

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

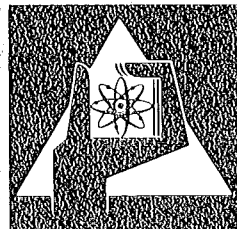
Oktober 1976

KFK 2273

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Untersuchungen von Oberflächen Na-korrodiertes
Materialien mit Hilfe der Auger-
Elektronenspektroskopie und der
Sekundärionenmassenspektrometrie**

H. Schneider, E. Nold



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2273

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen von Oberflächen Na-korrodiertes Materialien mit
Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie und der Sekundärionen-
massenspektrometrie

H.Schneider, E.Nold

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wird die Anwendung der AES-Profilanalyse auf die Untersuchung der Zusammensetzung von Oberflächenschichten Na-korrodiertes Materialien und die der Sekundärionen-Massenspektrometrie auf die Identifizierung der in diesen Schichten auftretenden Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen beschrieben. Probenvorbereitung, Meßbedingungen und Arbeitsweise werden mitgeteilt.

Die Quantifizierung der AES-Profilanalyse erfolgt mit Hilfe von Vergleichsproben bekannter Zusammensetzung und wurde durch Vergleich mit Ergebnissen der spektralanalytischen Profilanalyse unter Verwendung einer Glimmentladungslampe überprüft.

Ergebnisse von AES-Profilanalysen verschiedener verschleißfester Materialien, wie Nimonic 90, Inconel 718 und Stellite 6 und von austenitischen Stahlproben aus unterschiedlichen Kreislaufpositionen nach Langzeiteinsatz in Natrium werden mitgeteilt. Sekundärionen-Massenspektren verschiedener Na-exponierter Proben werden gezeigt.

Investigations of surfaces of sodium corroded materials using Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry

Abstract

The application of AES-profiling analysis on the investigation of surface layer composition of Na-corroded materials and the use of SIMS on the identification of compounds of metallic elements with non-metals in these layers are described.

The quantification of AES-profiling analysis was made using samples of known composition and was proved by comparison with results of glow discharge optical spectroscopy profiling analysis. Results of AES-profiling analyses of different wear resistant materials as Nimonic 90, Inconel 718, and Stellite 6, and of austenitic steel samples from different loop positions after long time exposition to sodium are reported. Secondary ion mass spectra of different Na-exposed samples are shown.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Auger-Elektronenspektroskopie-Profilanalyse	2
2.1 Grundlage des Verfahrens	2
2.2 Eigene Versuche	3
2.2.1 Verwendete Apparatur	3
2.2.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen	3
2.2.3 Überprüfung der maximalen Abtragsrate	5
2.2.4 Eichung des Verfahrens	6
2.2.5 Analysenvergleich: AES-Profilanalyse - GDOS	9
2.2.6 Untersuchung der Oberflächenschichten Na-korrodiierter Materialien	10
2.2.6.1 Probenvorbereitung und Meßbedingungen	10
2.2.6.2 Ergebnisse	10
3. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	15
3.1 Grundlage des Verfahrens	15
3.2 Eigene Versuche	15
3.2.1 Verwendete Apparatur	15
3.2.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen	15
3.2.3 Untersuchung einer Cr ₂ O ₃ -Probe bei unterschiedlicher Ionenbeschleunigungsspannung	16
3.2.4 Aufnahme der Massenspektren der Oberflächenschichten verschiedener Na-exponierter Materialien	16
4. Diskussion der Ergebnisse	18
Literatur	19
Abbildungen und Diagramme	20 - 32

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen tribologischer Eigenschaften von Werkstoffen, die als Pflasterwerkstoffe auf den Außenseiten von Brenn- bzw. Brutelementkästen im SNR 300 verwendet werden sollen, zeigte es sich, daß nach unterschiedlicher Probenbehandlung unterschiedliche Meßwerte erhalten wurden. So wurde z.B. ein unterschiedliches Verschleißverhalten unter Natrium am Werkstoff 1.4301 beobachtet, je nachdem ob das zu untersuchende Probestück vor dem Verschleißversuch 24 h lang in Natrium von 550°C oder in Natrium, dem Zirkonmetall als Sauerstoffgetter zugefügt worden war, bei 700°C gespült worden war /1/. Ähnliches wurde bei der Messung von Reibungskoeffizienten beobachtet /2/. Aus diesen Gründen ergab sich die Frage nach den Veränderungen der Oberflächenschichten solcher als Pflasterwerkstoffe vorgesehenen Materialien nach unterschiedlicher Vorbehandlung. Insbesondere sollten auch die nach Langzeiteinsatz in Natrium infolge von Korrosion und Massetransport erfolgten Veränderungen festgestellt werden. Dabei ist nicht nur die Veränderung der Zusammensetzung der Oberflächenschicht von Interesse, sondern auch die Art der jeweils auf der Oberfläche auftretenden Verbindungen. Solche Ergebnisse sollten zu den jeweils gemessenen tribologischen Daten in Beziehung gesetzt werden und könnten einen wesentlichen Beitrag zur Auswahl bzw. Entwicklung günstiger Pflasterwerkstoffmaterialien leisten.

Auch im Hinblick auf Massetransportuntersuchungen an Na-korrodierten Hüll- und Strukturmaterialien ist die Kenntnis der Zusammensetzung und die Art der vorliegenden Verbindungen in der äußersten µm-Schicht von Interesse. Für die Untersuchung der Zusammensetzung der Diffusionszonen Na-korrodierteter Hüllwerkstoffe wenden wir ein spektralanalytisches Verfahren unter Verwendung einer Glimmentladungslampe an /3/. Mit diesem Verfahren ist jedoch die Untersuchung der obersten 0,5-1 µm Schicht nicht möglich und daher sind auch Massetransportablagerungen auf der Oberfläche nicht bestimmbar. Die bisher durchgeführten Untersuchungen der Oberflächenveränderungen infolge Na-Korrosion und Massetransport mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit energiedisperssem Röntgenspektrometer /4/ ermöglichen ausgezeichnete Aussagen über Änderungen der Topographie der Oberflächen. Auch erlauben sie Abschätzungen der Konzentrationsänderungen der röntgenfluoreszenzspektrometrisch gut bestimmbar Elemente. Abschätzungen und Aussagen über das Vorhandensein der das tribologische

Verhalten wesentlich beeinflussenden Verbindungen der Legierungsbestandteile mit Sauerstoff oder Kohlenstoff können jedoch nicht gemacht werden. Auch sind mit dieser Methode Profilanalysen nicht möglich und somit ist z.B. auch eine von metallischen Ablagerungen überdeckte Oxidschicht nicht nachweisbar.

Wir haben daher für die Bestimmung der Zusammensetzung der Oberflächenschicht die von Palmberg /5/ beschriebene Methode der Auger-Elektronenspektroskopie-Profilanalyse gewählt. Mit dieser Methode ist die Bestimmung der Elemente mit niedriger Kernladungszahl und somit auch die von Sauerstoff und Kohlenstoff günstig, es sind alle Elemente außer Wasserstoff bestimmbar und die Möglichkeit der Profilanalyse ist gegeben.

Die Auger-Elektronenspektroskopie wurde bereits vielfach zur Untersuchung von Oxidationsvorgängen z.B. an Stählen /6,7,8,9/ angewendet. Auch Na-exponierte Materialien wurden mit dieser Methode analysiert /10/. Um Aussagen machen zu können, welche der vorliegenden metallischen Elemente z.B. an Sauerstoff oder Kohlenstoff gebunden sind, scheint uns die Sekundärionen-Massenspektrometrie /11/ am besten geeignet, die auch bereits für die Untersuchung von Stahloberflächen eingesetzt worden ist /12/.

Im folgenden werden diese beiden Methoden und die eingesetzten Apparaturen kurz beschrieben und die von uns angewandten Arbeitsbedingungen mitgeteilt. Anschließend wird über die ersten Ergebnisse von Untersuchungen Na-korrodierter austenitischer Stähle und Ni- und Co-Basislegierungen berichtet.

2. Auger Elektronenspektroskopie - Profilanalyse

2.1 Grundlage des Verfahrens

Die Grundlagen dieses Verfahrens können in der einschlägigen Fachliteratur z.B. /12/ nachgelesen werden, im folgenden soll vereinfacht das Prinzip geschildert werden.

Die Auger-Elektronenspektroskopie beruht im Prinzip darauf, daß beim Anregen einer Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl neben der dadurch entstehenden Röntgenfluoreszenzstrahlung auch eine Emission von Elektronen mit elementspezifischer Energie, den Auger-Elektronen er-

folgt. Die Austrittstiefe dieser Auger-Elektronen beträgt nur wenige Monolagen. Im UHV ist es möglich, diese Auger-Elektronen zu detektieren und sie mit Hilfe eines Spektrometers auf ihren unterschiedlichen Energieinhalt zu analysieren. Die Auswertung erfolgt über die graphische Aufzeichnung der differenzierten Energiekurve.

Bei der Profilanalyse wird mittels Argonionenbeschuß die Probenoberfläche laufend abgetragen und die jeweils vorliegende Oberfläche mit Hilfe des AES-Verfahrens analysiert.

2.2 Eigene Versuche

2.2.1 Verwendete Apparatur

Die Arbeiten wurden an einem Auger-Elektronenspektrometer der Fa. Physical Electronics durchgeführt, das mit einem zylindrischen Auger-Analysator arbeitet. Das Gerät ist zusätzlich mit einem Dünnschicht-Analysator ausgestattet. Dieser besteht aus einer Ar-Ionenkanone, die den kontinuierlichen Abtrag der Probenoberfläche in Meßposition gestattet und einem Multiplexer, der es ermöglicht, 6 verschiedene eV-Bereiche mit unterschiedlicher Empfindlichkeit zu registrieren.

