibilität mit oxidationsbeständigen Beschichtungen, Verstärkungsphasen etc. haben. Außerdem müssen unbedingt Mikrostrukturveränderungen, d.h. mikrostrukturelle Schädigungen, während des Einsatzes bei hohen Temperaturen und die Kriech Eigenschaften der einzelnen Phasen beachtet werden. Noch ein wichtiger Aspekt ist das Phasengleichgewicht aller im System befindlicher Komponenten, d.h. bei Phasentransformation sind auch kinetische Daten zu berücksichtigen und einzubeziehen [6, 10].

Bei der Auswahl neuer Legierungen für die effiziente Anwendung bei hohen Temperaturen sind nicht nur vorteilhafte mechanische Hochtemperatüreigenschaften, sondern auch die Dichte zu beachten. Wird die Zugfestigkeit verschiedener hochschmelzender Metalle bei verschiedenen Temperaturen in Bezug auf die Dichte dargestellt, wird der deutliche Vorteil von Molybdän erkennbar (Abbildung 1, links).

Legierungen aus Molybdän, Silizium und Bor haben exzellente physikalische und mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen, weshalb sie als aussichtsreiche Kandidaten für die Substitution von Ni-Basislegierungen betrachtet werden (Abbildung 1, rechts). Triebwerksstufen aus diesen Legierungen bedeuten eine signifikante Steigerung der Gaseintrittstemperatur, womit die



thermodynamische Effizienz von Triebwerken erhöht werden kann, was eine Leistungssteigerung und Verminderung des Treibstoffverbrauchs und der Emissionen zur Folge hat [4].

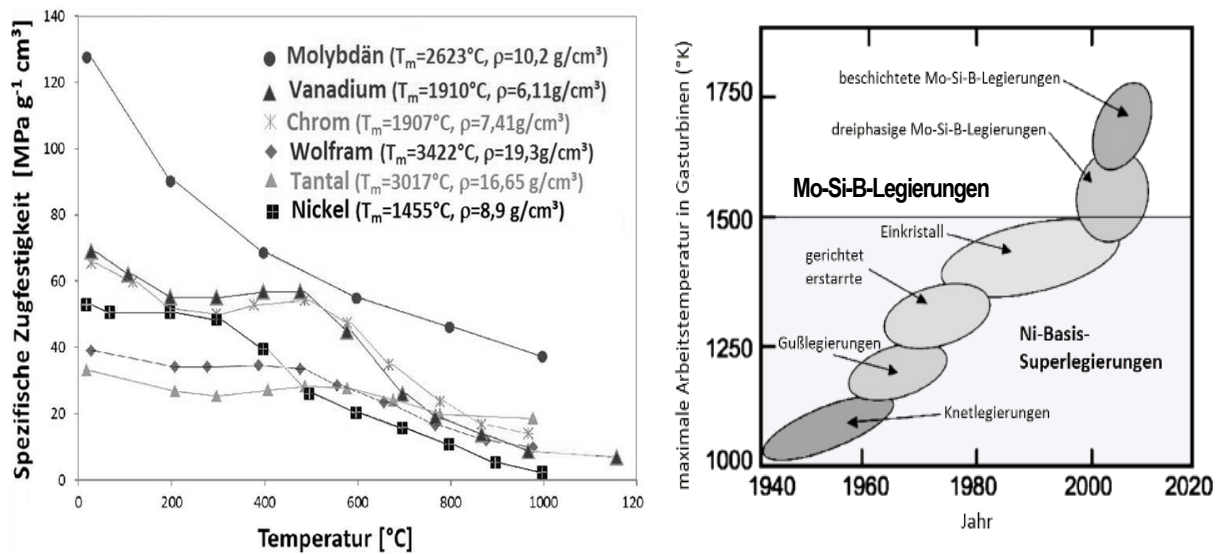


Abbildung 1 – Aussichten auf die effiziente Anwendung der Mo-Basis-Legierungen [11, 12]

Die beste Eigenschaftenkombination haben Mo-Si-B-Legierungen mit der dreiphasigen Mikrostruktur aus duktiler Molybdän-Mischkristallphase (Mo-Mk) und den zwei intermetallischen Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (A15) und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  (T2) [5–7]. Jedoch sind die Eigenschaften sehr stark von der Mikrostruktur sowie dem Verhältnis und der Größe der Phasenbereiche abhängig (Abbildung 2). Für die optimale Oxidationsbeständigkeit sind die dreiphasigen Legierungen mit sehr kleinen, diskontinuierlichen (miteinander nicht verbundenen) Mo-Mk-Körnern am besten. Für eine gute Kriechbeständigkeit sollten die Silizide die Matrix bilden und die Körner möglichst grob sein. Die günstigste Bruchzähigkeit wird in Legierungen mit großen intermetallischen Körnern (bzw. Phasenbereichen) erzielt, die vollständig von Mo-Mk umschlossen werden [13].

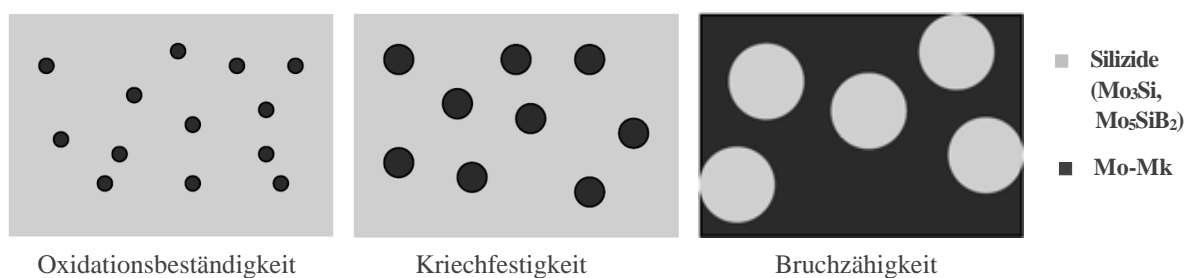


Abbildung 2 – Schematische Darstellungen der idealen Gefüge von Mo-Si-B-Legierungen zum Erfüllen bestimmter Anforderungen [13]

Bei der Entwicklung neuer Materialien für Anwendungen bei hohen Temperaturen wurde immer versucht, hervorragende Oxidations- und Kriechbeständigkeit sowie Dauerfestigkeit bei Betriebstemperaturen in Einklang zu bringen. Da die Gefüge für die optimale Oxidationsbeständigkeit, Kriechfestigkeit und Schadenstoleranz (Festigkeit und Bruchzähigkeit) für Mo-Si-

B-Legierungen leider widersprüchlich sind (Abbildung 2), stellt die Optimierung eine besondere Herausforderung dar. Dabei liefert die mathematische Modellierung einen wesentlichen Beitrag [14].

Vorherige Studien bezogen sich hauptsächlich auf die experimentelle Ermittlung von Kriechdaten mehrphasiger Mo-Si-B-Werkstoffe. In unserem Ansatz soll eine Theorie aus grundlegenden Untersuchungen zu den Einzelphasen entwickelt und Eigenschaften von mehrphasigen Bauteilen unter anwendungsrelevanten Bedingungen vorhergesagt werden. Der Vorteil gegenüber existierenden Lösungen besteht in der Möglichkeit, zahlreiche zeit- und kostenintensive Experimente einzusparen, und gleichzeitig eine optimale mehrphasige Legierung durch das Vorhersagen der spezifischen Eigenschaften zu entwickeln.

### Erste Simulationsergebnisse und Experimentelles

In einem ersten Simulationsansatz wurden Daten der experimentellen 3-phasigen Legierung Mo-12Si-8,5B aus der Literatur entnommen [15–17]. Die Analyse des Spannungs-Dehnungszustandes am Beispiel einer einfachen Turbinenschaufelgeometrie wurde mit dem Finite-Elemente-Programm ANSYS-Software durchgeführt. Es wurde eine vereinfachte Turbinenschaufelgeometrie unter typischer mechanischer Beanspruchung betrachtet, die zum einen aus der konventionellen monokristallinen Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 und zum anderen aus der oben genannten Mo-Si-B-Legierung besteht. Die dazu benutzten Werkstoffeigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Schaufel wird der zentrifugalen Belastung ausgesetzt (die Drehzahl des Rotors  $\omega = 10200$  rot./min). Es wurde eine Schaufel mit einer Höhe von 58 mm betrachtet, die um den Radius 170 mm rotierte (Abbildung 3). Für die Berechnungen wurden hauptsächlich hexaedrische quadratische Rechengitter mit 20 Knoten eingesetzt. Die Vernetzung wurde durch die Sweep-Methode erzeugt. Die untere Fläche der Schaufel wurde eingespannt. Die durch sekundäres Kriechen induzierte Verformung wurde einbezogen. Die Schaufel aus der monokristallinen Legierung CMSX-4 wurde so betrachtet, als ob sie die Eigenschaften dieser Legierung in der Richtung  $\langle 100 \rangle$  isotrop besitzt. Solche Vereinfachung ist zulässig, weil die Belastung in der Richtung  $\langle 100 \rangle$  einwirkt. Die gute Übereinstimmung solcher Modelle mit experimentellen Ergebnissen wurde schon von Fokin und Semenov in [18] bestätigt.

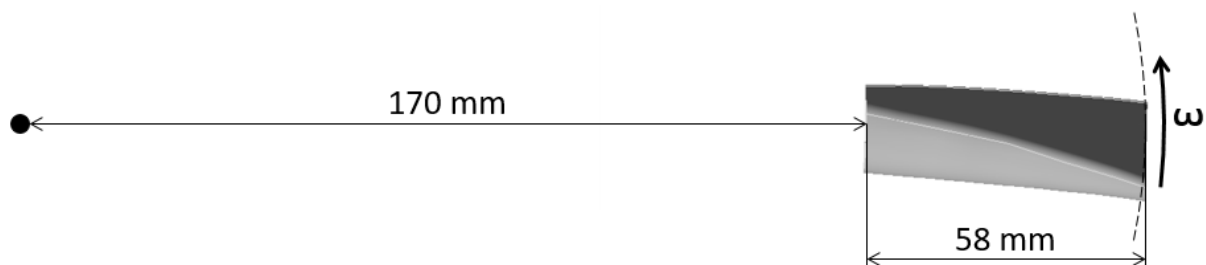


Abbildung 3 - Skizze der Schaufelbelastung.

Tabelle 1 – Werkstoffeigenschaften bei 1100 °C [15–17, 19, 20]

	Dichte, kg/m <sup>3</sup>	E-Modul, GPa	Poisson- zahl	C1, Pa <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	C2	C3, K
CMSX-4	8700	94	0,44	6,79E-50	5,2	0
Mo-12Si-8,5B	9407	274	0,309	1,7912E-17	2,7	40673,89

Die Berechnung wurde in zwei Stufen durchgeführt: die Berechnung des linear-elastischen Verhaltens der Schaufel (Hookesches Gesetz) und die Berechnung des inelastischen Kriechverhaltens der Schaufel für 100 Stunden (Nortonsches Kriechgesetz). Auf Abbildung 4 ist deutlich erkennbar, dass die auftretenden Verformungen bei der Temperatur von 1100 °C im Fall von CMSX-4 deutlich höher sind, obwohl wegen der höheren Dichte der Mo-Basis-Legierung wegen der Zentrifugalkräfte auch höhere Spannungen entstehen als in der Ni-Basis-Legierung. So beträgt die maximale Spannung im Fußbereich der Schaufel aus Mo-12Si-8,5B 196 MPa und in der aus CMSX-4 nur 89 MPa. Diese ersten Ergebnisse zeigen das Potential der Mo-Si-B-Legierungen im Vergleich zum Stand der Technik auf, lassen allerdings keine Rückschlüsse auf das Verformungsverhalten anders zusammengesetzter Mo-Si-B-Legierungsvarianten zu.

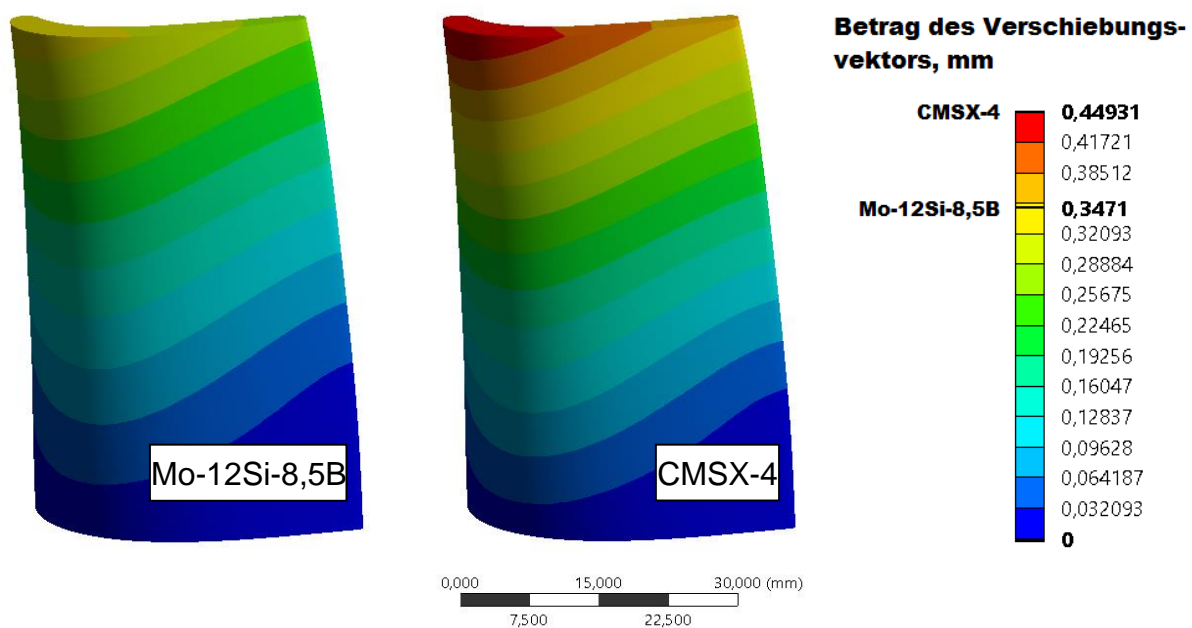


Abbildung 4 – Betrag des Verschiebungsvektors der Schaufeln aus Mo-12Si-8,5B und CMSX-4 nach 100 h Belastung

In unserem Ansatz sollen daher zunächst die Eigenschaften der Einzelphasen ermittelt werden, die in der Literatur nicht verfügbar sind. Ziel ist es, diese dann im Simulationsmodell als flexible „Bausteine“ einzusetzen. Diese Herangehensweise soll eine Variation der Phasenmorphologie und -verteilung in mehrphasigen Mo-Si-B-Werkstoffen ermöglichen, um die optimale Legierungszusammensetzung sowie die entsprechenden Gefüge für spezifische Beanspruchungsszenarien ableiten zu können.

Dazu wurden zunächst Proben für die Analyse der Silizidphasen Mo<sub>3</sub>Si (A15) und Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T2) hergestellt. Für die Mo<sub>3</sub>Si-Proben wurde die Legierungszusammensetzung Mo – 23 at. % Si verwendet, wobei die hochreinen Elemente Mo (99,95 %) und Si (99,6 %) in Form von Flakes benutzt wurden. Die T2-Proben wurden aus den mechanisch legierten stöchiometrischen Pulvermischungen von Mo, Si und B mit der Reinheit 99,8 %, 99,99 % und 95 – 97 % hergestellt. Die Proben wurden mittels Lichtbogenschmelzens im wassergekühlten Kupfertiegel aus den beschriebenen Ausgangsmaterialien in Argon-Atmosphäre geschmolzen. Um eine gute Homogenität zu gewährleisten, wurde jede Schmelzprobe fünfmal umgedreht und wieder aufgeschmolzen.