Das AES-Gerät ist mit einer Spezial UHV-Anlage der Fa. Balzers gekoppelt, in der ein Endvakuum von 5×10^{-11} Torr erreicht werden kann. Der Probenteller mit 12 Meßpositionen sitzt auf einem Manipulator, der Bewegungen in den drei Achsen erlaubt. Die Proben sind in einem solchen Winkel auf dem Probenteller angebracht, daß die Probenoberfläche senkrecht von den Argonionen getroffen werden. Der Elektronenstrahl des Auger-Analysators trifft die Probenoberfläche in einem Winkel von ca. 45° . Diese Anordnung wurde gewählt, um bei rauen Oberflächen einen ungleichmäßigen Abtrag zu vermeiden.

2.2.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen

Die Proben wurden vor Einsatz in die UHV-Anlage in Aceton mit Ultraschall gereinigt und anschließend auf dem Probenteller des Manipulators in die UHV-Anlage eingebracht. Auch bei einem Vakuum von 10^{-10} Torr ist es erforderlich, die Restgase durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff und mit Hilfe der Ti-Sublimationspumpe möglichst zu entfernen, um eine zu schnelle

Wiederbelegung der Oberfläche mit Restgasmolekülen zu vermeiden. Bei Nichtentfernen der Restgase besteht außerdem die Gefahr, daß bei Abtrag durch Ar-Sputtern Restgasmoleküle in die Probenoberfläche hineingeschossen werden. Die Probe wird in Meßstellung gebracht und die richtige Position mit Hilfe des Manipulators und des elastischen Peaks der rückgestreuten Elektronen von 2000 eV Energie eingestellt. Nach Erhöhung der keV auf die bei der Messung angewandte Spannung wird durch Fokussierung des Elektronenstrahls auf maximale Intensitätsausbeute eingestellt. Es wurde normalerweise mit folgenden Anregebungsbedingungen gearbeitet:

Modulations Amplitude: 2 ev

Rate: 2 ev/sec

Multiplier Spannung: 1500 V

Zeit Konstante: 30 msec

Elektronenstrahl: 4 kV 40 μ A \emptyset 0,2 mm

Unter diesen Anregebungsbedingungen bildet der Elektronenstrahl beim Auftreffen im Winkel von 45° auf der Probenoberfläche eine Ellipse mit Achsen von 0,2 mm und 0,5 mm.

Bei Anwendung oben genannter Arbeitsbedingungen wird dann das Auger-Übersichtsspektrum, normalerweise bei einer Empfindlichkeit von 2 mV, geschrieben. Um eine Profilanalyse zu erhalten werden anschließend unter laufendem Abtrag der Probenoberfläche durch Argonionenbeschuß die interessierenden eV-Bereiche des Augerspektrums registriert. Dabei werden die zu bestimmenden Elemente auf die 6 verschiedenen Kanäle des Multiplexers verteilt und die Verstärkung der einzelnen Kanäle je nach Konzentration bzw. Intensität der entsprechenden Auger-Linie eingestellt. Vor Einschalten der Sputter-gun wird über ein Dosierventil Reinstargon bis zu einem Druck von 5×10^{-5} Torr in den Recipienten der UHV-Anlage eingelassen. Es kann je nach angewandter Sputterenergie verschieden stark abgetragen werden. Bei der höchstmöglichen Sputterenergie von 2 kV und 30 mA werden ca. 5-6 nm in 1 min abgetragen.

Abbildung 1 und 2 zeigen die Auger-Spektren eines 1.4988 Bleches der Oberfläche und in ca. 0,7 μ m Tiefe. Auffällig ist der große Sauerstoffpeak im Oberflächenspektrum. In 0,7 μ m Tiefe ist Sauerstoff kaum noch nachweisbar, dafür sind nun die Peaks von Nickel, Eisen und Chrom deutlich größer.

2.2.3 Überprüfung der maximalen Abtragsrate

In der Literatur /13/ sind für rostfreien Stahl, SiO₂ u.A. bei 2 keV und einer Ionenstromdichte von 150 µA/cm² Sputterraten von 7-13 nm/Min angegeben. Für die an unserem Gerät vorliegenden geometrischen Verhältnissen wird ein Richtwert von 5-6 nm/Min bei 2 keV und 30 mA angenommen. Um zu überprüfen, ob dieser Richtwert beim Abtrag der von uns untersuchten Materialien größenordnungsgemäß stimmt, wurde versucht aus dem durch Sputtern erfolgten Gewichtsverlust, unter Zugrundelegung des mittleren Durchmessers des gut sichtbaren Sputterflecks von ca. 3 mm Durchmesser und der Dichte des abgetragenen Materials, die Abtragstiefe zu berechnen. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt, abgesehen von der Wägenauigkeit so geringer Gewichtsunterschieden trotz Einsatz einer Mikrowaage, bei der Unsicherheit der Wahl des richtigen mittleren Durchmessers. Der Sputterfleck ist nicht von steilen Flanken begrenzt, er hat wohl eher die Form eines nach unten gerichteten Kegelstumpfes.

In nachfolgender Tabelle 1 sind nun einige so berechnete Abtragstiefen mit dem Richtwert 1 µm/3 h verglichen:

Tabelle 1: Abtragstiefen

Material	nach Richtwert berechnet	über Wägung und Messung bestimmt
Nimonic 90 korr.	7,05 µm	6,7 µm
Nimonic 90 Ausgangsmat.	1,07 µm	1,05 µm
1.4970 korr.	8,3 µm	8,0 µm
1.4988 "	4,45 µm	4,2 µm
Stellite 6 korr.	2,2 µm	2,2 µm
1.4301 elektropol.	2,2 µm	2,2 µm
1.4919 korr.	2,0 µm	1,7 µm

Da diese relativ gute Übereinstimmung noch kein Beweis für die Richtigkeit sein muß, haben wir definiert dicke Schichten von Al bzw. Ti auf Glas⁺⁾ abgesputtert und die bis zum Erreichen der Glasmatrix erforderlichen Zeiten bestimmt. Es zeigte sich, daß wir beim Abtrag von Al unseren Richtwert bestätigen konnten, für Ti war der Abtrag jedoch nur

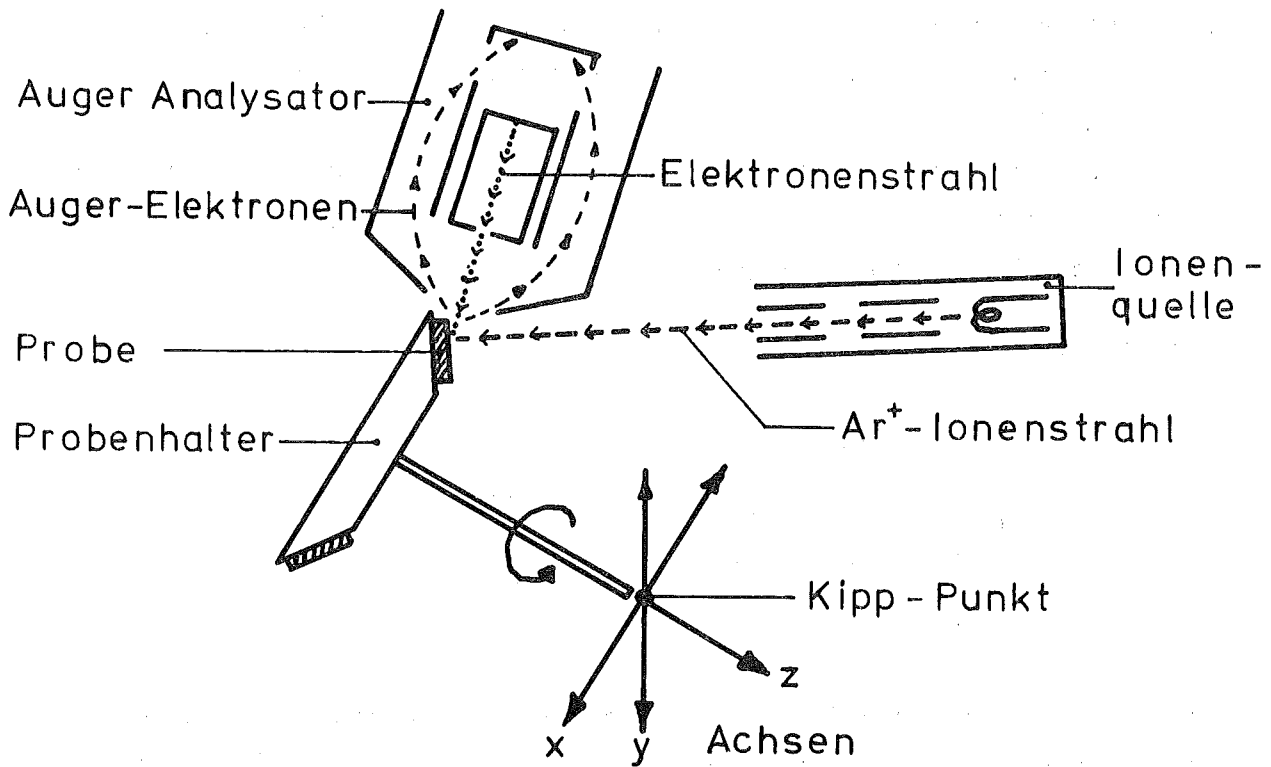
⁺⁾ Für die Überlassung dieser Proben sei Herrn Dr. Gassmann von der Fa. Balzers an dieser Stelle herzlichst gedankt.

halb so groß. Dies entspricht den Angaben in der Literatur, die besagen, daß die Sputterausbeuten für Al ähnlich sind wie für rostfreien Stahl, für Ti jedoch nur halb so groß.