Zur Untersuchung der resultierenden Phasenzusammensetzung wurde eine XRD-Pulveranalyse mit dem X'pert-Pulverröntgendiffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Phasenidentifikation wurde mit der quantitativen Phasenanalyse-Software TOPAS realisiert. In Mo<sub>3</sub>Si-Proben wurden keine weiteren Phasen außer Mo<sub>3</sub>Si identifiziert. Die T2-Proben setzen sich aus 95,78 % von T2-Phase und 4,22 % von Mo-Mk-Phase zusammen.

Zur Durchführung von Druckkriechversuchen wurden Kriechproben mit einem typischen quadratischen Querschnitt von jeweils 2,5 mm und einer Höhe von 4 mm durch Drahterodieren hergestellt. Die Kriechversuche wurden in der fließenden Ar/H<sub>2</sub>-Atmosphäre mit der elektromechanischen Prüfmaschine Zwick/Roell Z100 durchgeführt, die mit einem Maytec-Ofen ausgestattet ist. Die Kriechigenschaften wurden durch die Norton Kriechgesetz (Gl. 1) beschrieben:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

wobei  $\dot{\epsilon}$  die minimale oder stationäre Kriechgeschwindigkeit,  $A$  ein vorexponentieller Faktor,  $\sigma$  die angelegte Spannung,  $n$  der Kriechspannungsexponent,  $Q$  die charakteristische Aktivierungsenergie für Kriechen,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind. Der Spannungsexponent  $n$  wird dann als Anstieg im Norton-Plot ausgedrückt.

Die untersuchten Kriechigenschaften der Mo<sub>3</sub>Si-Legierungen sind auf Abbildung 5 im Vergleich zur Mo-Mischkristallphase, zu mehrphasigen Mo-Si-B-Legierungen und zur Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 dargestellt. Die minimale Kriechgeschwindigkeit

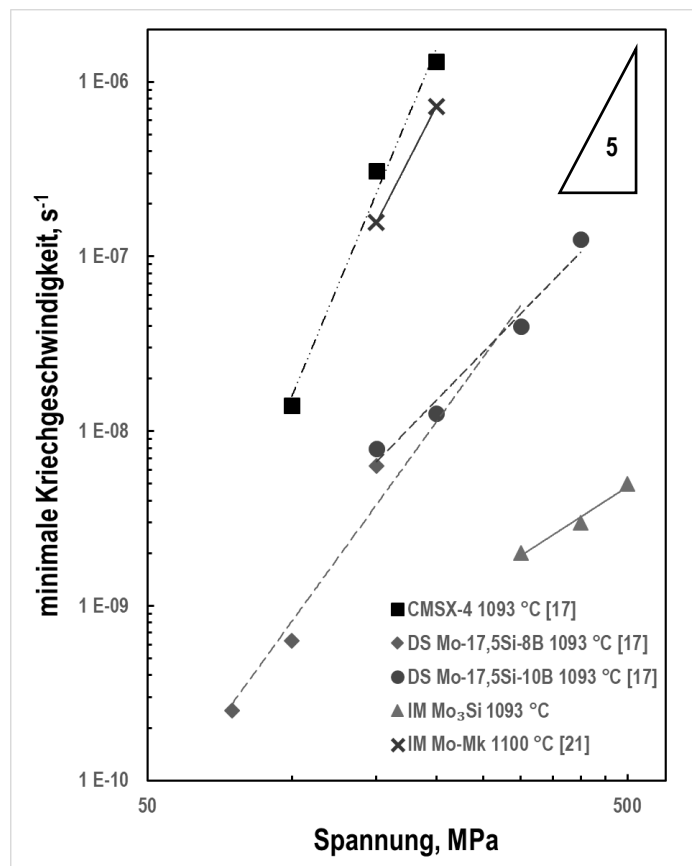


Abbildung 5 – Norton-Plot der einphasigen Legierungen (Mo-Mk [21] und Mo<sub>3</sub>Si) im Vergleich zu einer Ni-Basis-Legierung (CMSX-4) [17] und dreiphasigen Mo-Si-B-Legierungen [17]

für die  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase bei  $1093\text{ °C}$  ergibt sich zu  $\dot{\epsilon} = 10^{13} \sigma^{1,8}$ . Die Kriechbeständigkeit dieser Phase ist wesentlich besser als die Kriecheigenschaften der Mo-Mk-Phase und der dreiphasigen eutektischen gerichtet erstarrten Mo-Si-B-Legierungen. Weitere Versuche bei anderen Temperaturen sind noch geplant. Darüber hinaus müssen die Eigenschaften der Phasen  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und der Mo-Mk-Phase mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ermittelt werden, um ein mehrphasiges Werkstoffmodell aufzubauen.

## Zusammenfassung und Ausblick

Zukünftig soll das Kriechverhalten von komplexen Bauteilen aus mehrphasigen Mo-Si-B-Werkstoffen mit einem geeigneten Simulationsmodell beschrieben werden. Um verschiedene Gefüge (feinkörnig-grobkörnig, isotrop-anisotrop, partikulär, faserartig etc.) abbilden zu können, müssen die Eigenschaften der Einzelphasen Mo-Mk,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zunächst separat ermittelt werden, um in das Modell eines mehrphasigen Werkstoffs impliziert zu werden. Die ersten Schritte sind in Bezug auf das Kriechverhalten der Phasen Mo-Mk und  $\text{Mo}_3\text{Si}$  bereits erfolgt, Ergebnisse von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  werden in den nächsten Monaten erwartet. Simulationsergebnisse auf Basis von Literaturdaten zeigen das Potential von Mo-Si-B-Legierungen als Substituenten für konventionelle Turbinenschaufelwerkstoffe.

## Literatur

- [1] Akinc, M.; Kramer, M. J.; Marschall, J.; Perepezko, J.; Ray, P. K.; Fletcher, D. G.: Mo-Si-B Alloys and Diboride Systems for High-Enthalpy Environments: Design and Evaluation, Vermont, 14.12.2015.
- [2] Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung: Beschluss des Bundeskabinetts, 28.09.2010.
- [3] Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung, 14.11.2016.
- [4] David Shifler: Mechanical Property Characterization and Modeling for Structural Mo-Si-B Alloys for High Temperature Applications: STATEMENT A. ONR Approval # 43-2203-16, The 2017 DoN Forum for SBIR/STTR Transition (FST), Gaylord National Resort & Convention Center, National Harbor, MD, 03.04.2017.
- [5] Heilmaier, M.; Rösler, J.; Mukherji, D.; Krüger, M.: Development of novel metallic high temperature materials by microstructural design, in Microstructural design of advanced engineering materials, Wiley-VCH. Weinheim, 2013.
- [6] Perepezko, J. H.; Sakidja, R.; Kumar, K. S.: Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh Temperature Applications, in Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications, CRC Press, 2006.
- [7] Lemberg, J. A.; Ritchie, R. O.: Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications, Adv. Mater., 2012, Jahrgang: 24 (26), Seite 3445–3480.
- [8] Kablov, E. N.: Litye lopatki gasoturbinnyh dvigatelei: splavy, tehnolohii, pokrytiya, 2. Aufl., Nauka, Moskva, 2006.

- [9] Reed, R. C.: The superalloys: Fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, 2006.
- [10] Dimiduk, D. M.; Miracle, D. B.; Ward, C. H.: Development of intermetallic materials for aerospace systems, *mats. sci. tech.*, 1992, Jahrgang: 8 (4), Seite 367–375.
- [11] Krüger, M.: Innovative Ansätze zur Entwicklung neuer metallischer Hochtemperaturwerkstoffe: Habilitationskolloquium, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, 13.04.2017.
- [12] Jakson, J.; Olson, D.; Mishra, B.; Lasseignejackson, A.: Deposition and characterization of Al–Si metallic TBC precursor on Mo–Si–B turbine materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, Jahrgang: 32 (16), Seite 3789–3796.
- [13] Schneibel, J. H.: Mo-Si-B Alloy Development, 16th Annual Conference on Fossil Energy Materials, National Energy Technology Laboratory, 2002.
- [14] Naumenko, K.; Altenbach, H.: Modeling high temperature materials behavior for structural analysis: Part I: continuum mechanics foundations and constitutive models, *Advanced Structured Materials*, Aufl.28, Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [15] Schneibel, J. H.; Lin, H. T.: Creep properties of molybdenum silicide intermetallics containing boron, *Materials at High Temperatures*, 2002, Jahrgang: 19 (1), Seite 25–28.
- [16] Biragoni, P. G.: Modelling the influence of microstructure on elastic properties and tensile damage behaviour of Mo-base silicide alloys, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.), Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Heilmaier, M.; Prof. Röster, J., Faculty of Mechanical Engineering, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, Germany, 12.12.2007.
- [17] Hasemann, G.; Kaplunenko, D.; Bogomol, I.; Krüger, M.: Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys, *JOM*, 2016, Jahrgang: 68 (11), Seite 2847–2853.
- [18] Fokin, D. Y.; Semenov, A. S.: Vliyanie anizotropii i polyuchesti materiala na NDS lopatok gazovoi turbiny, *XXXIV Nedelya nauki SPbGPU*, 2006, Jahrgang: IV, Seite 76–78.
- [19] CMSX-4 « Cannon Muskegon, <http://cannonmuskegon.com/cmsx-4/> (03.03.2016).
- [20] Siebörger, D.; Knake, H.; Glatzel, U.: Temperature dependence of the elastic moduli of the nickel-base superalloy CMSX-4 and its isolated phases, *Materials Science and Engineering: A*, 2001, Jahrgang: 298 (1-2), Seite 26–33.
- [21] Jain, P.; Kumar, K. S.: Tensile creep of Mo–Si–B alloys, *Acta Materialia*, 2010, Jahrgang: 58 (6), Seite 2124–2142.



# Lambwellen in CFK-Platten - Ausbreitung und Wechselwirkung

G. Mook, J. Simonin  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

## 1. Einführung

Die Detektion verdeckter Schäden in dünnwandigen Faserverbundkonstruktionen durch eine integrierte Sensorik ist Gegenstand intensiver internationaler Forschung [1-3]. Gerade für Faserverbundkonstruktionen kommt der integrierten Bauteilüberwachung wegen der Gefahr äußerlich nicht sichtbarer Schäden eine zentrale Bedeutung zu.

Lambwellen [4] besitzen ein großes Potenzial zur Überwachung dünnwandiger bzw. schalenartiger Bauteile, die typisch für Leichtbaustrukturen in der Luft- und Raumfahrt sind. Wechselwirkungen der Wellen mit Defekten sollen genutzt werden, um diese zu detektieren und zu charakterisieren. Üblicherweise werden piezoelektrische Wandler sowohl für die Erzeugung als auch den Empfang von Lambwellen verwendet. Voraussetzung für derartige Anwendungen ist jedoch das Verständnis der Wechselwirkung der Wellen mit dem Werkstoff und der Bauteilgeometrie.

## 2. Versuchsaufbau

Um dieses Verständnis zu erlangen, werden die Lambwellen mit einem Scanning Laser Vibrometer sichtbar gemacht (Bild 1). Ein piezoelektrischer Aktuator erregt die Wellen.

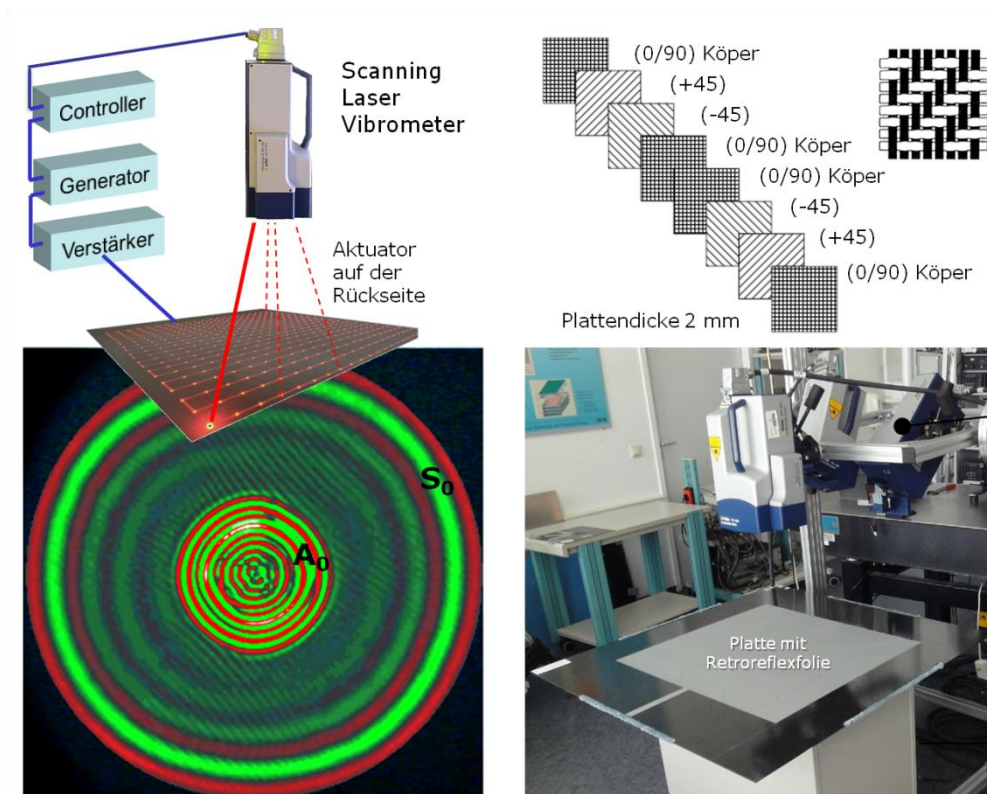


Bild 1: Experimenteller Aufbau zur Visualisierung der Lambwellen

Die schwarzen CFK-Platten werden im Messbereich mit einer retroreflektiven Folie beklebt, wodurch genügend Laserlicht in Einfallrichtung reflektiert wird. Zur Minimierung der Lambwellenreflexionen werden die Kanten der Platten mit Silikon bedämpft. Der piezoelektrische Aktuator wird auf der Rückseite der Platte blasenfrei mit Wachs fixiert und mit sinusförmigen Bursts einer Amplitude von 60 bis 80 V<sub>PP</sub> angeregt. Im Ergebnisbild sind die beiden Grundmoden der Lambwellen klar zu erkennen. Der schnelle, langwellige und symmetrische S<sub>0</sub>-Mode läuft voraus (große Kreise) und der langsame, kurzwellige und antisymmetrische A<sub>0</sub>-Mode (kleine Kreise) läuft hinterher [5].

Verfügbar waren ein 3D- sowie ein 1D-Vibrometer. Mit Hilfe des 3D-Vibrometers ist zwar ein geringfügig besserer Nachweis des S<sub>0</sub>-Modes möglich, jedoch rechtfertigt der Aufwand beim Einrichten der Messung nur selten diesen Vorteil. Mit dieser Versuchseinrichtung wurden zunächst Phänomene bei der Lambwellenausbreitung in verschiedenen Laminaten untersucht.

### 3. Materialinduzierte Modenkonzersion

In [6] konnte erstmals eine Modenkonzersion nachgewiesen werden, die nicht auf lokale Defekte begrenzt ist, sondern sich über das gesamte Laminat erstreckt. Bild 2 zeigt den C-Scan einer ungeschädigten CFK-Platte bei 200 kHz Burstanregung. Das Lambwellenfeld geht von einem piezoelektrischen Aktuator aus, der auf der Rückseite in Plattenmitte angebracht wurde. Die x<sub>1</sub>-Achse korrespondiert mit der 0°-Faserorientierung der CFK-Platte. Der C-Scan wurde zu einem Zeitpunkt gewonnen, bei dem sich der primäre S<sub>0</sub>-Mode wegen seiner höheren Ausbreitungsgeschwindigkeit bereits deutlich vom primären A<sub>0</sub>-Mode abgesetzt hat. Diese höhere Ausbreitungsgeschwindigkeit führt auch zur größeren Wellenlänge. Der Begriff primär bedeutet, dass der jeweilige Mode unmittelbar vom Aktuator angeregt wird.

Innerhalb des primären S<sub>0</sub>-Wellenfeldes taucht ein neues Wellenfeld mit weitgehend ebenen Wellenfronten auf. Die Wellenlänge entspricht der Wellenlänge des A<sub>0</sub>-Modes. Die Orientierung der Fronten differiert ortsabhängig leicht. In einigen Gebieten fehlt es. Dieser sekundären Mode ist Resultat einer Wellenumwandlung (Konversion) und wird mit A'<sub>0</sub> bezeichnet.

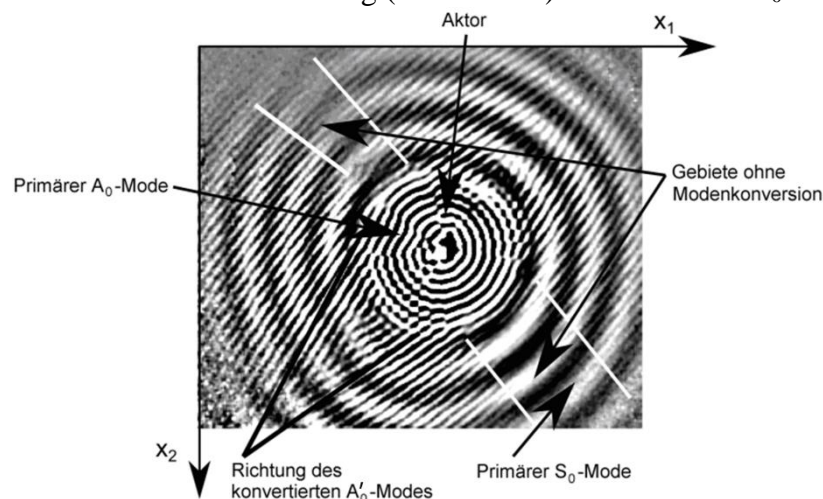


Bild 2: Ausbreitung einer burstangeregten Lambwelle in einer CFK-Platte bei 200 kHz. Der Aktuator sitzt in der Mitte (dargestellte Fläche 300 mm x 250 mm). [6]

In Modellen mit numerischer Berücksichtigung der Faserbündel (Rovings) (Bild 3) konnten erste Hinweise auf Modenkonzersion bei Köpergewebe gefunden werden.

Untersuchungen mehrschichtiger unidirektionaler Faserplatten zeigen weder numerisch noch experimentell Modenkonzersion. Anscheinend sind nicht die Fasern als solche, sondern deren Wechsel von der Ober- zur Unterseite für die Umwandlungseffekte verantwortlich.

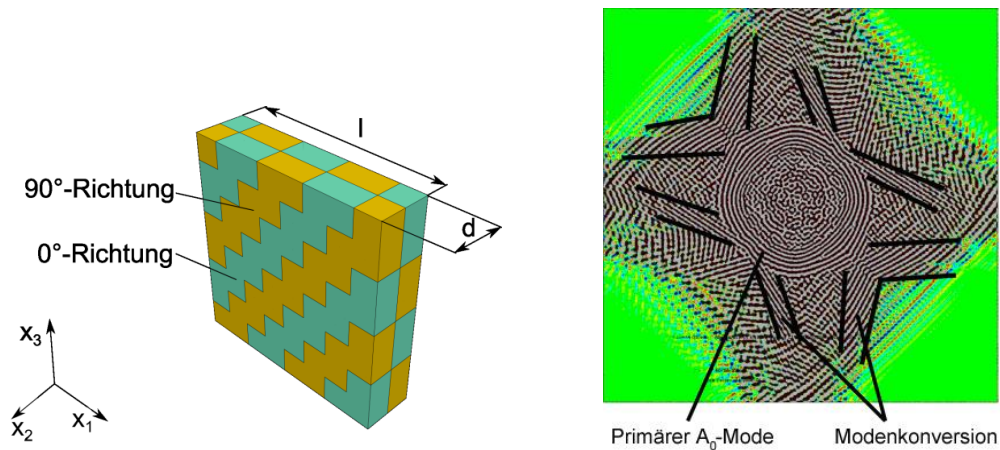


Bild 3: Numerisches Modell und Berechnungsergebnis der Wellenausbreitung bei 250 kHz in Köpergewebe, Modellgröße: 32 x 32 x 2 mm. [6]

Zunächst konnte die Modenkonzersion nur an Laminaten mit einem Anteil an Köperbindung experimentell festgestellt werden. Bild 4a) zeigt ein typisches Ergebnis.

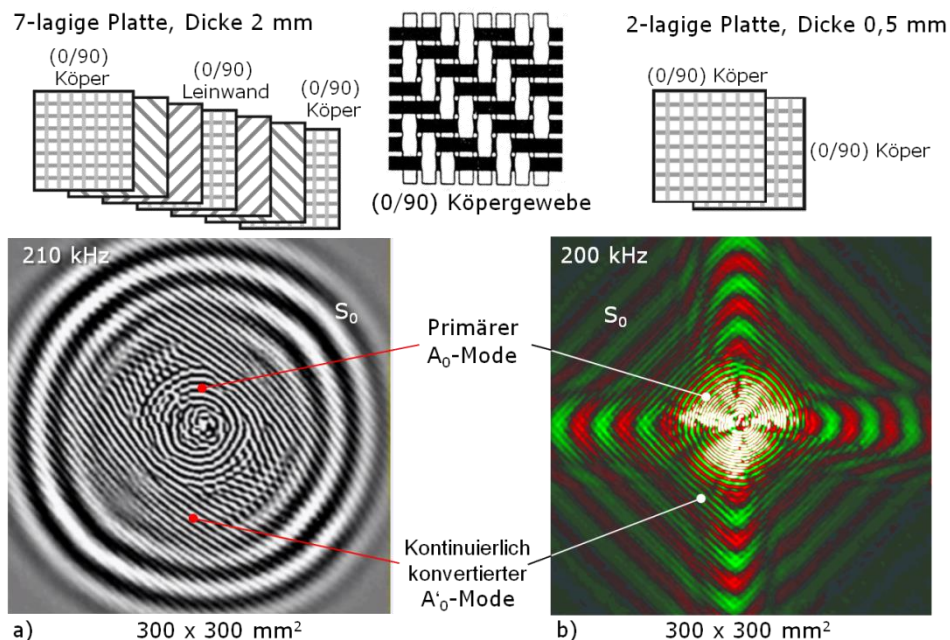


Bild 4. Gegenüberstellung der Lambwellenausbreitung in a) einer quasiisotropen CFK-Platte und b) einer Platte aus zwei köpergebundenen Lagen.

Daraufhin wurden zweilagige Platten mit nur einer Bindungsart beschafft, um zu untersuchen, ob und welche anderen Bindungsarten ebenfalls schleichende Modenumwandlungen hervorrufen können. Bild 4 vergleicht die Ergebnisse einer quasiisotropen 7-lagigen Platte mit Köperanteil mit denen einer zweilagigen Köperplatte.

Das  $S_0$ -Wellenfeld der 7-lagigen Platte in Bild 4a) ist wegen der Quasiisotropie fast kreisrund, während das  $S_0$ -Wellenfeld der zweilagigen Köperplatte in Bild 4b) rhombisch verformt ist. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des  $S_0$ -Modes hängt sehr stark von der Faserorientierung ab. Hier spiegelt sich die starke In-Plane-Komponente der Teilchenbewegung des  $S_0$ -Modes wider. Dagegen zeigt sich das  $A_0$ -Wellenfeld wegen der Dominanz der Out-of-Plane-Komponente von der Faseranisotropie nahezu unbeeindruckt.

Innerhalb des  $S_0$ -Wellenfeldes tauchen Wellen geringer Länge auf, die nicht vom Aktuator angeregt werden. Diese neuen Wellen breiten sich nahezu eben und parallel aus. Ihre Orientierung



hängt vom Grat der Körperbindung ab. Entlang dieses Grats ändern die Faserrovings ihre Richtung in der z-Achse. Damit ändert sich auch die Steifigkeit entlang des Grats. In diesen zur neutralen Ebene der Platte asymmetrischen Steifigkeitsänderungen wird die Ursache der Modenkonzersion gesehen.

Bild 5 vergleicht die Ergebnisse der zweilagigen Körperplatte mit denen einer zweilagigen Leinwandplatte sowie einer zweilagigen Atlasplatte.

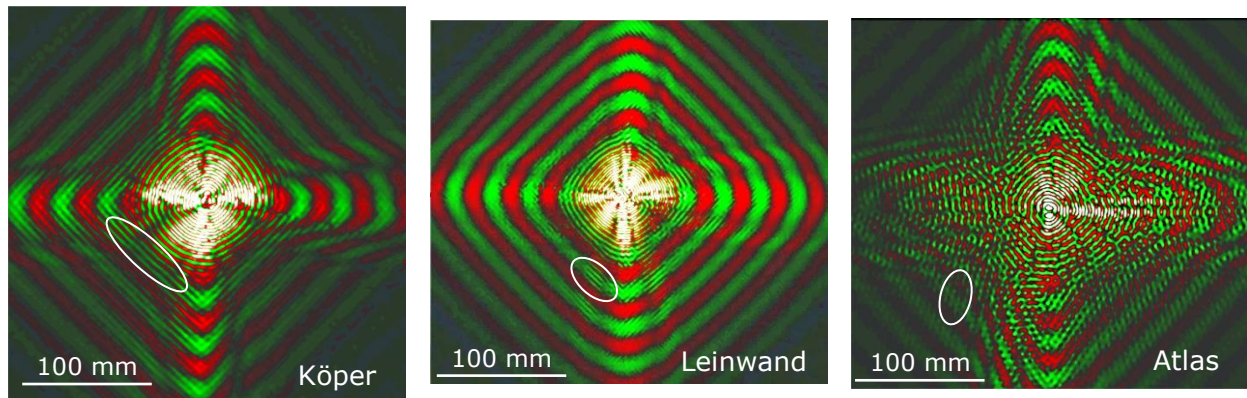


Bild 5: Wellenausbreitung bei 200-kHz-Burstanregung dreier zweilagiger CFK-Platten aus reinen Bindungsarten. Die Ellipsen zeigen Gebiete des  $A'_0$ -Modes.

Deutlich ist zu erkennen, dass zwar auch bei der Leinwand- und Atlasbindung Modenkonzersionen  $S_0$ - $A_0$  entstehen, diese jedoch weniger stark ausgeprägt sind. Somit erhärtet sich die Vermutung, dass die bei allen Geweben auftretenden lokalen Steifigkeitsänderungen für die Modenkonzersion verantwortlich sind. Man kann diese nur vermeiden, wenn kein Gewebe verbaut wird.

#### 4. Modenkonzersionen an Flächenaktuatoren

In vorangegangenen Untersuchungen [7] wurde festgestellt, dass Flachbodenbohrungen ähnliche Wirkungen auf das Wellenfeld besitzen wie applizierte Piezoaktuatoren und somit schwer voneinander unterscheidbar sind. Dieser Umstand soll eingehender untersucht werden [8].

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Grundmoden der Lambwellen hängt von der Plattendicke ab. Mit abnehmender Dicke wird der  $A_0$ -Mode langsamer, der  $S_0$ -Mode dagegen schneller. Wegen dieser Geschwindigkeitsänderung verschiebt sich die Phasenlage der Welle über der Anomalie gegenüber dem umgebenden Wellenfeld. Die Geschwindigkeitsänderung bewirkt eine lokale Veränderung der akustischen Impedanz. Der Rand der Anomalie wird damit zur Grenze zweier Gebiete unterschiedlicher Impedanz und verursacht somit ein bestimmtes Reflexions- und Transmissionsverhalten der Welle. Voraussetzung ist jedoch, dass die Wellenlänge geringer als die laterale Größe der Anomalie ist.

Das interessanteste Ergebnis ist jedoch die klar erkennbare Modenkonzersion  $S_0$ - $A_0$ , die sogar dann auftritt, wenn die Inhomogenität lateral kleiner ist als die Wellenlänge des  $S_0$ -Modes. Bild 6a) zeigt diese Konversion an einer 20-mm-Flachbodenbohrung (50% der Wanddicke). Wenn die langen Wellen des  $S_0$ -Modes das Hindernis überqueren, werden sie zum Teil in den  $A'_0$ -Mode umgewandelt. Das Hindernis wirkt als Quelle des  $A'_0$ -Modes. Das heißt, dass das Auftreten einer  $A_0$ -Welle an Orten, die noch nicht vom primären  $A_0$ -Mode erreicht worden sind, einen Hinweis auf die Existenz eines asymmetrischen Hindernisses ist.

Im Unterschied zu einer Flachbodenbohrung stellt ein applizierter Piezoaktuator eine lokale Erhöhung der Dicke und Steifigkeit dar. Der Piezo hat jedoch nur 10 statt 20 mm Durchmesser. Um die Wechselwirkung bei ungefähr demselben Wellenlängen-Hindernisgrößen-Verhältnis zu studieren, wurde die Frequenz verdoppelt und die Wellenlänge reduziert. Bild 6b) zeigt die

$S_0$ - $A_0$ -Konversion an diesem Hindernis. Ein prinzipieller Unterschied zwischen dem  $A'_0$ -Mode am Piezo und an der Flachbodenbohrung ist nicht zu erkennen.

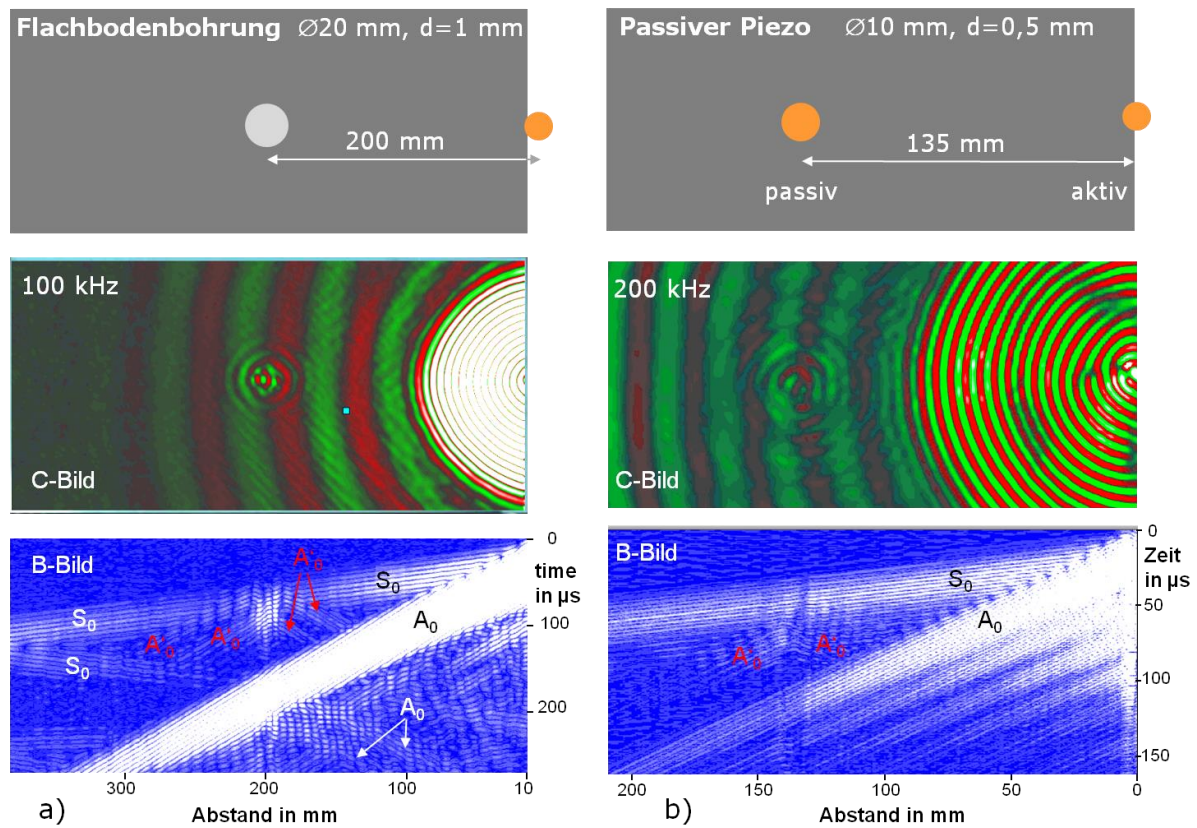


Bild 6: Asymmetrische Inhomogenitäten führen zu teilweiser Konversion des symmetrischen  $S_0$  in den antisymmetrischen  $A'_0$  Lambwellenmode, a) eine Flachbodenbohrung und b) ein applizierter Piezoaktuator.