2.2.4 Eichung des Verfahrens

Die Eichung des Verfahrens, d.h. die Quantifizierung der für die verschiedenen Elemente gefundenen Auger-Peakhöhen, wurde ähnlich wie die Eichung der spektralanalytischen Profilanalyse /3/ durchgeführt. Es wurden verschiedene Stahlsorten und Legierungen mit bekannter Zusammensetzung als Eichproben verwendet. Diese wurden nach unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlung unter laufenden Ar-Beschuß unter den umseitig angeführten Meßbedingungen und unter Einsatz des Multiplexers während des Abtrags analysiert. Es wurde solange mittels Argon-Ionen abgetragen, bis sich die Peakhöhe der für die verschiedenen Elemente gemessenen Auger-Intensitäten nicht mehr veränderte und man sicher war, Matrix-Zusammensetzung erreicht zu haben. Um bei Eichproben möglichst bald Matrixzusammensetzung zu erreichen, wurden drei Vorbehandlungsarten durchgeführt: a) Abdrehen der Probe, b) Schmirgeln der Probe und c) Kathodischer Abtrag mit Hilfe der Glimmentladungslampe. Es zeigte sich, daß nach Abtrag mit der Glimmentladungslampe am schnellsten Matrixwerte erreicht werden konnten. Ferner stellte sich heraus, daß bei geschmirgelten Oberflächen in das Material eingetriebene Oxide bis in μm -Tiefen nachgewiesen werden konnten.

Die nach Erreichen der Matrix unter bestimmten Arbeitsbedingungen erhaltenen Höhen der Auger-Peaks der einzelnen Elemente wurden zu den bei der unbekanntten Probe gemessenen Höhen der Auger-Peaks in Beziehung gesetzt und so eine Quantifizierung durchgeführt /13/. Dabei ist es erforderlich, daß Probe und Vergleichsprobe bei der Messung die möglichst identische geometrische Position einnehmen, da nur dann reproduzierbare und vergleichbare Intensitäten gemessen werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß beim Probenwechsel (zu messende Probe und Vergleichsprobe) der Manipulator keine Veränderung in der x- und y-Achse erfährt, (siehe Skizze) so daß Abstand und Winkel zum Auger-Analysator gleich bleiben. Bei der Justierung mit Hilfe des Peaks der elastisch gestreuten Elektronen von 2000 eV Energie wird eine eventuelle eV-Verschiebung infolge unterschiedlicher Probendicke über die z-Achse korrigiert.



Skizze

Bei Beachtung dieser Bedingungen wurden für die verschiedenen Elemente in verschiedenen Legierungen oder Verbindungen gleiche bzw. ähnliche Intensitätsfaktoren bestimmt, was von der Theorie her auch nicht überrascht. In folgender Tabelle sind die für verschiedene Elemente bestimmten Intensitätsfaktoren zusammengestellt.

Tabelle 2: Intensitätsfaktoren zur quantitativen Auger-Elektronen-Analyse

eV	Element	1.4970	1.4301	1.4919	Stellit	NiO	TiO
169	W				0.15		
186	Mo	0.054					
272	C	0.01	0.01		0.01		
418	Ti	0.04					0.06
510	O					0.025	0.02
529	Cr	0.054	0.055	0.055	0.052		
703	Fe	0.114	0.115	0.115			
775	Co				0.09		
848	Ni	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	

Da bei den zu untersuchenden Proben Oberflächenschichten von mehreren μm 's untersucht werden sollten, war es interessant zu überprüfen, ob sich ein Einfluß der durch das Sputtern veränderten Geometrie auf die gemessene Intensität bemerkbar macht. Es wurde das Material 1.4301 nach Erreichen der Matrix bis in 2 μm Tiefe abgetragen und dabei laufend die Intensität der Auger-Linien bestimmt. Es könnte in diesem Bereich keine wesentliche Veränderung festgestellt werden.

Tabelle 3:

Tiefe μm	C mm	Cr mm	Fe mm	Ni mm
0,1	10	365	720	84
0,5	8	360	720	84
1,0	8	355	725	84
1,5	8	360	725	84
2,0	8	360	725	85

In der Literatur waren Hinweise auf Intensitätsänderungen infolge Argon-Sputterns zu finden /14/. Bei den von uns untersuchten Legierungen konnten wir einen solchen Einfluß auf unsere Ergebnisse in den Tiefenbereichen, ab denen wir eine quantitative Abschätzung durchführen (ab 20 nm Tiefe) nicht feststellen: So fanden wir z.B. bei der Profilanalyse einer mechanisch polierten Stellite-6H-Probe bereits ab einer Tiefe von ca. 10 nm Matrixwerte wie Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4: Stellite 6H mechanisch poliert

Tiefe nm	Ausgangsmaterial							
	% W	% Mo	% C	% O	% Cr	% Fe	% Co	% Ni
0	0,3	0,25	0,6	22,0	24	5,3	29	9,2
1	0,3	0,25	1,0	3,5	21	10	60	6,1
2	1,3	0,25	1,0		22	10	60	3,7
5	2,5	0,3	0,8		24	8,8	58	3,1
10	3,6	0,3	0,8		24	8,6	58	2,9
20	3,8	0,3	0,8		24	8,8	57	2,9
30	4,0	0,3	0,8		24	8,8	57	2,9
40	3,9	0,3	0,8		24	8,8	57	2,9
50	3,9	0,3	0,8		25	8,6	57	2,9
75	3,9	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
100	4,0	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
200	3,9	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
300	4,0	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
400	3,9	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
500	3,9	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
600	4,1	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
700	3,9	0,3	0,8		24	8,6	58	2,9
800	4,0	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9
900	4,0	0,3	0,8		24	8,6	57	2,9

Eine eventuelle Verfälschung der Ergebnisse infolge Wiederbelegung der Oberfläche mit Restgasmolekülen nach Abschalten der Sputter-gun steht nicht zur Diskussion, da die mitgeteilten Ergebnisse stets unter laufendem Abtrag gemessen wurden. Nach Abschalten der Sputter-gun erfolgte zwar Wiederbelegungen mit Restgasmolekülen, welche durch Absputtern von einer Schicht von ca. 5 nm wieder sicher entfernt werden konnten.

2.2.5 Analysenvergleich: AES-Profilanalyse - GDOS

Zur Überprüfung der Richtigkeit der mit diesem für uns neuen Analyseverfahren bestimmten Ergebnissen wurde ein Analysenvergleich mit unserem spektralanalytischen Verfahren unter Verwendung einer Glimmentladungslampe (glow discharge optical spectroscopy = GDOS) zur Bestimmung der Zusammensetzung von Diffusionszonen, durchgeführt. Es wurde ein Wärmetauscherrohr nach Langzeiteinsatz in Natrium auf der Innen- und der Außenseite nach beiden Methoden analysiert und die in 2 μm Tiefe gefundenen Werte miteinander verglichen. Dieser Vergleich zeigt außerdem den unterschiedlichen Arbeitsbereich der beiden Methoden.

Abb.3 zeigt das Ergebnis der spektralanalytischen Untersuchung der Diffusionszonen der beiden Rohrseiten. Nach einem Steilabfall in den äußersten μm 's sind in ca. 10 μm Tiefe bereits Matrixwerte erreicht.

Abb.4 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der AES-Profilanalyse bis in 2 μm Tiefe. Bei der Analyse der Rohrinneinnenseite ergab sich eine Summe von ca. 95% und bei der Rohraußenseite eine solche von ca. 90%. In beiden Fällen müßte möglicherweise noch der Gehalt an Mangan zuaddiert werden, dessen Bestimmung in hochlegierten Stählen infolge Störung durch Fe, Cr bzw. Ni, erst ab einem Gehalt von 2% möglich ist. Am rechten Rand dieser Diagramme sind zum Vergleich die in 2 μm Tiefe spektralanalytisch gefundenen Werte eingetragen. Die Übereinstimmung besonders bei der Analyse der Rohrinneinnenseite ist recht gut, wobei ja noch in Betracht gezogen werden muß, daß nicht die identisch gleiche Stelle der Oberfläche untersucht wurde und eine absolut homogene Oberflächenzusammensetzung nicht vorliegen muß.

2.2.6 Untersuchung der Oberflächenschichten Na-korrodiertes Materialien

2.2.6.1 Probenvorbereitung und Meßbedingungen

Die dem Natrium entnommenen Proben waren mit Hilfe von Methanol und Wasser vom Natrium gereinigt und anschließend an Luft gelagert worden. Es entsprach daher die untersuchte Probenoberfläche nicht der im flüssigen Natrium vorliegenden Oberfläche. Auch aus diesem Grunde schien eine Quantifizierung der Meßwerte erst ab Tiefen > 20 nm angebracht, da man ab dieser Tiefe nicht nur sicher sein kann, von der Methode her vergleichbar messen zu können sondern auch, daß die ab dieser Tiefe festgestellten Veränderungen nicht durch die zwischenzeitliche Lagerung an Luft bewirkt wurden. Auch wurden stets an Luft gelagerte Ausgangsmaterialien mitgemessen. Die Probenvorbereitung vor der Messung und die Messung der Proben im UHV erfolgte wie unter 2.2.2 beschrieben:

Es wurde stets vor Beginn des Argonsputterns ein Übersichtsdiagramm geschrieben und anschließend unter laufendem Argonabtrag gemessen. Dabei wurde die Sputterenergie stufenweise allmählich bis zum höchstmöglichen Betrag von 2 kV und 30 mA erhöht. Auf diese Weise ist es möglich die Oberflächenschichten, die die größten Änderungen der Zusammensetzung aufweisen, in kleineren Schritten zu analysieren. Mit maximaler Abtragsrate wird erst nach ca. 0,1 µm Abtrag gearbeitet. Mit Hilfe des Multiplexers wurden 6 verschiedene eV-Bereiche in gleicher Art wie bei der Messung der Eichproben bei verschiedener Empfindlichkeit gemessen. Neben jeder Probe wurde eine Eich- bzw. Vergleichsprobe des gleichen Materials gemessen, um die bei der Auswertung angewandten Intensitätsfaktoren zu überprüfen. Bei neuem Probeneinbau können geringfügige Änderungen in den geometrischen Verhältnissen auftreten, die die Intensitätsfaktoren beeinflussen.