Um einen besseren Einblick in die Konversionsdetails zu gewinnen, wurden B-Bilder entlang der Verbindungsgeraden vom Zentrum der Quelle zum Zentrum des Hindernisses aufgezeichnet. Das B-Bild in 6a) lässt deutlich den primären  $S_0$ - und  $A_0$ -Mode erkennen. Die  $S_0$ -Wellen werden am linken Plattenrand reflektiert. Zusätzlich wird die Modenkonzersion an der Flachbodenbohrung sichtbar. Sie tritt sowohl an der Vorder- als auch an der Hinterkante des Hindernisses auf. In jede Richtung werden zwei  $A'_0$ -Wellenpakete abgestrahlt. Im unteren Bildbereich sind weitere  $A_0$ -Wellenpakete erkennbar, die aus der Reflexion des primären  $A_0$ -Modes an der Ein- und Austrittskante des Hindernisses resultieren.

Das B-Bild des Piezoaktuators in 6b) zeigt leichte Unterschiede. Die  $S_0$ - $A_0$ -Konversion ist zwar erkennbar, aber sie stammt im Wesentlichen von der Piezohinterkante.

## 5. Modenkonzersionen an Versteifungselementen

### 5.1 Wechselwirkung mit Omega-Stringern

Stringer sind Strukturkomponenten zur Steigerung der Steifigkeit der Struktur. In Flugzeugen werden sie an der Innenseite der Außenhaut angeordnet. Dadurch stellen sie bezüglich der Neutralebene der Platte asymmetrische Hindernisse dar, die eine Modenkonzersion der einfallenden Lambwellen verursachen sollten. Die häufig verwendeten Omega-Stringer besitzen ein geschlossenes Profil, bei dem zwei Stringerfüße mit der zu versteifenden Platte in Kontakt stehen.

Der obere Teil von Bild 7 zeigt die Konstruktion schematisch. Vom Standpunkt der Wellenausbreitung her ist der Stringer ein Doppelhindernis, das zusätzlich einen zweiten Ausbreitungsweg für die Wellen ermöglicht.

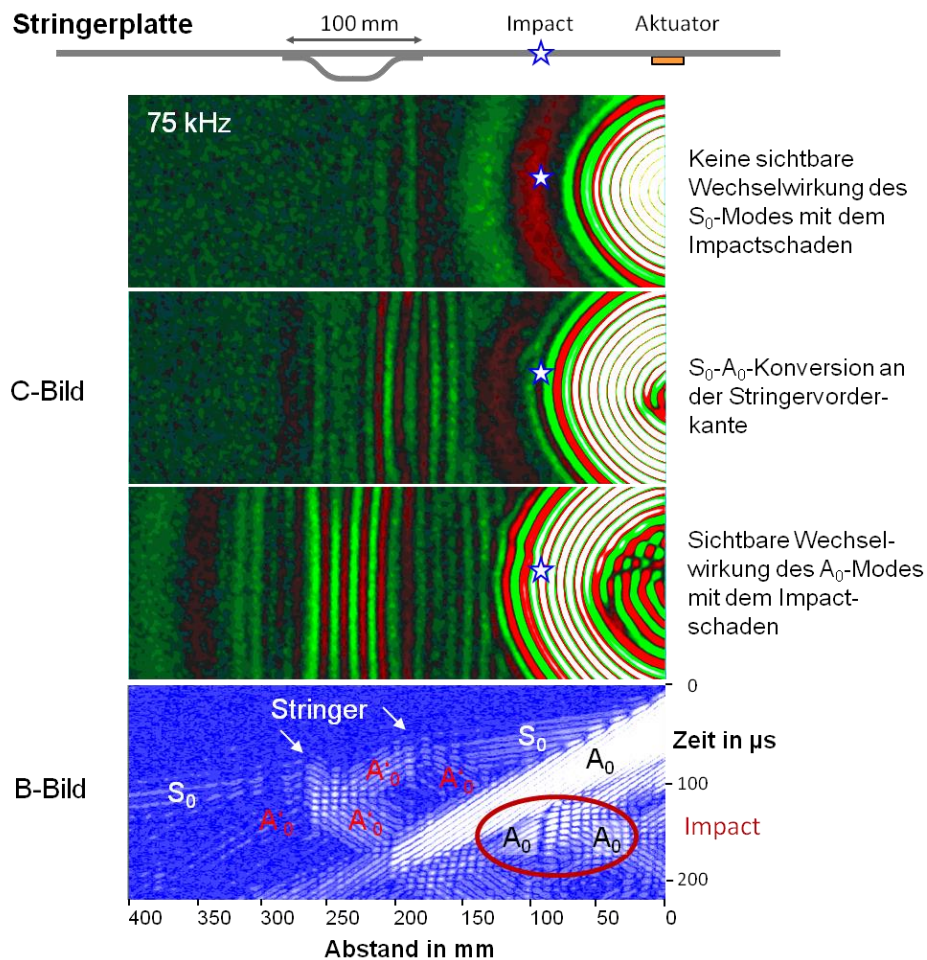


Bild 7: Wechselwirkungen der Lambwellen in einer stringerversteiften Platte mit Impactschaden bei 75 kHz Burstanregung

Die hier dargestellte Platte wurde zusätzlich impactgeschädigt, um eine lokale Delamination zu erzeugen. Impactverursachte Delaminationen sind asymmetrische Schädigungen bezüglich der Neutralebene. Bild 7 fasst die Wechselwirkungen bei einer Burstanregung von 75 kHz zusammen. Die Welle läuft vom Aktuator aus über den Impact zum Stringer. Das obere C-Bild ist eine Momentaufnahme, wenn die  $S_0$ -Welle den Impact schon überlaufen und gerade den Stringer erreicht hat. Während am Impact keine Wechselwirkung beobachtet werden kann, tritt sie am Stringer deutlich hervor. Der dominierende Effekt ist die Modenkonzersion  $S_0$ - $A_0$ , wobei  $A'_0$  in beide Richtungen läuft.

Sowohl das mittlere C-Bild als auch das B-Bild in Bild 7 liefern dafür weitere Beweise. Auch am zweiten Stringerfuß wird ein Teil der  $S_0$ -Welle in  $A_0$  konvertiert, so dass von beiden Stringerfüßen ausgehend  $A'_0$ -Wellen über die Platte laufen.

Das untere C-Bild und das B-Bild zeigen ebenfalls, dass ein nennenswerter Teil des  $S_0$ -Modes hinter dem Stringerfuß weiterläuft. Das B-Bild lässt erkennen, dass beim Durchlaufen des Stringers eine Phasenverschiebung im  $S_0$ -Mode auftritt. Es ist leicht vorstellbar, dass die  $S_0$ -Welle in zwei Teile aufspaltet, von denen der eine über die Platte und der andere Teil über den Stringer läuft. Hinter dem zweiten Fuß vereinigen sich beide Teile zu einem phasenverschobenen Re-



sultat. Überraschenderweise ist keine Reflexion des  $S_0$ -Modes am Stringer erkennbar. Offensichtlich ist die Ausdehnung der Fußfläche in Laufrichtung gemessen an der Wellenlänge noch zu gering. Eine Wechselwirkung des Impacts ist nur mit dem  $A_0$ -Mode zu erwarten. Das untere C-Bild in Bild 7 zeigt auch eine deutliche Deformation der Wellenfront, die aus der Phasenverschiebung wegen der verringerten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle über der Delamination resultiert. Das B-Bild lässt außerdem eine Reflexion des  $A_0$ -Modes am Impact erkennen.

Um die Wechselwirkungsfähigkeit der  $S_0$ -Welle sowohl mit dem Stringer als auch dem Impact zu erhöhen, wurde die Anregungsfrequenz auf 200 kHz gesteigert.

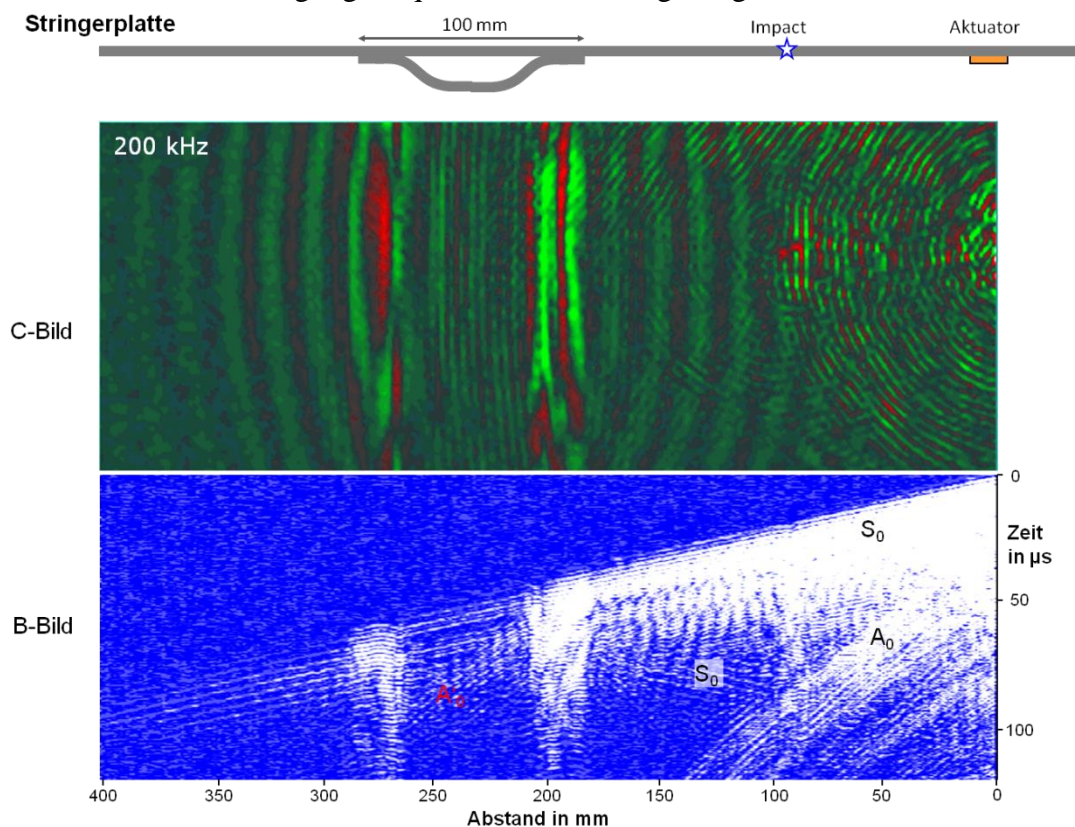


Bild 8: Lambwellenwechselwirkungen in einer Stringerplatte mit Impactschädigung bei Burstanregung von 200 kHz

Die nunmehr geringere Wellenlänge des  $S_0$ -Modes führt zu einer merklichen Wechselwirkung mit dem Impact. Das C-Bild in Bild 8 lässt den Impact als Quelle einer schwachen  $A_0$ -Welle erkennen. Im B-Bild geht diese Wechselwirkung im starken  $S_0$ -Mode unter. Die Reflexion des  $S_0$ -Modes am Stringer ist sowohl im C- als auch im B-Bild erkennbar. Die anderen bei 75 kHz Anregung bemerkten Wechselwirkungen treten erwartungsgemäß auch bei 200 kHz auf.

## 5.2 Wechselwirkungen mit Stringerfehlstellen

Wie ändert sich die Wellenwechselwirkung, wenn der Stringer lokal von der Platte delaminiert? Ein derartiger Fehler kann bereits während der Herstellung oder erst im Betrieb auftreten. Bild 9 vergleicht einen ungeschädigten mit einem lokal abgelösten Stringer. Die Ablösung wurde durch einen Impact verursacht und mit klassischer Ultraschalltechnik beim DLR Braunschweig nachgewiesen. Die C-Bilder in Bild 9 stammen vom abgelösten Stringer und zeigen die Ablösung in der Mitte des ersten Stringerfußes. Die Ablösung bewirkt eine  $S_0$ - $A_0$ -Modenkombination, die mit dem  $S_0$ - $A_0$ -Konversionsprodukt des Stringerfußes selbst interferiert. Beide können nur anhand der Form der  $A_0$ -Wellenfront unterschieden werden.

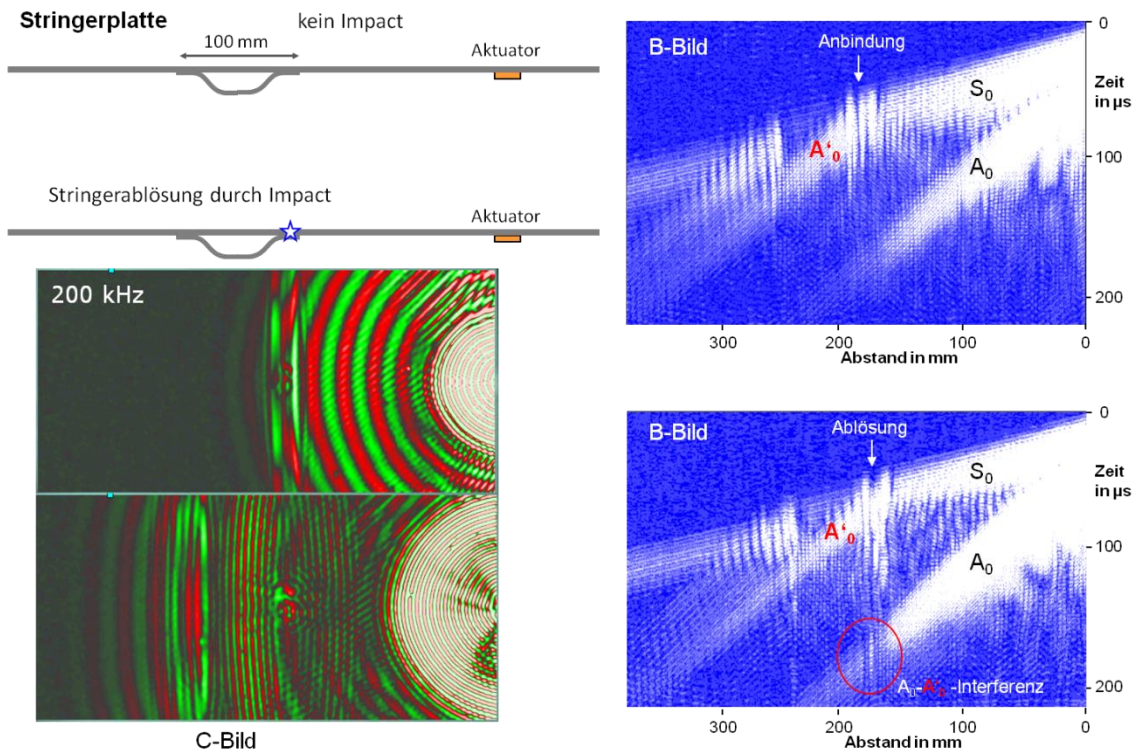


Bild 9: Vergleich der Lambwellenwechselwirkung zwischen einem ungeschädigten und einem lokal abgelösten Stringer bei 200 kHz Burstanregung

Ein Vergleich der B-Bilder zeigt einen deutlichen Unterschied am ersten Stringerfuß. Am geschädigten Fuß hält die  $S_0$ -Wechselwirkung signifikant länger an als die Wechselwirkung am ungeschädigten Fuß. Es ist anzunehmen, dass bei dieser Wechselwirkung Lambwellen in Volumenwellen umgewandelt werden. Die Wechselwirkung der konvertierten Volumenwellen mit dem primären  $A_0$ -Mode sind im roten Kreis hervorgehoben.

#### Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Paketanspruchs PAK357 *Integrierte Bauteilüberwachung in Faserverbunden durch Analyse von Lambwellen*, in dessen Rahmen die Anträge MO 553/9-2 und MO 553/9-3 *Experimentelle Analyse und quantitative Beschreibung der Lambwellenausbreitung und -wechselwirkung mit innen liegenden Schäden* bearbeitet wurden.

#### Referenzen

- [1] Boller, Christian, Chang, Fu-Kuo und Fijino, Y. Encyclopedia of Structural Health Monitoring. s.l. : John Wiley & Sons, 2009.
- [2] Giurgiutiu, Victor. Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors. s.l. : Academic Press (Elsevier), 2008.
- [3] Pohl, J.; Willberg, Ch.; Gabbert, U.; Mook, G.: Experimental and Theoretical Analysis of Lamb Wave Generation by Piezoceramic Actuators for Structural Health Monitoring. *Experimental Mechanics* (2012) 52, 429-438, DOI 10.1007/s11340-011-9503-2
- [4] Viktorov, I. A. Rayleigh and Lamb Waves. s.l. : Plenum Press, 1967.
- [5] POHL, J; MOOK, G.: Laser-vibrometric analysis of propagation and interaction of lamb waves in CFRP-plates, *CEAS Aeronautical Journal*, Special Issue "SHM – Structural Health Monitoring," Vol. 4, Issue 1, April 2013 DOI 10.1007/s13272-012-0057-5
- [6] Willberg, C.; Mook, G.; Gabbert, U.; Pohl, J: The phenomenon of continuous mode conversion of Lamb waves in CFRP plates. 2nd International Workshop on Smart Diagnostics of Structures, November 14-16, 2011, Krakow Poland, Session 1, Vortrag 4, published in: *Key Engineering Materials* Vol. 518 (2012) pp 364-374, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.518.364
- [7] MOOK, G.; WILLBERG, C.; GABBERT, U.; POHL, J.: Lamb wave mode conversion in CFRP. 11th European Conference on Non-Destructive Testing, Prag, 6.-10. Oktober 2014, paper 242
- [8] MOOK, G.; POHL, J.; SIMONIN, J.: Lamb Wave Interactions in CFRP Plates, 19th World Conference on Non-Destructive Testing, 13.-17. Juni 2016, München, DGZfP-Proceedings BB 158, Fr.1.E.2, ISBN 978-3-940283-78-8

# Wirbelstromprüfung mit dem Smartphone

**G. Mook, J. Simonin**  
**Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg**  
**Institut für Werkstoff- und Fügetechnik**

## **Kurzfassung**

Der Erfolg des Gedankens, das Soundsystem eines Computers für die Ausbildung in der Wirbelstromprüfung zu nutzen, war uns Anlass, EddyCation von der PC-Welt auf die Smartphone-Welt zu erweitern. Als erstes wird nun das Android-Smartphone zum Wirbelstromprüfgerät. Im Unterschied zur Windows-Version wird keine externe Box benötigt, sondern der Sensor direkt an die Klinkenbuchse für das Headset angeschlossen. Je besser das Soundsystem des Smartphones, desto besser sind die Wirbelstromsignale.

Das EddyCationSmart getaufte Kit enthält in der Basisversion einen Wirbelstrom-Absolutsensor mit sichtbaren Wicklungen und Testkörper aus diversen Metallen und Legierungen sowie Testkörper mit Schlitz- und Wandreduktionen. Die zugehörige App wird auf einem USB-Stick geliefert. Für Betreiber des Windows-Kits besteht die Möglichkeit, ihre EddyCation-Sensoren über ein Spezialkabel an das Smartphone anzuschließen.

Die Software beherrscht die Gestensteuerung für Abgleich, Verstärkung und Phase, kennt die bewährte Lift-Off-Automatik und kann Hoch- und Tiefpassfilter nutzen. Die Signale können im XY- und Yt-Mode dargestellt werden. Darüber hinaus gibt es einen interaktiven Signalrecorder.

## **1. Einführung**

Der Grundgedanke von EddyCation besteht in der Nutzung des Soundsystems moderner Computer [1-7] für Wirbelstromanwendungen insbesondere in der Ausbildung. Mittlerweile bringen neben Notebooks auch moderne Smartphones alles mit, was für ein Wirbelstromprüfgerät erforderlich ist. Ihr Soundsystem ist mittlerweile so leistungsfähig, dass keine externen Komponenten mehr benötigt werden. Bis hinauf zu Prüffrequenzen von 20 kHz kann wie mit handelsüblichen Stand-Alone-Geräten gearbeitet werden. Der Preis für ein solches System ist natürlich viel geringer, da das Smartphone zumeist vorhanden ist oder als Massenprodukt preisgünstig bezogen werden kann. Die Bedienbarkeit entspricht der aus diversen Apps bekannten Gestensteuerung, die nach kurzer Eingewöhnung in Fleisch und Blut übergeht.

## **1. Hardware**

### **1.1 Smartphone**

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird ein Android-Smartphone benötigt. Soundsystem und Prozessorleistung bestimmen das Prüfergebnis. Ein Gerät der neuesten Generation ist jedoch nicht Pflicht. Sehr gute Ergebnisse wurden auf Geräten der Samsung Galaxy- bzw. Note-Serie erzielt.

Der Wirbelstromsensor besitzt eine eigene Elektronik, die das Smartphone an ein Headset glauben lässt. Dazu muss natürlich die Pinbelegung auf dem 4poligen Klinkenstecker stimmen. Darauf ist bei der Auswahl des Smartphones zu achten.

Die Qualität der Klinkenbuchse spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, da sich schwankende Übergangswiderstände im Messsignal bemerkbar machen. Die Kontakte des Sensor-Steckers sind vergoldet.

## 1.2 Bezugskörper

Für ein vernünftiges Üben werden geeignete Bezugskörper benötigt. Diese wurden auf Grundlage jahrzehntelanger Ausbildungserfahrung zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt links ein vollständiges Kit.



**Abb. 1.** Links: EddyCationSmart-Kit, bestehend aus einem Smartphone (hier Galaxy Note 4), dem Bezugskörper-Set und einem Absolutsensor.  
Rechts: Wirbelstromsignale der Ronden und des Grundkörpers.

### 1.2.1 Ronden aus diversen Metallen und Legierungen

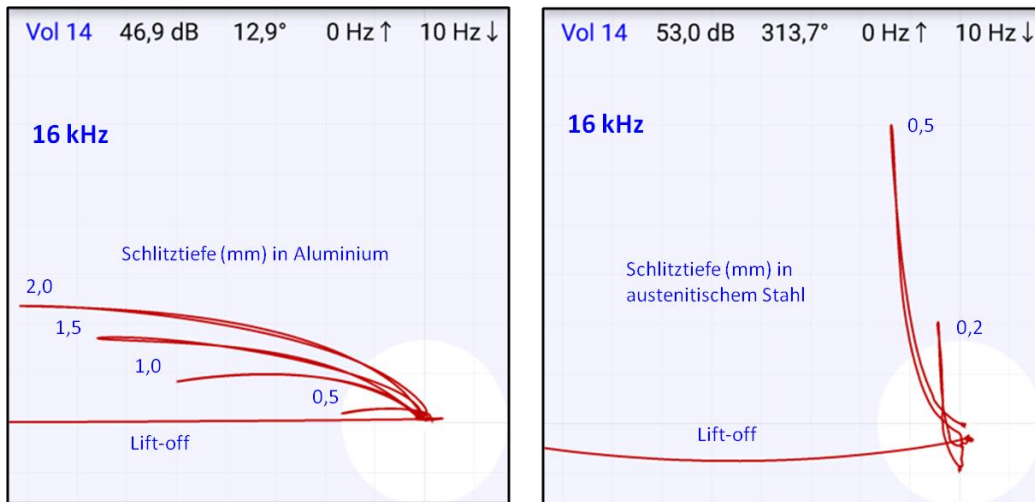
Die Ronden und der Aluminiumgrundkörper bilden ein großes Leitfähigkeits- und Permeabilitätsspektrum ab. Setzt man den Sensor nacheinander auf die einzelnen Ronden auf, entstehen Abhebelinien unterschiedlicher Länge (Amplitude) und Winkellage (Phase). Abbildung 1 rechts zeigt diese Situation. Anhand dieser Signale kann der Werkstoff identifiziert werden. Der Übende lernt, welchen Einfluss die Sensorneigung und zu geringer Randabstand ausüben.

### 1.2.2 Oberflächenrisse

Schmale Schlitzte simulieren Oberflächenrisse. Um die Bandbreite von Rissignalen studieren zu können, wurden zwei Schlitzkörper gewählt, wobei einer aus einem gut leitfähigen Aluminium und der andere aus einem schlecht leitfähigen und leicht ferromagnetischem austenitischen Stahl besteht.

Für beide Werkstoffe gilt es, optimale Prüfparameter zur Risserkennung zu finden, wie sie beispielhaft in Abbildung 2 gezeigt werden. Die Bezugskörper können herausgenommen und umgedreht werden, so dass auch an verdeckten Schlitzten geübt werden kann.

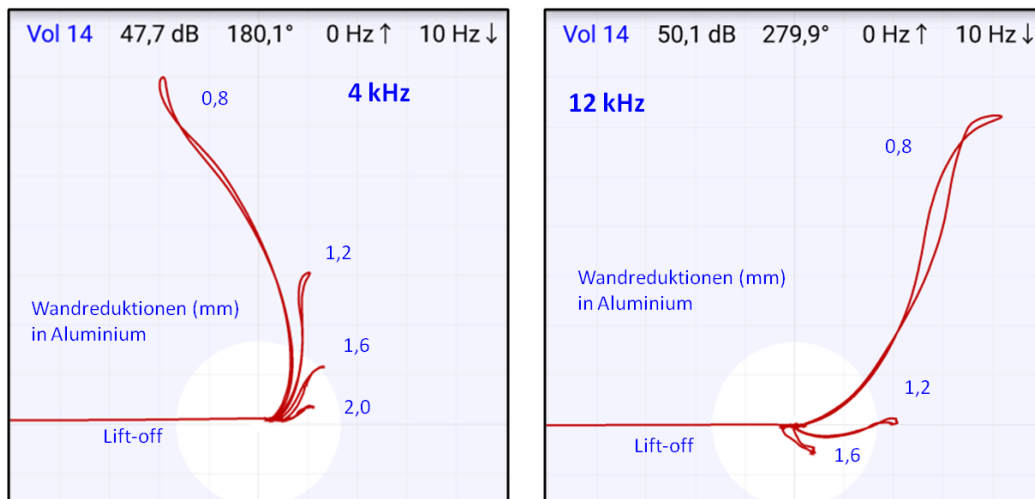




**Abb. 2.** Oberflächenrissprüfung: Links: Unterschiedlich tiefe Schlitze in Aluminium simulieren Oberflächenrisse in gut leitfähigem Werkstoff.  
Rechts: Schlitze in austenitischem Stahl stellen Risse in schlecht leitfähigem und leicht ferromagnetischem Werkstoff nach.

### 1.2.3 Wandreduktionen

Wandreduktionen treten in der Praxis durch Korrosion oder Erosion an der Innenseite eines Bauteils auf und müssen aber häufig von der Außenseite her aufgespürt werden. Dazu benötigt man niedrige Wirbelstromfrequenzen mit hohen Eindringtiefen. Der dazu beiliegende Bezugskörper enthält Ausfräsungen an der Rückseite, die diese Situation nachbilden. Der Übende lernt, die richtige Prüffrequenz anhand der Prüftiefe und der erreichten Phasenaufspreizung einzustellen und erkennt das Prinzip der Bewertung der verbleibenden Restwandstärke. Abbildung 3 zeigt diese Situation.



**Abb. 3.** Wandreduktionen in Aluminium: Links: Bei einer Prüffrequenz von 4 kHz sind alle Wandreduktionen gut nachweisbar. Die Phasenaufspreizung ist mäßig.  
Rechts: Bei 12 kHz ist die Phasenaufspreizung deutlich größer, jedoch kann wegen der geringeren Prüftiefe die Reduktion auf 2 mm nicht mehr nachgewiesen werden.

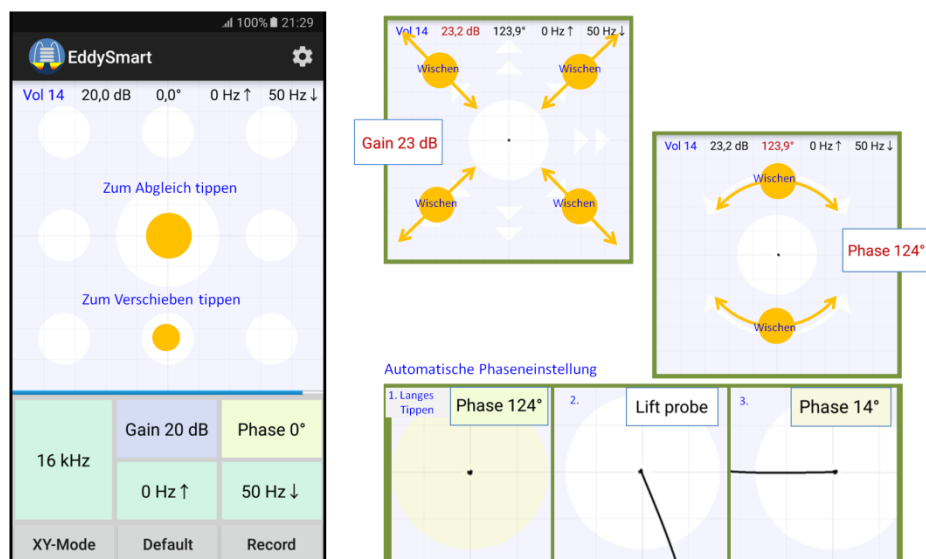
## 2. Funktionen

### 2.1 Prüffrequenz

Der Prüffrequenzbereich erstreckt sich von 1 bis 20 kHz. Der mitgelieferte Sensor ist auf diesen Frequenzbereich abgestimmt. Andere niederfrequente Sensoren transformatorischer Bauart lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen mit einem Adapterkabel anschließen (z. B. die niederfrequenten Sensoren aus dem EddyCation-Kit für Windows). Der Sendestrom kann über die Lautstärkeregelung eingestellt werden, Übersteuerungen werden angezeigt.

### 2.2 Abgleich und Nullpunktverschiebung

Abbildung 4 links zeigt, wie der Abgleich durch Tippen auf den Nullpunkt ausgelöst wird. Der Nullpunkt selbst kann je nach den erwarteten Signalrichtungen so verschoben werden, dass ein möglichst großer Bildschirmbereich nutzbar ist. Während in Abbildung 1 rechts der Nullpunkt mittig platziert ist, wurde er in Abbildung 3 nach unten verschoben, da sich die Signale im Wesentlichen nach oben erstrecken.



**Abb. 4.** Links: Abgleich und Nullpunktverschiebung werden durch Tippen auf den Bildschirm ausgelöst. Rechts: Verstärkung und Phase lassen sich durch Wischgesten auf dem Bildschirm einstellen. Die automatische Lift-Off-Einstellung nach links waagerecht wird durch ein langes Tippen auf die Schaltfläche Phase aktiviert. Beim Abheben des Sensors wird die Phase korrekt eingestellt.