2.2.6.2 Ergebnisse

Unter den unter 2.2.6.1 angegebenen Bedingungen wurden nun zahlreiche Oberflächenschichten Na-korrodiertes Materialien auf ihre Zusammensetzung im Vergleich zur Oberflächenzusammensetzung der entsprechenden Ausgangsmaterialien analysiert. So wurden für das Gebiet der verschleißfesten Materialien die Werkstoffe Nimonic 90, Inconel 718 und Stellite 6 nach Einsatz in Natrium bei 600°C auf die durch Na-Korrosion und Masse-

transport verursachten Änderungen der Zusammensetzung der Oberflächenschichten untersucht /15/. Der Konzentrationsverlauf der Legierungselemente in den Oberflächenschichten der Ausgangsmaterialien und der korrodierten Proben ist in den Diagrammen Abb.5, 6 und 7 wiedergegeben. Bei allen drei Werkstoffen ist eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung durch Na-Korrosion und Massetransport in Richtung Fe-Basislegierungen erfolgt.

Im einzelnen zeigt sich folgendes Bild:

Nimonic 90

Abb.5 zeigt den Werkstoff Nimonic 90, und zwar das Ausgangsmaterial und eine Probe nach 7500 h Einsatz in Natrium von 600°C. Die Profilanalyse des Ausgangsmaterials zeigt ab ca. 0,2-0,4 µm Tiefe einen gleichmäßigen leicht ansteigenden Verlauf der verschiedenen Elementkonzentrationen. Eisen liegt ab ca. 0,5 µm um 0,5%, Sauerstoff ist ab ca. 0,5 µm Tiefe nicht mehr nachzuweisen, in 0,1 µm Tiefe liegt er bereits < 1%. In 1 µm Tiefe haben die Legierungselemente alle noch ansteigende Tendenz, die Matrixwerte sind noch nicht erreicht. Bei der korrodierten Probe zeigt sich ein vollkommen anderes Bild: Bis in ca. 0,4 µm Tiefe ist Eisen Hauptbestandteil. Der Fe-Gehalt nimmt dann in Richtung Matrix ab, zeigt jedoch in 1 µm Tiefe noch einen Wert von ca. 10%. Chrom, Nickel und Titan sind zur Oberfläche hin deutlich abgereichert. Kobalt scheint im Bereich von 0,2-0,7 µm leicht erhöht, doch sind bei diesem Element die geringsten Veränderungen zu beobachten. Sauerstoff ist auch in 1 µm Tiefe noch deutlich nachzuweisen; er beträgt in dieser Tiefe noch ca. 0,65%. Zur Oberfläche hin nimmt er stetig zu und liegt in 0,1 µm Tiefe etwas über 2%.

Inconel 718

Abb.6 gibt den Konzentrationsverlauf der Legierungselemente im äußersten µm des Ausgangsmaterials und der korrodierten Probe nach 7500 h Einsatz in Natrium von 600°C wieder. Auch bei diesem Material zeigt die Auger-Profilanalyse des Ausgangsmaterials ab ca. 0,2 µm Tiefe einen gleichmäßigen, leicht ansteigenden Verlauf der verschiedenen Elementkonzentrationen, wobei auch hier in 1 µm Tiefe die Matrixwerte noch nicht erreicht sind. Sauerstoff ist in diesem Material ab ca. 0,2 µm Tiefe nicht mehr nachzuweisen.

Bei der Auger-Profilanalyse der korrodierten Probe zeigt sich auch bei diesem Material eine starke Eisenanreicherung, die praktisch gegenläufig zur Nickelverarmung verläuft. Chrom und Niob ist zur Oberfläche hin abgereichert und steigt bis ca. 0,5 μm Tiefe etwas schneller an als von 0,5-1 μm Tiefe. Molybdän ist offensichtlich an der Oberfläche abgelagert, bis in ca. 0,2 μm Tiefe treten bei einem Matrixgehalt von ca. 3% Molybdängehalte von 7-8% auf. Von diesem Niveau erfolgt zu größerer Tiefe hin ein Abfall der Mo-Konzentration bis etwas unter den Matrixwert. Sauerstoff ist ab ca. 0,25 μm praktisch nicht mehr nachzuweisen.

Stellit 6 B

Abb.7 gibt den Konzentrationsverlauf des Werkstoffs Stellit 6 B aufgeschweißt auf 1.4541 in der Oberflächenschicht des Ausgangsmaterials bis in 2 μm Tiefe und die der 6000 h bei 600°C in Natrium eingesetzten Probe bis in 4,5 μm Tiefe wieder.

Wie die Profilanalyse zeigt, sind beim Ausgangsmaterial praktisch bereits in 0,02 μm Tiefe Matrixwerte erreicht. Bei der korrodierten Probe hat auch in diesem Fall eine deutliche Eisenanreicherung stattgefunden. Bei einem Matrixgehalt von < 2% liegt der Fe-Gehalt bis in ca. 2 μm Tiefe bei 20%. Kobalt liegt bis etwas über 1 μm Tiefe in ähnlicher Konzentration vor, sein Gehalt steigt anschließend relativ schnell an und hat in 3 μm Tiefe bereits 40% erreicht. Die übrigen Legierungselemente sind alle bis in Tiefen von 2-3 μm deutlich abgereichert. Chrom ist relativ am wenigsten abgereichert, es zeigt bis in ca. 2,5 μm Tiefe ein Niveau von 12-14%, wobei sich in ca. 1 μm Tiefe ein leichtes Maximum abzeichnet. Das Bemerkenswerteste im Vergleich zu der Zusammensetzung der Oberflächenschichten der Materialien Nimonic 90 und Inconel 718 nach Einsatz in Natrium ist das Vorliegen einer ca. 2 μm tiefen sauerstoffhaltigen Zone. Die Konzentration des Sauerstoffs verläuft bis in ca. 1,2 μm Tiefe parallel zu der des Chroms auf einem Niveau von 13-15% und fällt dann ab. In 3 μm Tiefe liegt der Gehalt an Sauerstoff um 2%.

Im Zusammenhang mit Fragestellungen des Massetransports in Natriumkreisläufen wurden die Oberflächenzusammensetzungen von Hüllwerkstoffen und Strukturmaterialien nach Einsatz in Natrium bei unterschiedlichen Temperaturen und aus verschiedenen Kreislaufpositionen untersucht. So z.B.

der Hüllwerkstoff 1.4970 und das Strukturmaterial 1.4919 und zwar jeweils das Ausgangsmaterial und verschiedene Proben nach Einsatz im Na-Hochtemperaturkreislauf /16/. Eine der untersuchten Proben stammte aus dem ML-1 der JEN /17/.

In folgender Tabelle sind Angaben über Material, Kreislauf, Einsatzzeit, Einsatz-Temperatur und Position der verschiedenen Proben gemacht.

Material	Kreislauf	Einsatzzeit	Na-Temperatur	Position
Rohr 1.4970	HT	10.000 h	600°C/873 K	upstream OA 161
Blech 1.4970	HT	10.120 h	600°C/873 K	downstream O1
" 1.4970	JEN ML 1	3.000 h	590°C/863 K	"
" 1.4919	HT	10.120 h	350°C/623 K	downstream

Rohr 1.4970 Ausgangsmaterial / Ch 8-29052

Wie das Diagramm der Elementkonzentration zeigt (Abb.8) sind bei den metallischen Elementen in ca. 0,1-0,2 µm Tiefe Matrixwerte erreicht. Sauerstoff ist in 20 nm Tiefe ca. 1% vorhanden und ab 1 µm Tiefe nicht mehr nachweisbar. Kohlenstoff liegt in 20 nm Tiefe bei 0,2% und erreicht in 1 µm Tiefe den Matrixwert. Summe 98%.

Rohr 1.4970 HT 10.000 h 600°C/ 873 K OA 161

Abb.9 gibt den Verlauf der Elementkonzentration bis zu einer Tiefe von 2 µm wieder. Bei dieser in ausgesprochen upstream Position eingesetzten Probe setzt sich der bei der spektralanalytischen Untersuchung der Diffusionszonen festgestellte Trend im äußersten µm fort /18/. Bei Molybdän zeigt sich im äußersten halben µm, einem Bereich, der spektralanalytisch nicht analysierbar ist, eine oberflächliche Anreicherung. Die Summe der bestimmten Gehalte liegt bei ca. 95%.

Blech 1.4970 HT 10.120 h 600°C/ 873 K O1

Der Konzentrationsverlauf der in der obersten Schicht dieser Probe bestimmten Elemente bis in 2 µm Tiefe ist in Abb.10 wiedergegeben. Neben der auch bei der in upstream-Position beobachteten Verarmung von Ni und Cr fällt bei dieser Probe auf, daß auch Eisen zur Oberfläche hin abnimmt.

Neu ist das Auftreten von Sauerstoff im Prozentbereich: 5% an der Oberfläche, in 2 μm Tiefe noch ca. 2,5%. Überraschend ist auch der hohe Prozentsatz an Ca, der offensichtlich aus dem Natrium stammt.

Blech 1.4970 ML 1 3000 h 590°C/863 K A 12

Abb.11 gibt den Konzentrationsverlauf der untersuchten Elemente in den obersten 4 μm einer Korrosionsprobe in einer ausgesprochenen downstream-Position eines anderen Kreislaufs wieder. Hier zeigt sich der Aufbau einer ca. 2 μm dicken Oberflächenschicht, deren Hauptbestandteile Chrom und Sauerstoff mit ca. 25% bis ca. 30% sind. Alle übrigen Legierungselemente sind in diesem Bereich sehr stark verarmt. In 4 μm Tiefe liegt der Sauerstoffgehalt unter 2%. Die Gehalte der Legierungselemente nähern sich in dieser Tiefe bereits ihren Matrixwerten. Die Summe der bestimmten Gehalte liegt in 0,1 μm Tiefe bei ca. 55%, in 4 μm Tiefe bei ca. 82%.