### 2.3 Verstärkung und Phase

Durch die in Abbildung 4 rechts dargestellten Wischgesten können Verstärkung und Phase eingestellt werden. Die erreichten Werte werden sowohl auf den Schaltflächen zur Aktivierung der Funktion als auch in der Messebene angezeigt. Die automatische Phaseneinstellung für Lift-Off-Signale wird durch langes Tippen auf die Phasen-Schaltfläche aktiviert und funktioniert wie bei EddyCation gewohnt. Beim Abheben des Sensor überschreitet der Messpunkt eine Kreislinie und wird in diesem Moment nach links waagrecht gedreht.



## 2.4 Hoch- und Tiefpass

Die in der Ausbildung nicht immer leicht vermittelbaren Funktionen des Hoch- und Tiefpassfilters können intensiv geübt werden. Die Wirkungen der Filter lassen sich fein graduiert einstellen. Beide Filterarten sind zu einem Bandpass kombinierbar.

## 2.5 Default-Einstellung

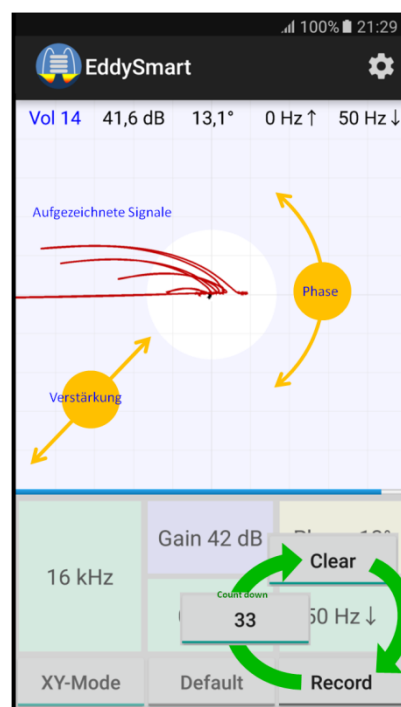
Anfängern passiert es häufig, dass die gewählten Einstellungen zum Verschwinden des Messpunktes aus dem Bildschirmbereich führen. Um hier Rettung anzubieten, wurde eine Default-Schaltfläche vorgesehen, die die Grundeinstellungen zurückholt und den Punkt wieder beherrschbar macht.

## 2.6 XY- und Yt-Mode

Die Software ermöglicht beide Darstellungsmodi. Gerade wenn es um das Erlernen von Filtereinstellungen geht, ist der Yt-Mode hilfreich. Er bereitet die Lernenden auch auf die Arbeit mit automatischen Prüfanlagen vor.

## 2.7 Recorder

Der Recorder bietet die Möglichkeit, die Signale über eine bestimmte Zeit aufzuzeichnen und im Nachhinein zu verändern. So können nachträglich die Verstärkung, die Phase oder die Lage des Nullpunktes eingestellt werden (Abbildung 5) Die gefundenen Werte werden in die Live-Signale übernommen.



**Abb. 5.** Recorderfunktion zum Speichern von Signalen. Der Count-Down zeigt die verbleibende Speicherkapazität. Die Signale können nachträglich verstärkt, gedreht oder verschoben werden, um eine optimale Auswertung zu ermöglichen.

### 3. Zusammenfassung

Mit EddyCation für Android steht ein leistungsfähiges und preiswertes Ausbildungs- und Demonstrationssystem zur Verfügung. Außer dem häufig bereits vorhandenen Android-Smartphone werden lediglich der Sensor, ein Bezugskörpersatz und die App benötigt. Auf der Basis dieses Prinzips sind Weiterentwicklungen hin zu Spezialanwendungen denkbar.

### Referenzen

- [1] Mook, G.: Die Wirbelstromprüfung "spielend" erlernen! ZfP-Zeitung 103 (2007) 2, S. 35-38
- [2] Mook, G.; Andres, S.; Goldammer, A.; Haase, T.; Hintzenstern, V.v.; Simonin, J.: Innovative Tools zur ET-Ausbildung, ZfP in Forschung, Entwicklung und Anwendung, DGZfP-Jahrestagung, Fürth, 14.-16.5.2007, Berichte CD, P26, ISBN 978-3-931381-98-1
- [3] Mook, G.; Simonin, J.: Eddy current tools for education and innovation, 10th European Conference on Non-Destructive Testing, Moskau, 7.-11. Juni 2010, paper 1.2.9
- [4] Mook, G.; Simonin, J.: Neue Geräteentwicklungen zur ET-Ausbildung. ZfP in Forschung, Entwicklung und Anwendung, DGZfP-Jahrestagung, 30.5.-1.6.2011, Bremen, Berichtsband 127-CD, P35, ISBN 978-3-940283-33-7
- [5] Mook, G, Simonin, J.: Dynamische Wirbelstromprüfung mit EddyCation, DGZfP Jahrestagung, 26.-28.5.2014 Potsdam, P39, ISBN 978-3-940283-61-0
- [6] Mook, G.; Simonin, J.: Interactive education in eddy currents. 19th World Conference on Non-Destructive Testing, 13.-17. Juni 2016, München, DGZfP-Proceedings BB 158, IP1, ISBN 978-3-940283-78-8
- [7] Mook, G.; Simonin, J.: EddyCation für Android, ZfP in Forschung, Entwicklung und Anwendung, DGZfP-Jahrestagung, Koblenz, 22.-24.5.2017, P28, Berichtsband 162, ISBN 978-3-940283-85-6

# Keramische Schäume: Herstellung und Funktionalisierung

**K. Schelm, K. Dammler, X. Chen, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler**

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstoff- und Fügetechnik

## 1. Einleitung

Als keramische Schäume, oder auch zelluläre Keramiken, werden keramische Formkörper mit einer Porosität  $> 50$  vol.% bezeichnet. Im Unterschied zu regelmäßigen, beispielsweise durch Extrusion hergestellten Wabenkörpern, weisen keramische Schäume eine unregelmäßige, nicht-periodische Struktur der Schaumzellen auf. Dabei ist eine große Pore (Zellpore) käfigartig von Stegen umschlossen, die aus dem jeweiligen (keramischen) Material bestehen. Die Berührungsflächen benachbarter Zellporen, der kleinsten Flächen zwischen den Stegen entsprechend, werden als Zellfenster bezeichnet. Unterschieden wird zwischen überwiegend materialfreien Fenstern in offenporigen Strukturen und geschlossenporigen Schäumen, bei denen das Fenster durch eine dünne Haut aus Stegmaterial verschlossen ist. Für die meisten Anwendungen, beispielsweise in der Filtertechnik oder als Trägerstruktur für Aktivschichten, ist eine durchströmbare, offenporige Struktur erforderlich.

Neben der Zugänglichkeit der Zellen sind die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung (keramischer) Schäume die Gesamtporosität, die sich aus dem Verhältnis der Schaumdichte zur Reindichte des Stegmaterials ergibt, und die Porenmorphologie. Diese wird maßgeblich von der Porengröße und -form, aber indirekt auch von der Dicke der Stege bestimmt. Als griffige Kenngröße zur Beschreibung der Porenstruktur zellulärer Keramiken hat sich die Größe „ppi“ eingebürgert, welche die Porenzahl pro Zoll darstellt (pores per (linear) inch).

Im nachfolgenden Beitrag sollen einerseits die Herstellungsverfahren zellulärer Keramiken und deren Modifizierung, und andererseits die Funktionalisierung keramischer Schäume anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt werden.

## 2. Herstellung keramischer Schäume

Für die Herstellung zellulärer Keramiken wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren entwickelt, beispielsweise das direkte Aufschäumen und nachfolgende Pyrolyse von präkeramischen Polymeren, oder aus stabilisierten, partikelbeladenen Emulsionen. Das älteste und zahlenmäßig wichtigste Herstellungsverfahren ist das Abformen eines Polymerschaumtemplats mit einem keramischen Schlicker, welches als „Replika-Verfahren“, oder nach seinem Erfinder als „Schwartzwalder-Verfahren“ bezeichnet wird [1]. Dieser Prozess wird industriell zur Herstellung von Filterschäumen für Gießereianwendungen eingesetzt und findet ebenfalls am IWF Anwendung. Er soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### 2.1. *Replika-Verfahren*

Als Templatmaterial kommen überwiegend Polyurethan-Schäume (PU) zum Einsatz. Diese lassen sich ausgehend von der Polykondensation von Isocyanaten und mehrwertigen Alkoholen mit sehr gut einstellbarer Porengrößenverteilung über ein Direktschaumverfahren als geschlossenporige Schaumstruktur herstellen. Nach dem kontrollierten Öffnen der Porenfenster (Retikulieren) resultiert ein hochgradig offenporiger Schaum, welcher als Templat geeignet ist. Dieser wird in einen keramischen Schlicker, d. h. einer Dispersion eines keramischen Pulvers in geeignetem Medium, in der Regel Wasser, eingetaucht und die überschüssige Dispersion

durch Pressen aus dem Templat entfernt (Abbildung 1). Über den Rollenabstand in der verwendeten Presse lässt sich die Menge des applizierten Schlickers und damit die Gesamtporosität und die Stegdicke des späteren Keramikschaums steuern. Für die definierte Aufbringung des Schlickers auf das Templat sind dessen rheologische Eigenschaften maßgeblich, beispielsweise ein ausgeprägtes scherverdünnendes Verhalten, um das Auspressen des Schlickers zu ermöglichen, aber auch das Vorhandensein einer Fließgrenze, welche das Abtropfen der aufgetragenen Beschichtung verhindert. Die Fließeigenschaften des Schlickers werden dazu gezielt über mehrere Additive wie Verflüssiger und Bindemittel sowie den Feststoffgehalt der Dispersion angepasst [2].

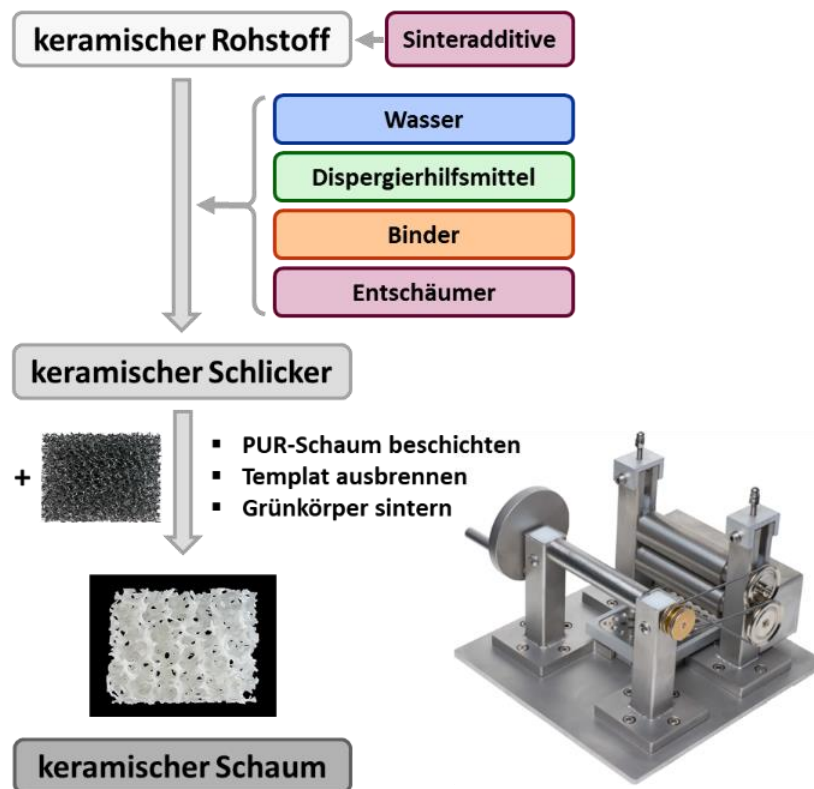


Abbildung 1 Schematischer Ablauf des Replika-Verfahrens zur Herstellung zellulärer Keramiken ausgehend von Polymerschaumtemplaten sowie zum Entfernen des überschüssigen Schlickers verwendete Rollenpresse.

Nach dem Trocken des Schlickers erfolgt das thermische Entfernen des PU-Templats sowie des Großteils der zumeist organischen Additive bei Temperaturen bis 400 °C. Im Anschluss wird der Schaum gesintert und erhält seine finale Poren- und Mikrostruktur und die endgültige Festigkeit. Die Sintertemperatur hängt dabei maßgeblich von der Natur des keramischen Werkstoffs ab, für die am IWF in erster Linie hergestellten Aluminiumoxid-Schäume sind beispielsweise 1350 - 1650 °C nötig. Die Sintertemperatur erlaubt die Steuerung der Mikrostruktur des Stegmaterials, beispielsweise in Hinblick auf die Korngrößenverteilung, aber auch in Bezug auf eine verbleibende Restporosität im Steg, welche für eine nachfolgende Funktionalisierung genutzt werden kann.

Das herausstechende Merkmal keramischer Schäume, die nach dem Replika-Verfahren hergestellt wurden, sind die Hohlstege mit dem meist trigonalen Querschnitt der inneren Kavität (Hohlsteg, Abbildung 2). Diese resultieren aus dem Ausbrennen des Templatmaterials. Insbesondere an den Spitzen der Steghohlräume ist die Materialstärke deutlich reduziert, was häufig zur Bildung von Rissen längs zur Stegrichtung führt. Diese wiederum wirken sich negativ auf die Festigkeit der zellulären Struktur aus, bieten aber auch neuartige Möglichkeiten zur Funktionalisierung [3].

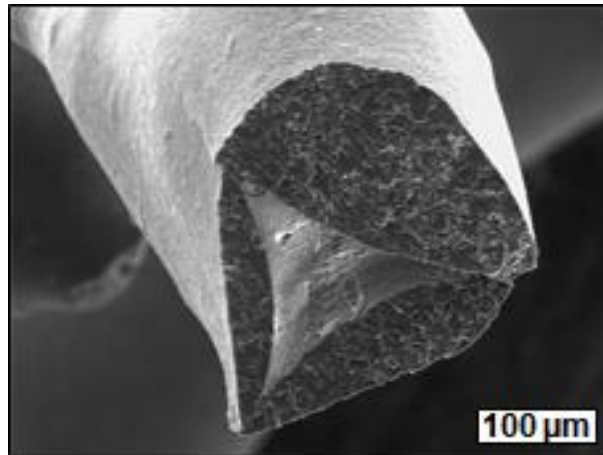


Abbildung 2 Typischer Stegquerschnitt eines im Replika-Verfahren hergestellten Keramikschaums; die trigonale Kavität mit der deutlich verringerten Materialstärke an den Dreiecksspitzen ist gut zu erkennen.

## 2.2. Modifizierung des Replika-Verfahrens

Eine Herausforderung beim Replikaverfahren ist die homogene und vollständige Beschichtung der Polyurethanschaumstege mit Schlicker, ohne dass Kantenflucht auftritt [4,5]. Es wurden daher zwei Ansätze verfolgt, um die PU-Template durch „Abrunden“ der spitzen und scharfen Kanten der Schaumstege und durch Anrauen der Stegoberfläche zu modifizieren. Dies erfolgte zum einen durch gezielte Abtragung von PU mittels chemischen Auflösern, zum anderen durch Beschichtung der Template mit einem flüssigen PU-System aus Harz und Härter.

### *Oberflächenbehandlung von PU-Schäumen*

Um ein gezieltes auflösen der Stegkanten und Anrauen der Oberfläche zu erreichen, wurden verschiedenen Chemikalien getestet, welche PU angreifen [6]. Verwendet wurden: verdünnte Salzsäure, Eisessig, Aceton, Ethanol, Toluol, Xylol und Ammoniak.

In einem Behälter wurden 4 Schaumstücke zur Hälfte in die jeweilige Flüssigkeit eingetaucht und nach 30 min, 120 Minuten sowie nach 24 Stunden entnommen. Nach diesen Vorversuchen ließ sich feststellen, dass lediglich die verdünnte Salzsäure eine schaumbeschädigende Wirkung zeigte. Eisessig bewirkte eine Quellung der Schaumstücke um ca. 50%, allerdings lediglich über ein Zeitfenster weniger Minuten. Nach dem Trocknen hatten die Schäume und Stege die ursprüngliche Form. Die mit konzentrierter Salzsäure (33 Ma.%) behandelten PU-Template waren bereits nach fünf Minuten zersetzt. Daher wurde eine Verdünnungsreihe präpariert, um eine Konzentration zu finden, welche die Schäume an- aber nicht auflöst. Die Template verblieben für 5, 10, 15 bzw. 20 Minuten in der jeweiligen Verdünnungsstufe. Es stellte sich heraus, dass eine Konzentration von 22 Ma.% diesen Zweck erfüllte. Im Anschluss wurden die PU-Template mit keramischem Schlicker [7–11] beschichtet [12], pyrolysiert und gesintert [13–15].

Zunächst soll die Behandlung der Polyurethantemplate mit verdünnter Salzsäure betrachtet werden. Um dies zu veranschaulichen, zeigen die folgenden lichtmikroskopischen Aufnahmen den unbehandelten im Vergleich mit den in verdünnter Salzsäure behandelten Polyurethanschäumen.

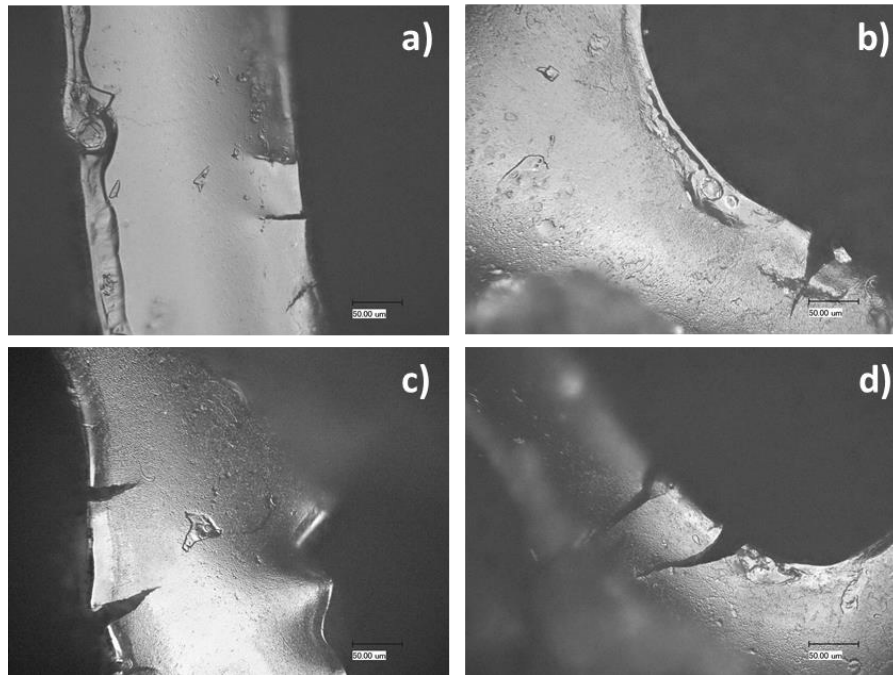


Abbildung 3 (a) unbehandelter PU-Schaumsteg, PU-Schaumsteg nach (b) 10 Minuten im Säurebad, (c) 12 Minuten im Säurebad, (d) 15 Minuten im Säurebad. Es wurde Salzsäure mit 33 Ma.% verwendet.

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, besitzt der Schaum im Ausgangszustand bereits Risse, die sich an der einen Stegseite befinden. Auf der anderen Seite des Steges erkennt man eine Rauigkeit, die sich über den gesamten Steg erstreckt. Dies wurde an mehreren Stellen der Schaumtemplete beobachtet. Die Oberfläche wirkt dadurch nicht glatt sondern rau.

Je länger sich die PU-Schäume in der verdünnten Salzsäure befanden, desto länger und breiter werden diese Risse. Ursächlich für diese Risse ist vermutlich die hohe Spannung, die an den Stegen durch die rundliche Porenform, die sie bilden, herrscht.

Das grundsätzliche, scharfkantige Profil der Stege bleibt hingegen unverändert. Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Analyse konnten mittels Mikrocomputertomographie bestätigt werden.

Für die über den Replika-Prozess gefertigten Aluminiumoxidschäume konnte kein Einfluss einer vorhergehenden Behandlung des Templats mit verdünnter Salzsäure gefunden werden und die Stegform der hergestellten zellularen Keramiken stimmt erwartungsgemäß mit der aus unbehandelten PU-Templaten hergestellten überein.

Die gewünschten Ergebnisse wurden nicht erzielt, da die Stege ihre ursprüngliche Form behalten haben und keine Abrundung des scharfkantigen Profils stattfand. Aus diesem Grund muss festgestellt werden, dass die Behandlung des PU-Templates mit verdünnter Salzsäure keine Vorteile für die Beschichtung der PU-Templete hat und folglich keine Vorteile für die keramische Stegstruktur mit sich bringt.

#### *Beschichtung des PU-Templates mit PU Harz und Härter*

Neben der chemischen Oberflächenbehandlung können die scharfkantigen Stege der Templete auch mit einem PU- System beschichtet werden. Die Kantenabrundung führt zu einer besser zu beschichtenden Form, indem Sinne die Winkel an den Kanten weniger spitz in Erscheinung treten und es zu einer geringeren Kantenflucht des Schlickers kommen sollte [16].

Es wurde ein PU-Harz-Härter-System (PU-Gießharzsystem Elastic PU 3090A/PUH 3090 B, bacuplast Faserverbundtechnik GmbH) verwendet, welches eine Topfzeit von 20 Minuten besitzt. Im Versuch wurden 14 g Harz und 12 g Härter in einem Plastikbecher miteinander vermischt. Die angegebene Menge reichte aus, um 20 bis 25 PU-Templete (á 1,5 cm<sup>3</sup>) zu



beschichten. Die Schaumtemplete wurden nacheinander in die Flüssigkeit getaucht, ausgepresst und die Schaumfenster mittels eines Luftstroms geöffnet. Anschließend wurde zusätzlich überschüssiges PU-Harz durch Zentrifugieren entfernt. Nach der Trocknung unter Umgebungsbedingungen für 24 h wurden die Template mit einem Aluminiumoxid-Schlicker (78.3 Gew.% Feststoffgehalt) beschichtet (siehe Kap. 2.1).

Es ist festzustellen, dass die Beschichtung mit fortschreitender Vernetzungszeit des PU-Systems immer besser funktionierte (nach 5 bis 12 Minuten nach Vermischen der PU-Komponenten), bis das Harz-Härter-System zu fest wurde und die Beschichtung aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr möglich war. Erste rasterelektronenmikroskopische Analysen zeigen die erwünschte Abrundung der Stegquerschnitte (Abbildung 4).

Bei der Nutzung der PU-beschichteten PU-Schäume als Template ließ sich der oben beschriebene, keramische Schlicker nicht homogen auf den Schaum aufbringen und die Viskosität des Schlickers musste verringert werden, damit dieser auch in das Innere des Templates vordringen konnte. Die inhomogene Beschichtung der Template mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker hatte das Kollabieren einzelner Proben während des Sinterprozesses zur Folge.

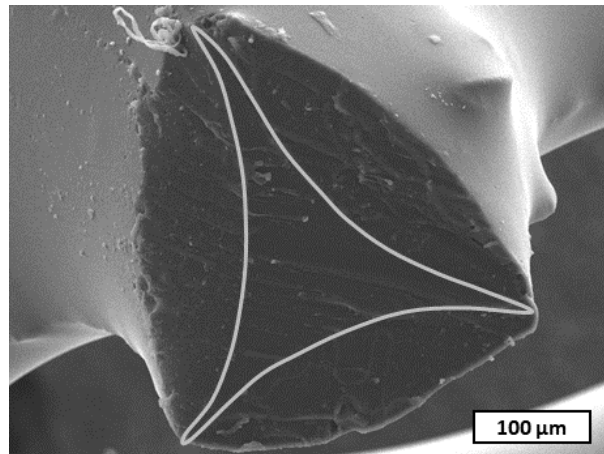


Abbildung 4 REM-Aufnahme eines polyurethanbeschichteten PU-Schaumstegs; die Kontur zeigt den ursprünglichen Stegquerschnitt

Die Beschichtung der PU-Template mit dem flüssigen Harz-Härter-System ist ein ausbaufähiger Ansatz, allerdings muss hier die Prozessroute an mehreren Stellen optimiert werden – angefangen bei der Beschichtung des PU-Templates mit dem flüssigen PU-Harz bis hin zur Viskositätsanpassung des keramischen Schlickers, um auch hier eine homogene Beschichtung des Templates zu erreichen.

### 3. Funktionalisierung keramischer Schäume

#### 3.1. Variation der Oberflächenenergie durch polymerabgeleitete Keramik-Beschichtungen

Obwohl die zellularen Keramiken zunehmend in die verschiedensten technischen Anwendungen eindringen, wurde die Nutzung der Oberflächeneigenschaften zellulärer Werkstoffe bislang wenig diskutiert. Der Begriff Oberflächeneigenschaften umfasst dabei viele Charakteristiken wie zum Beispiel Rauheit, Reflexionsvermögen, Härte, Reibung und Benetzbarkeit, worunter auch die Oberflächenenergie und die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften zählen. Die Benetzungseigenschaften spielen besonders dann eine große Rolle, wenn diese Oberflächen in Kontakt mit anderen fluiden Medien stehen [17,18].

Eine einfache Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften von keramischen Schäumen zu verändern, stellen Beschichtungen dar. Präkeramische Polymere sind hinsichtlich der Generierung von Funktionsschichten auf verschiedenen Materialien sehr gut geeignet, da sie

über einfache Beschichtungsverfahren wie das Dip- oder Spin-Coating bei Standardbedingungen aufgetragen werden können.

Präkeramische Polymere sind organisch-anorganische Hybridmaterialien, häufig auf Silicium-Basis. Sie bestehen aus einem anorganischen  $-\text{[Si-X]}_n-$  Grundgerüst, an das verschiedene organische, funktionelle Gruppen wie  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  gebunden sind. Im Grundgerüst kann X unterschiedliche Elemente wie O, N, B, C repräsentieren. Durch eine gezielte Temperaturbehandlung lassen sie sich nach der Formgebung über die Schritte Vernetzung und Pyrolyse in polymerabgeleitete Keramiken überführen. Im Falle der Polysiloxane ( $\text{X}=\text{O}$ ) wird nach der Pyrolyse in Inertgas bis ca.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  eine amorphe SiOC-Keramik erhalten [19].

Diese Polymer-zu-Keramik-Umwandlung kann gezielt dazu eingesetzt werden, die Oberflächeneigenschaften der präkeramischen Beschichtungen von hydrophob in ihrer polymeren Form (aufgrund der gebundenen organischen Gruppen) zu hydrophil in ihrer finalen, keramischen Form zu variieren. Der Grad der Hydrophobizität kann so in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur in weiten Grenzen eingestellt werden [20–23]. Abbildung 5 zeigt zur Verdeutlichung der Hydrophobizität den Kontaktwinkel von Wasser auf einer präkeramischen Beschichtung aus einem Polymethylsilsesquioxan und einem Polyethylphenylvinylhydrogensiloxan mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln als Füllstoff auf planaren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten in Abhängigkeit der Temperatur der Pyrolyse unter Argon. Der sinkende Kontaktwinkel von Wasser ist auf die Abspaltung der unpolaren organischen Gruppen zurückzuführen, was an dem Rückgang der zu den C-H-Schwingungen gehörenden Peaks bei Wellenzahlen von um die  $3000\text{ cm}^{-1}$  in den in Abbildung 6 dargestellten Raman-Spektren der Beschichtung zu sehen ist. Bei höheren Pyrolysetemperaturen ist außerdem das Auftreten von freiem Kohlenstoff an den Peaks bei  $1300$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [24].

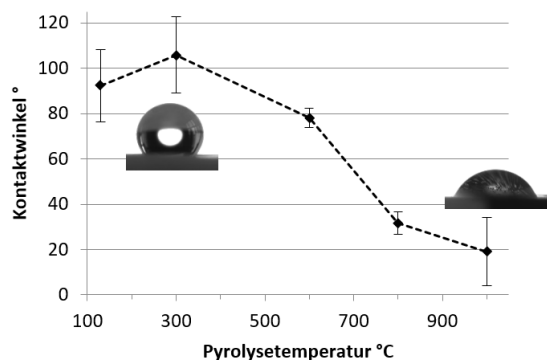


Abbildung 5 Kontaktwinkel von Wasser auf mit präkeramischen Schlicker beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

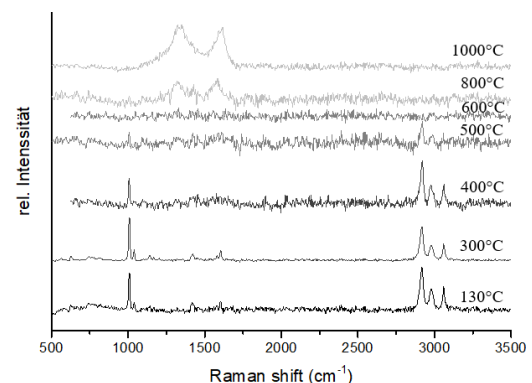


Abbildung 6 Ramanspektren der präkeramischen Beschichtungen nach Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen

Diese Beschichtung lässt sich auch auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Replika-Schäume über Dip-Coating mit anschließendem Ausschleudern aufbringen. Dadurch ist es möglich, keramische Schäume mit veränderlichen Benetzungseigenschaften und Oberflächenenergien herzustellen, indem genauso wie bei den planaren Keramiks substraten unterschiedliche Pyrolysetemperaturen für die präkeramisch-beschichteten Schäume eingestellt werden. Abbildung 7 zeigt das Fließschema zur Herstellung der Beschichtungen auf den Schäumen. Dabei können auch andere Keramiken als Trägerschäume gewählt werden, wie zum Beispiel SiC-Schäume.

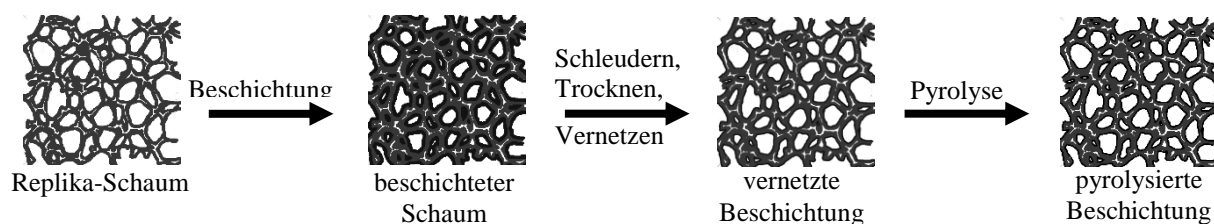


Abbildung 7 Schema zur Beschichtung von Replika-Schäumen mit präkeramischen Schlickern und anschließender Vernetzung und Pyrolyse.

Durch die Beschichtung der Replika-Schäume wird auch ein Teil der Hohlstege infiltriert, wodurch die scharfen Kanten und mögliche Risse innerhalb der Stege aufgefüllt werden. Dadurch wird die Druckfestigkeit der Schäume auf das 2,5-fache in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur der Beschichtung erhöht (siehe Abbildung 8).