Blech 1.4919 Ausgangsmaterial

Die in den obersten 2 μm gefundenen Elementkonzentrationen sind in Abb.12 wiedergegeben. Die metallischen Elemente erreichen, abgesehen vom Chrom in 0,5 μm Tiefe Matrixwerte. Chrom ist leicht erniedrigt. Sauerstoff ist in 20 nm Tiefe an die 5% enthalten, in 2 μm Tiefe ist noch 0,5% nachzuweisen. Die Summe liegt bei 96%.

Blech 1.4919 HT 10.120 h 350°C/623 K Pr.4

Abb.13 gibt die Zusammensetzung der äußersten 2 μm Schicht wieder. Es zeigt sich, daß sich eindeutig eine dünne oberflächliche Oxidschicht aufgebaut hat, in der eine Mangananreicherung bis ca. 7% nachgewiesen werden konnte. Ni, Mo und auch Cr sind zur Oberfläche hin abgereichert, obwohl bei Chrom nach einem Minimum von ca. 12% bei ca. 0,5 μm zur Oberfläche hin ein Konzentrationsanstieg zu beobachten ist. Bis in eine Tiefe von ca. 1,5 μm ist Nb deutlich nachweisbar, das in dieser Stahlsorte ansonsten nicht enthalten ist. Die Summe der bestimmten Gehalte liegt in 0,5 μm Tiefe bei ca. 75%.

3. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

3.1 Grundlage des Verfahrens

Auch hier können die Grundlagen des Verfahrens in der einschlägigen Literatur nachgelesen werden, z.B. /12/. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß mit Hilfe von Argonionen Bruchstücke aus der Probenoberfläche herausgeschlagen und die dann in ionisierter Form vorliegenden Teilchen massenspektrometrisch bestimmt werden. Die positiven und negativen Massenspektren werden registriert.

3.2 Eigene Versuche

3.2.1 Verwendete Apparatur

Es wurde eine SIMS-Anlage der Fa. Balzers verwendet, die mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 ausgestattet ist, das bei niedrigem Untergrund eine empfindliche und gleichmäßige Registrierung der Massen bis zu einer Massenzahl 500 ermöglicht. Die Messungen erfolgten in der gleichen UHV-Anlage wie die AES-Untersuchungen.

3.2.2 Probenvorbereitung und Meßbedingungen

Die Vorbereitung der Proben vor der Messung war die gleiche wie für die AES-Analyse beschrieben. Im Gegensatz zur Anordnung der Proben bei AES-Untersuchungen müssen die Proben für SIMS-Untersuchungen parallel zur Manipulatorachse am Probenteller angebracht werden. Dies geschieht mit Hilfe von gebogenen Halterungen aus Al- oder Ta-Blech. Besonders bei den SIMS-Messungen ist es erforderlich zur Entfernung der Restgase mit fl. Stickstoff zu kühlen und mit der Titan-Sublimationspumpe zu gettern. Vor Beginn der Messungen stellt man über das Dosierventil einen Argondruck von 2×10^{-5} Torr im Recipienten ein. Die Messungen können mit Primärionenströmen im Bereich von $5 \cdot 10^{-12}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ A durchgeführt werden, wobei im 10^{-7} A-Bereich die höchsten Abtragsraten erreicht werden. Wir haben normalerweise mit einem Primärionenstrom von $5 \cdot 10^{-7}$ A gearbeitet, bei einer Ionenbeschleunigungsspannung von 3 kV. Die Fokussierung und Einstellung der Resolution wird den jeweiligen Probenverhältnissen angepaßt. Es wurden die positiven und negativen Massenspektren bei Beginn des Ar-Sputterns und jeweils nach ca. 8 h Sputterzeit aufgenommen. In der Regel wurden die nach 8 h Sputterzeit aufgenommenen Massenspektren zur Auswertung herangezogen, da man dann, in Tiefen > 20 nm sicher

war, die Ergebnisse nicht durch oberflächliche Verunreinigungen verfälscht zu haben und man sich dann auch in dem mit Hilfe der AES-Profilanalyse untersuchten Bereich befindet.

3.2.3 Untersuchung einer Cr_2O_3 -Probe bei unterschiedlicher Ionenbeschleunigungsspannung

Da man mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie vor allem Bruchstücke der auf der Oberfläche vorliegenden Verbindungen bestimmt, wurden vor der Untersuchung der Na-korrodierten Probenoberflächen Vorversuche mit Cr_2O_3 durchgeführt, um zu sehen, welche Bruchstücke dieser Verbindung in den Massenspektren auftreten. Außerdem sollte geprüft werden, ob bei Anwendung einer Ionenbeschleunigungsspannung von 3 kV Verfälschungen durch Rekombination von Ionen verursacht werden. Es wurden daher die Massenspektren jeweils bei 600 V und bei 3 kV aufgenommen.

Abb.14 zeigt die erhaltenen Massenspektren, wobei die bei einer Spannung von 600 V gefundenen Massen mit einer durchgehenden Linie, die bei 3 kV gefundenen mit unterbrochenen Linien eingezeichnet sind. Wie man sieht, treten keine qualitativen Unterschiede, sondern nur quantitative Unterschiede auf. Es treten bei Anwendung der höheren Ionenbeschleunigungsspannung insgesamt mehr, jedoch keine anderen Ionen auf. Die positiven Massenspektren zeigen folgende Cr-O Bruchstücke: CrO , CrO_2 , Cr_2O , Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O , Cr_3O_2 und Cr_3O_3 . Dabei nimmt die Häufigkeit mit steigendem Cr und O-Gehalt ab. In den negativen Massenspektren sind vor allem CrO und CrO_2 zu finden.

3.2.4 Aufnahme der Massenspektren der Oberflächenschichten verschiedener Na-exponierter Materialien

Unter den unter 3.2.2 genannten Bedingungen wurden nun von folgenden Proben die positiven und negativen Massenspektren aufgenommen:

Verchromtes Stahlblech nach 1000 h Einsatz in Na bei 600°C

Um zu sehen welche Natrium-Chrom-Sauerstoffverbindungen auf den Oberflächen Na-exponierter Cr-haltiger Materialien vorliegen können, bzw. welche Bruchstücke solcher Verbindungen in den Massenspektren auftreten, wurden die auf einem verchromten Stahlblech nach Einsatz in Natrium vorliegenden Cr-O- und Cr-Na-O-Verbindungen massenspektrometrisch bestimmt. Zu diesem Zweck wurde auf einem Stahlblech St 37 eine ca. 40 μm dicke

Chrommetallschicht aufgebracht und anschließend in Gegenwart eines Sauerstoffdonators 1000 h in Natrium bei 600°C exponiert. Als Sauerstoffdonator diente ein luftoxidiertes Stahlblech St 37.⁺⁾ Nach Entnahme aus dem Natrium und Entfernung des anhaftenden Natriummetalls mit Methanol und Wasser zeigte die Probenoberfläche einen grünen Schimmer.

Die Massenspektren dieser Oberfläche sind in Abb.15 wiedergegeben. Man sieht sehr deutlich das Auftreten der jeweiligen Cr-O und Na-Cr-O-Verbindungen mit steigendem Cr- und O-Gehalt bis Na_2CrO_2 bzw. Cr_2O_2 im positiven Spektrum und CrO_2 im negativen Spektrum, wobei auch CrO_3 in geringer Konzentration nachweisbar war. Mengenmäßig tritt CrO und Cr_2O im positiven, CrO und CrO_2 im negativen Spektrum am meisten auf.

Stellit 6 B, aufgeschweißt auf 1.4541, Ausgangsmaterial und nach 6000 h Einsatz in Natrium von 600°C

Abb.16 zeigt die positiven und negativen Massenspektren dieses Materials, und zwar geben die durchgezogenen Linien die auf der Oberfläche des Ausgangsmaterials nachgewiesenen Verbindungsbruchstücke wieder und die unterbrochenen Linien die auf der Oberfläche der Na-exponierten Probe bestimmten. Ins Auge fallend ist die Umwandlung der auf der Oberfläche des Ausgangsmaterials nachgewiesenen Chrom-Kohlenstoff und Wolfram-Kohlenstoff-Verbindungen in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, verursacht durch die Na-Exposition.

Strukturmaterial 1.4919 nach 10120 h Einsatz in Natrium von 350°C

Diese im kühleren Teil des HT-Loops eingesetzte Strukturmaterialprobe, deren AES-Analyse (Abb.13) eine deutliche Ablagerungsschicht zeigt, wurde ebenfalls massenspektrometrisch untersucht, wobei vor allem interessierte, an welche metallischen Elemente der gefundene Sauerstoff in der Ablagerungsschicht gebunden ist. Abb.17 gibt das positive und negative Massenspektrum dieser Oberfläche wieder. Interessant ist, daß in Übereinstimmung mit der AES-Profilanalyse auch in den Massenspektren Nb und Niob-Sauerstoffverbindungen auftreten, ja daß sogar die Intensität dieser Verbindungen über die anderer Elemente herausragt. Neben Nb-Sauerstoffverbindungen, die bis zu NbO_2 im positiven und bis NbO_3 im negativen Spektrum auftreten, sind Oxide von Cr, Mn, Fe und Mo deutlich nachzuweisen. Die Massenzahl von TiO und CrC fällt zusammen, so daß über

^{+) Für die Herstellung dieser Probe möchten wir an dieser Stelle Herrn Dr. Borgstedt und Mitarbeitern danken.}

diese beiden Ionen keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. Sicher kann jedoch das Vorliegen von TiC festgestellt werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die mit Hilfe der AES-Profilanalyse erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß es mit dieser Methode möglich ist, Konzentrationsprofile der verschiedenen, die Oberflächenschicht bildenden Elemente zu erhalten, wobei auch Sauerstoff bestimmt werden kann.

Vergleichsanalysen mit der spektralanalytischen Profilanalyse unter Verwendung einer Glimmentladungslampe zeigten eine für diese Bereiche recht zufriedenstellende Übereinstimmung der quantifizierten Befunde.

Bei verschiedenen korrodierten Proben liegt die Summe der in der Oberflächenschicht gefundenen Gehalte weit unter 100%. Metallographische Untersuchungen und REM-Aufnahmen solcher Proben bzw. Oberflächen zeigten, daß in solchen Fällen die Oberflächenschichten infolge von Na-Korrosion löcherig und porös geworden waren, bzw. sich infolge von Massetransport Ablagerungen auf der Oberfläche ausgebildet hatten. Abb.18 zeigt z.B. die REM-Aufnahme der Oberfläche der Strukturmaterialprobe 1.4919 nach 10.120 h Einsatz in Natrium von 350°C/623 K. Da mit der AES-Methode die Oberfläche analysiert wird und nicht das abgetragene Material ist es erklärlich, wenn man bei solchen Oberflächen Minderbefunde im Vergleich zu den kompakten Oberflächen der Vergleichsproben findet. Im Verlauf des Sputterns tritt offensichtlich eine Egalisierung der Oberfläche ein, denn die Summe der gefundenen Gehalte liegt in ca. 2 µm Tiefe auch bei ungünstigen Proben bereits zwischen 80% und 90%. Bei ebenen und kompakten Oberflächen liegen die Summen der gefundenen Gehalte um 100%.

Die SIMS-Spektren der Oberflächen der untersuchten Materialien zeigen, daß mit diesem Analysenverfahren die Art der Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen festgestellt werden können. Dabei muß jedoch einschränkend bemerkt werden, daß bei der Untersuchung sehr komplexer Systeme eine eindeutige Zuordnung bestimmter Verbindungen zu bestimmten Massezahlen mitunter schwierig ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ergebnisse zeigen, daß die beiden Verfahren zur Untersuchung von Oberflächen, die unter 1 gestellten

Fragen nach Veränderung der Zusammensetzung der Oberflächenschicht nach unterschiedlicher Vorbehandlung und Einsatz in Natrium und nach den in dieser Schicht vorliegenden Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen beantworten können.

Literatur

- /1/ F.Huber, K.Mattes, "Investigations into the Self-Welding Behaviour of Metallic Materials Exposed to Sodium", Intern.Conf.on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pa. USA 1976
- /2/ E.Wild, Unveröffentlichte Mitteilung
- /3/ H.Schneider, H.Schumann, KFK 2009, 1974
- /4/ H.U.Borgstedt, H.J.Huber, KFK-2137 1975
- /5/ P.W.Palmberg, J.Vac.Sci. Technol. 9 160, 1972
- /6/ M.Seidl, Arch.f.Eisenhüttenw. 42 893 1971
- /7/ C.T.H.Stoddart, E.D.Hondros, Nat.Phys.Sci. 237 90, 1972
- /8/ A.Joshi, J.Appl.Phys. 45 5312, 1974
- /9/ J.P.Coad AERE-R 7944, 1975
- /10/ A.J.Hooper, R.K.Wild, RD/B/N2683, 1973
- /11/ A.Benninghoven, Surf. Sci. 28 541, 1971
- /12/ W.K.Huber, E.Löblich, Vacuum, 22 605, 1972
- /13/ A.W.Czanderna, "Methods of Surface Analysis", Elsevier Sci.Publ. Comp., Amsterdam, Oxford, New York, 1975
- /14/ D.M.Holloway, J.Vac.Sci.Technol., 12 392, 1975
- /15/ W.Färber, P.Braun, Vakuum-Technik, 23 239, 1974
- /16/ H.U.Borgstedt, G.Drechsler, G.Frees, H.Schneider, "Chemische Veränderungen an Oberflächen von Nickellegierungen infolge Na-Korrosion" Veröffentlichung in Druck in Material Chemistry, Genua
- /17/ H.U.Borgstedt, G.Frees, "The Influence of Sodium Corrosion on the Mechanical Properties of Fuel Element Cladding Tubes" Intern.Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pa. USA 1976
- /18/ A.Marin, R.Solano, H.U.Borgstedt, "Programa experimental de corrosion en el M1-1" Energ.Nucl.esp. 19 191, 1975
- /19/ KFK-1275/2 114-15