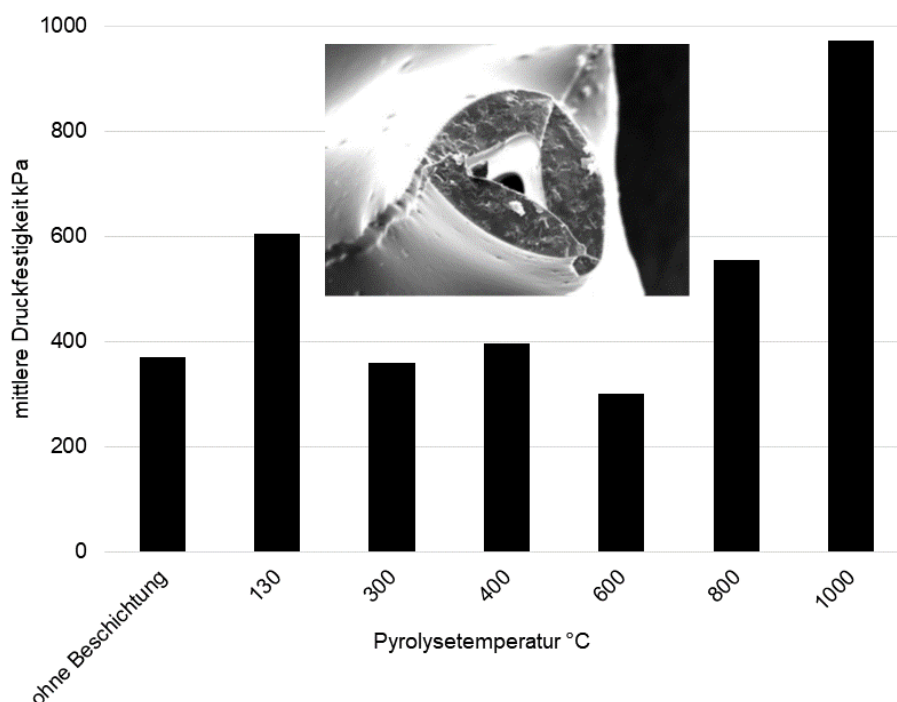


Abbildung 8 Druckfestigkeit von mit präkeramischem Schlicker beschichteten Schäumen nach Pyrolyse der Beschichtung bei verschiedenen Temperaturen und REM-Aufnahme eines beschichteten Schaums mit z. T. durch den Beschichtungsschlicker aufgefüllten Hohlstegen.

Durch diese vergleichsweise einfache Behandlungsweise zur Einstellung der Oberflächenenergien werden neue potentielle Anwendungen in der chemischen Verfahrenstechnik im Gebiet des Stoffaustausches ermöglicht. So wurden die funktionalisierten Schäume in einer mehrphasigen, homogen katalysierten Extraktionsreaktion zur Verbesserung der Phasendispergierung und somit Erhöhung der Stoffaustausch-Effizienz durch vergrößerte flüssig-flüssig Phasengrenzfläche erfolgreich getestet. Als Beispielreaktion wurde die zwei-phasige Reaktivextraktion von einem organischen Farbstoff mit Tri-n-Octylamin mit nachfolgend dargestelltem Reaktionsaufbau (siehe Abbildung 9) gewählt. Die Ergebnisse in Abbildung 10 zeigen, dass der Stoffaustausch durch den Einsatz von Schaum-Einbauten im Vergleich zu einer Vergleichsreaktion ohne den Einsatz von Schäumen erhöht werden kann.

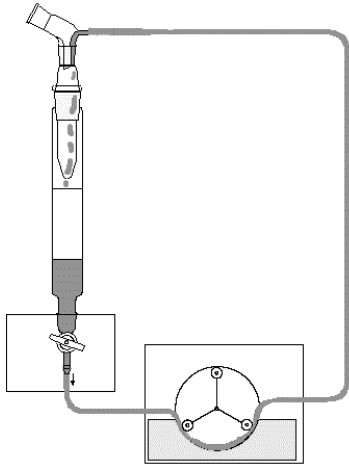


Abbildung 9 Aufbau des Versuchstands zur Reaktivextraktion der zwei-Phasen Reaktion.

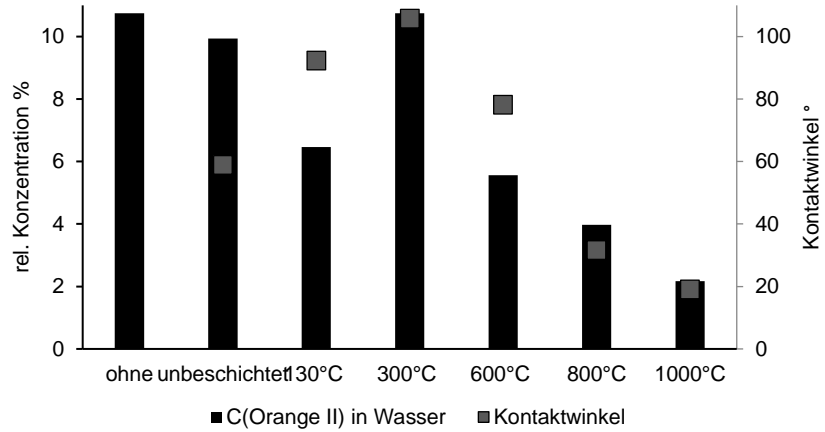


Abbildung 10 Kontaktwinkel von Wasser auf den entsprechenden planaren Keramikplatten und die Restkonzentration des Farbstoffes innerhalb der wässrigen Phase im Verhältnis zur Anfangskonzentration nach 15 min Reaktion in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur der beschichteten Schäume.

Der Stoffaustausch wurde anhand der Restkonzentration des Farbstoffes innerhalb der wässrigen Phase bestimmt. Außerdem zeigt sich eine deutlich Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Oberflächenenergie: je besser die Schäume von der wässrigen Phase benetzt werden, desto besser ist der Stoffaustausch, was wahrscheinlich durch die große Oberfläche der Schäume und dessen guter Benetzung durch die wässrigen Phasen bei hohen Oberflächenenergien / hohen Pyrolysetemperaturen der Schäume zu begründen ist.

### 3.2. Aufkristallisation mikroporöser Adsorbentien

Eine weitere Methode der Funktionalisierung zellulärer Keramiken ist die Aufkristallisation von Aktivschichten, beispielsweise von mikroporösen Adsorbentien wie beispielsweise Zeolithen oder metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs). Entsprechende Materialien eignen sich für die Wärmespeicherung (Zeolithe) oder Wärmepumpen (MOFs), siehe dieser Berichtsband: [25]. Man unterscheidet hierbei zwischen reaktiven und passiven Trägermaterialien; erstere stellen beispielsweise durch Auflösung eine der zur Kristallisation des Aktivmaterials nötige Komponente bereit, während im Falle der passiven Träger der Schaum an der Bildung des mikroporösen Materials unbeteiligt bleibt.

Die Oberfläche des keramischen Trägers kann dabei z. B. durch Ätzen aufgeraut werden, was die mechanische Verankerung entsprechend aufgebrachtter Schichten verbessert [26]. Alternativ kann die Trägeroberfläche durch Silanisierung chemisch modifiziert werden und damit die Oberflächenpolarität vor der Direktkristallisation eingestellt werden (Abbildung 11).

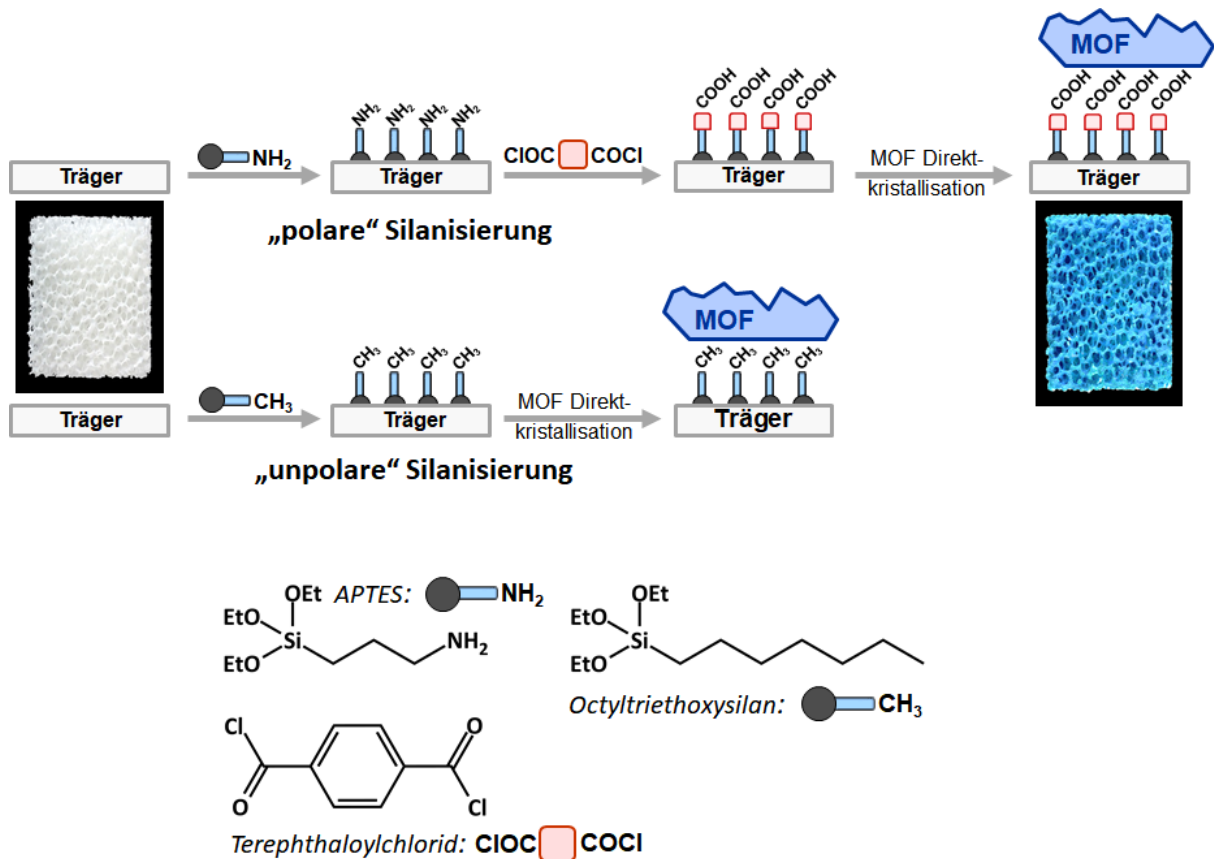


Abbildung 11 Chemische Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Schäumen durch Silanisierung; in Abhängigkeit vom Substituenten am verwendeten Silan lässt sich die Oberflächenpolarität und damit die Affinität zu aufzukristallisierenden MOFs gezielt steuern. Links: Unbehandelter Aluminiumoxid-Schaum mit 30 ppi, rechts: HKUST-1@Alumina Komposit.

In Abhängigkeit von der aufzubringenden (MOF)-Spezies wirkt sich dies direkt auf den Bedeckungsgrad aus [27]. Bislang war die Menge an abgedecktem MOF allerdings für eine realistische Anwendung in adsorptionsgetriebenen Kältemaschinen zu gering. Aktuelle Arbeiten zielen daher auf die Erhöhung der MOF-Beladung pro Volumeninkrement des Kompositmaterials ab, da diese direkt die maximale Kühlleistung bestimmt.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Zellulare Keramiken sind auf vielseitige Art und Weise herstellbar, wobei das Replika-Verfahren als am weitesten verbreitete Technik insbesondere im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Keramikschaume Optimierungspotential aufweist. In der vorliegenden Arbeit konnten erste Ansätze zur Erzeugung einer homogenen Stegdicke durch Abrunden des scharfkantigen, trigonalen Querschnitts der Stege im PU-Templatschaum erzielt werden. Insbesondere das Auftragen einer zusätzlichen Polymerschicht auf die Stege des Templatmaterials hat sich als vorteilhaft im Hinblick auf einen runden Stegquerschnitt erwiesen. Allerdings sind Anpassungen des keramischen Beschichtungssystems zur Schaumherstellung nötig.

Des Weiteren wurden zwei Funktionalisierungsstrategien für zellulare Keramiken aufgezeigt: Zum einen die gezielte Steuerung der Oberflächenpolarität durch Aufbringen präkeramischer Polymere; die Variation ist hier über die Pyrolysetemperatur zwischen hydrophob und hydrophil möglich. Zum anderen wurde die Aufkristallisation von mikroporösen Adsorbentien gezeigt, welche sich für Wärmespeicher- und -transformationsprozesse einsetzen lassen.

## 5. Danksagung

Unser Dank gilt dem BMBF für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Nachwuchsgruppe NEOTHERM (A. Lieb, FKZ 03SF0450) sowie dem LSA/ESF im Rahmen der Graduiertenschule MEMORIAL.

## 6. Literatur

- [1] K. Schwartzwalder, H. Somers, A. V. Somers, US 3,090,094 **1961**.
- [2] U. Betke, S. Dalicho, S. Rannabauer, A. Lieb, F. Scheffler, M. Scheffler, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 201700138.
- [3] S. Rannabauer, G.-M. Söffker, M. Scheunemann, U. Betke, M. Scheffler, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 201700211.
- [4] D. D. Brown, D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 1467.
- [5] I.-K. Jun, Y.-H. Koh, J.-H. Song, S.-H. Lee, H.-E. Kim, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2507.
- [6] CKD Dichtungstechnik, *Elsatomere Medienbeständigkeit* **2008**, [www.ckd-dichtungstechnik.de](http://www.ckd-dichtungstechnik.de).
- [7] U. F. Vogt, M. Gorbar, P. Dimopoulos-Eggenschwiler, A. Broenstrup, G. Wagner, P. Colombo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 3005.
- [8] J. Luyten, S. Mullens, J. Coymans, A. M. de Wilde, I. Thijs, R. Kemps, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 829.
- [9] C. Voigt, E. Jäckel, C. G. Aneziris, J. Hubáľková, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 2415.
- [10] D. Wang, N. F. Ismail, N. A. Badarulzaman, *AMR* **2012**, *488-489*, 335.
- [11] Sebastian Dalicho, *Herstellung und Optimierung von feinporigen, offenzelligen Keramiken für die MOF-Beschichtung in einem Durchflussreaktor*, Magdeburg **2015**.
- [12] X. Pu, X. Liu, F. Qiu, L. Huang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 1392.
- [13] M. Dadkhah, A. Saboori, M. Jafari, *J. Mater.* **2014**, *2014*, 1.
- [14] H. X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 887.
- [15] H. X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, J.J.C. Busfield, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 807.
- [16] P. Mischke, *Filmbildung in modernen Lacksystemen*, Vincentz, Hannover **2007**.
- [17] M. Kalin, M. Polajnar, *Tribol. Int.* **2013**, *66*, 225.
- [18] G. Barroso, T. Kraus, U. Degenhardt, M. Scheffler, G. Motz, *Adv. Eng. Mater.* **2016**, *18*, 746.
- [19] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *73*, 1805–1837.
- [20] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
- [21] H. Liu, J. Xu, Y. Li, B. Li, J. Ma, X. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1603.
- [22] T. Prenzel, M. Wilhelm, K. Rezwani, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 160.
- [23] J. Yang, J. Chen, J. Song, *Vibr. Spectr.* **2009**, *50*, 178.
- [24] K. Schelm, M. Schwidder, J. Samuel, F. Scheffler, M. Scheffler, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *27*, 1700418.
- [25] U. Betke, A. Lieb, S. Rannabauer, F. Scheffler, M. Scheffler, *Ein nachhaltiger Baustein im Fundament unseres Energiehaus(halt)es: Wärmespeicherung und Wärmetransformation*, in *Beitragsband zum Sommerkurs* **2017**, S. 31-38
- [26] U. Betke, S. Proemmel, J. G. Eggebrecht, S. Rannabauer, A. Lieb, M. Scheffler, F. Scheffler, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88*, 264.
- [27] U. Betke, S. Proemmel, S. Rannabauer, A. Lieb, M. Scheffler, F. Scheffler, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2017**, *239*, 209.



**ISBN 978-3-944722-58-0**  
**DOI 10.24352/UB.OVGU-2017-75**