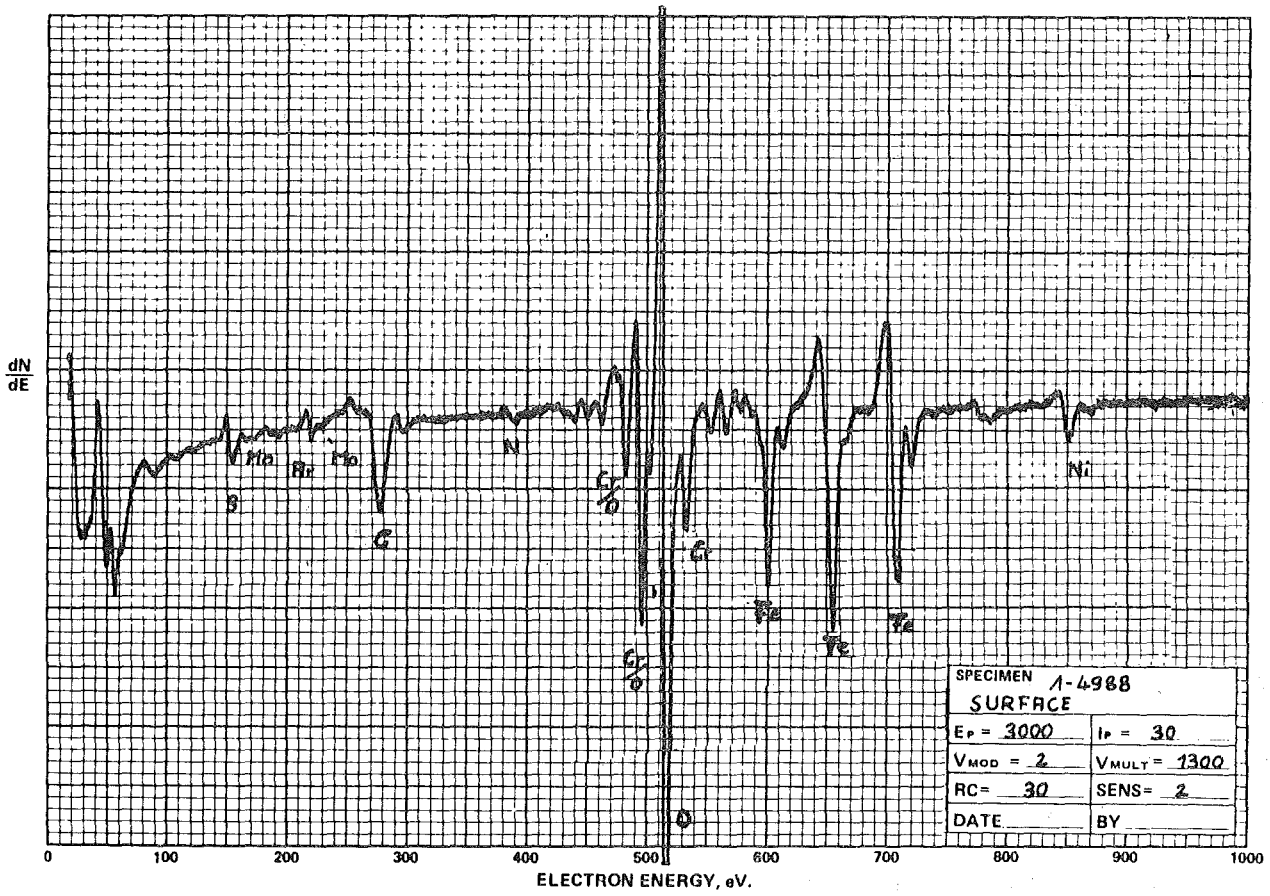


Abb.1: Auger-Spektrum Blech 1.4988: Oberfläche

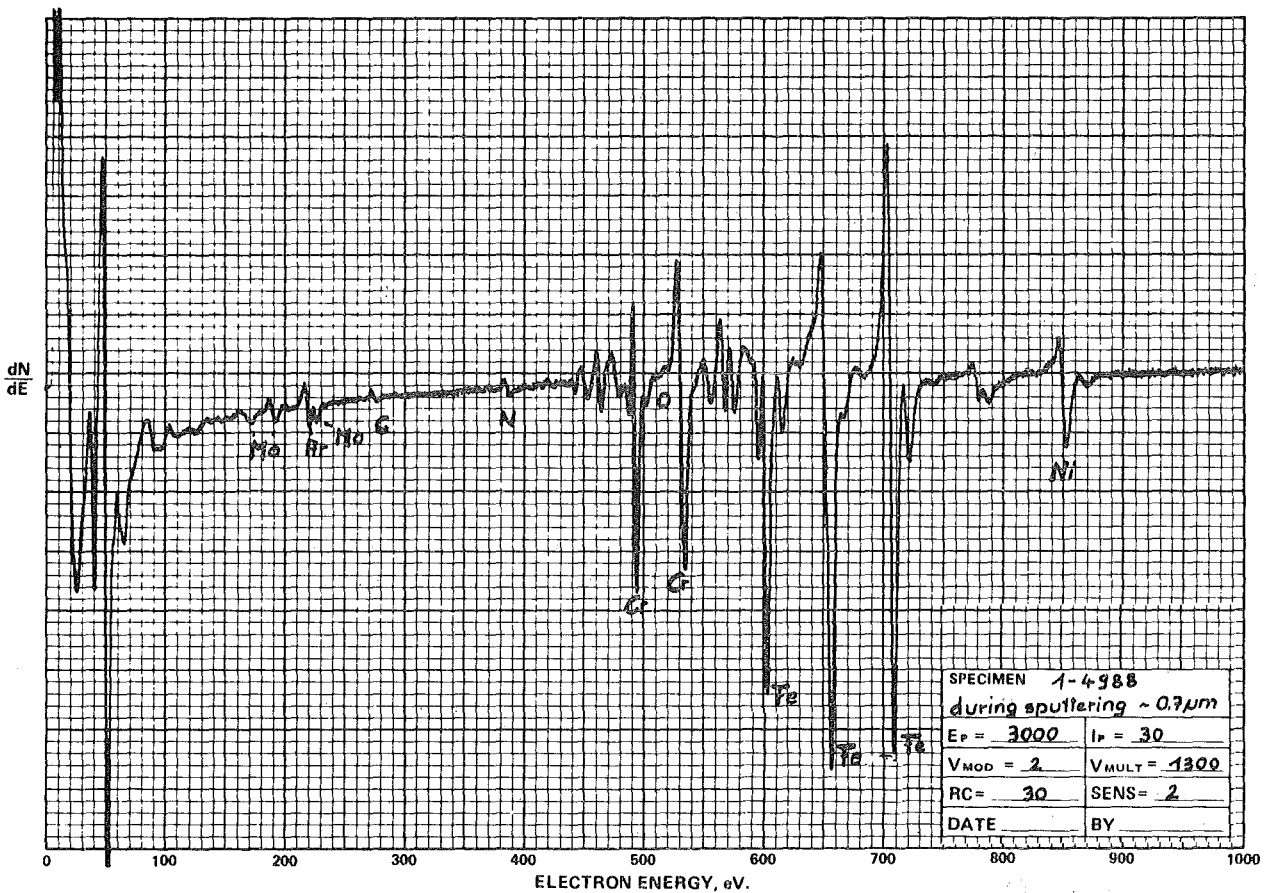
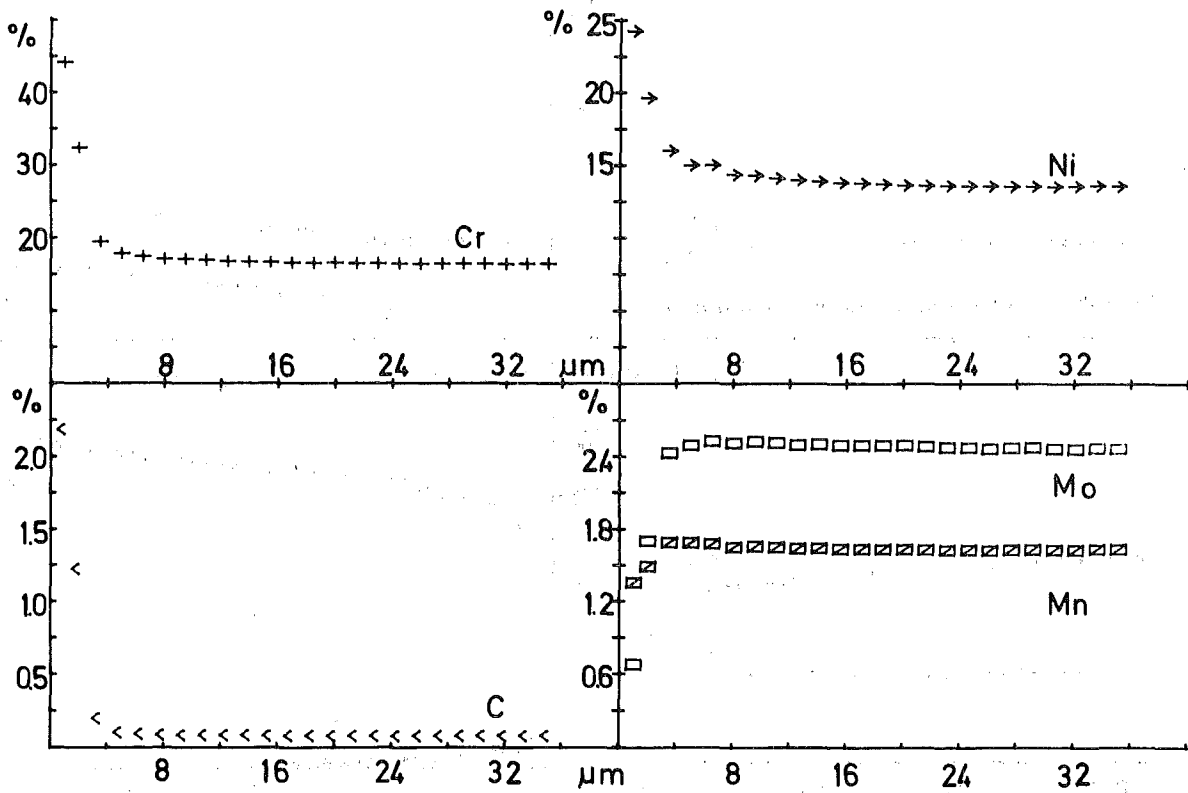


Abb.2: Auger-Spektrum Blech 1.4988: 0,7 μm Tiefe

Tube inside downstream Na 585 °C GDOS



Tube outside upstream Na 570 °C GDOS

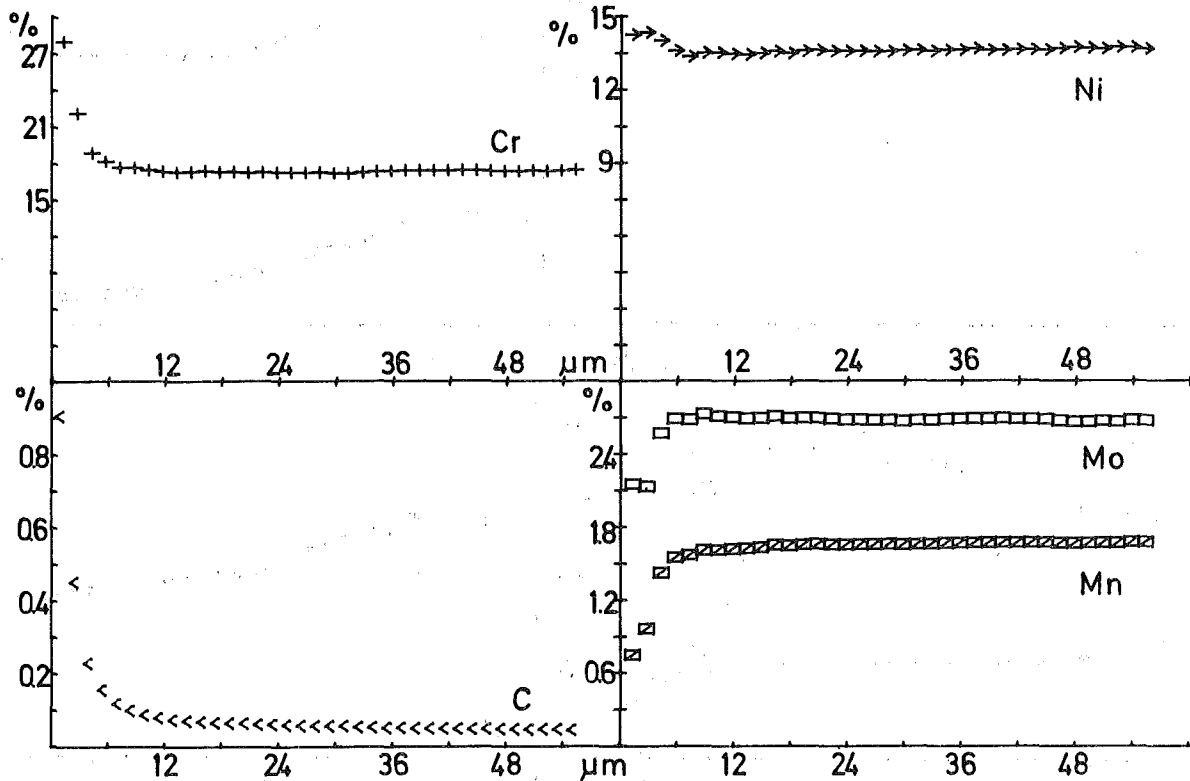


Abbildung 3

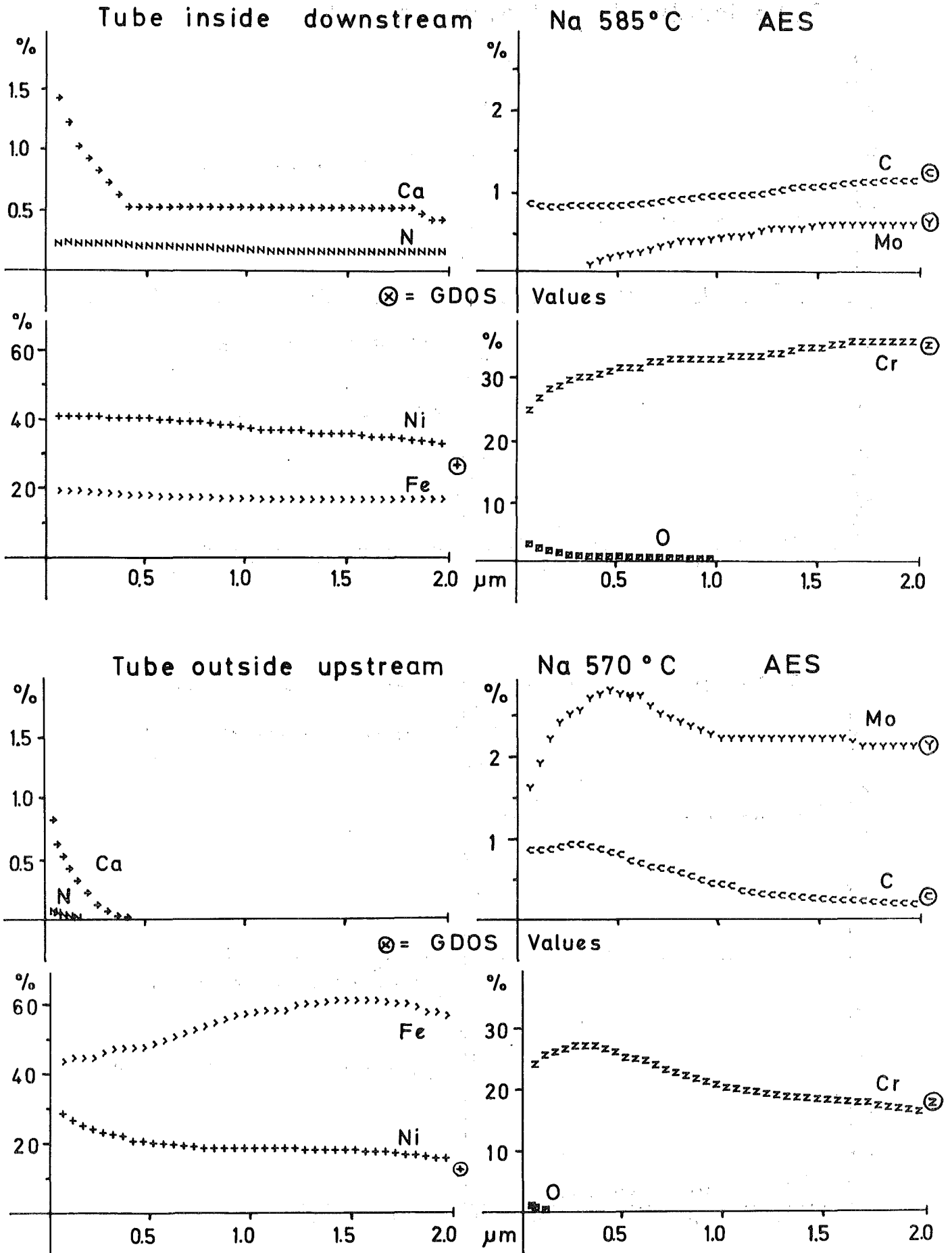


Abbildung 4

NIMONIC 90

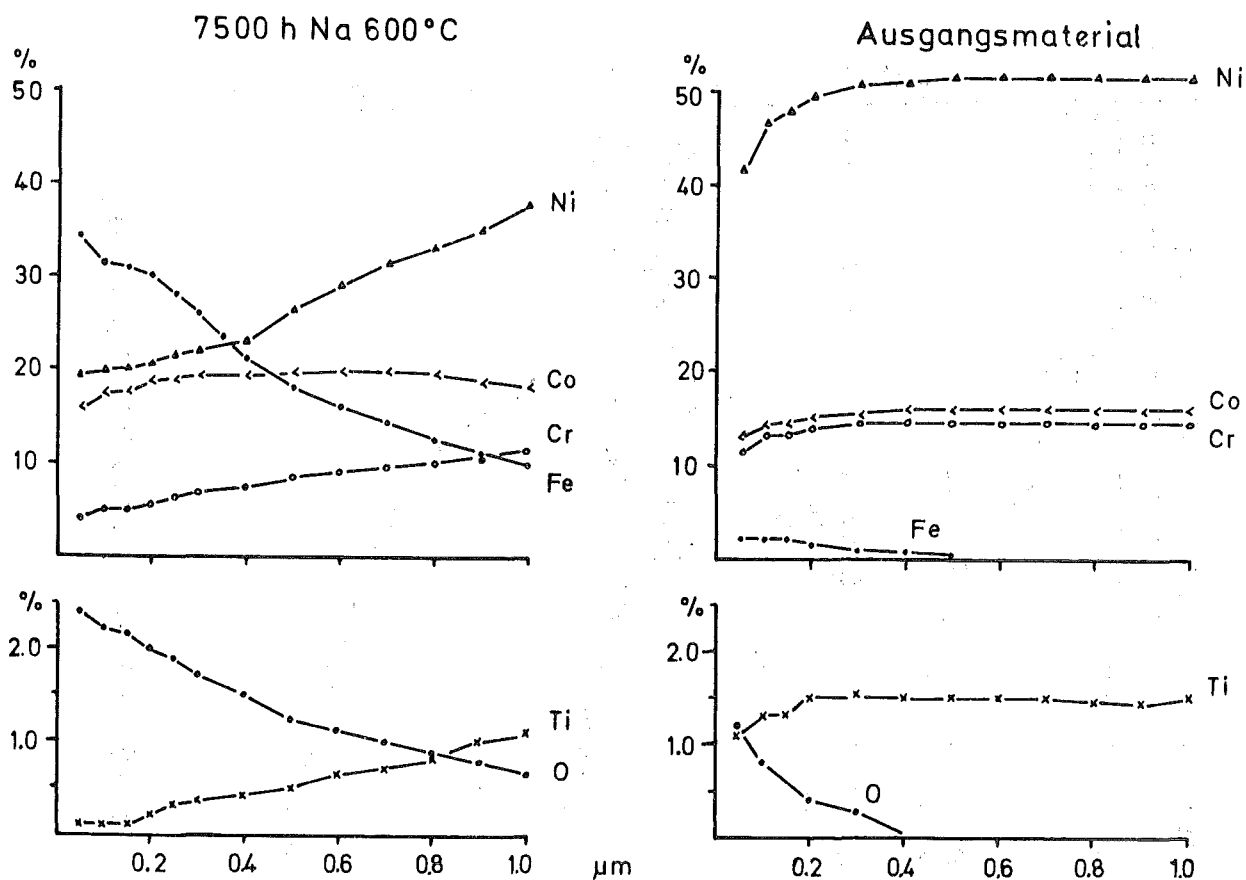


Abbildung 5

INCONEL 718

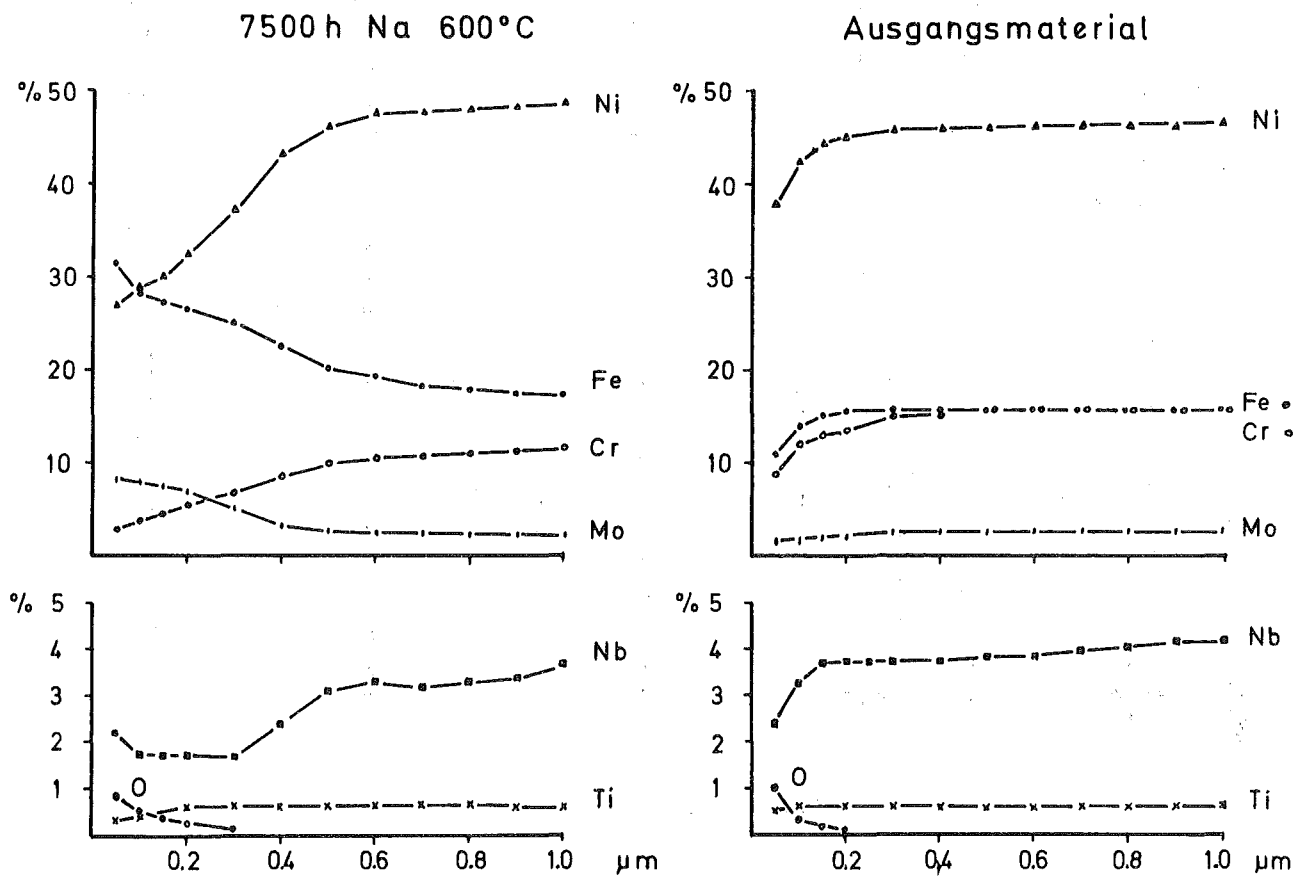
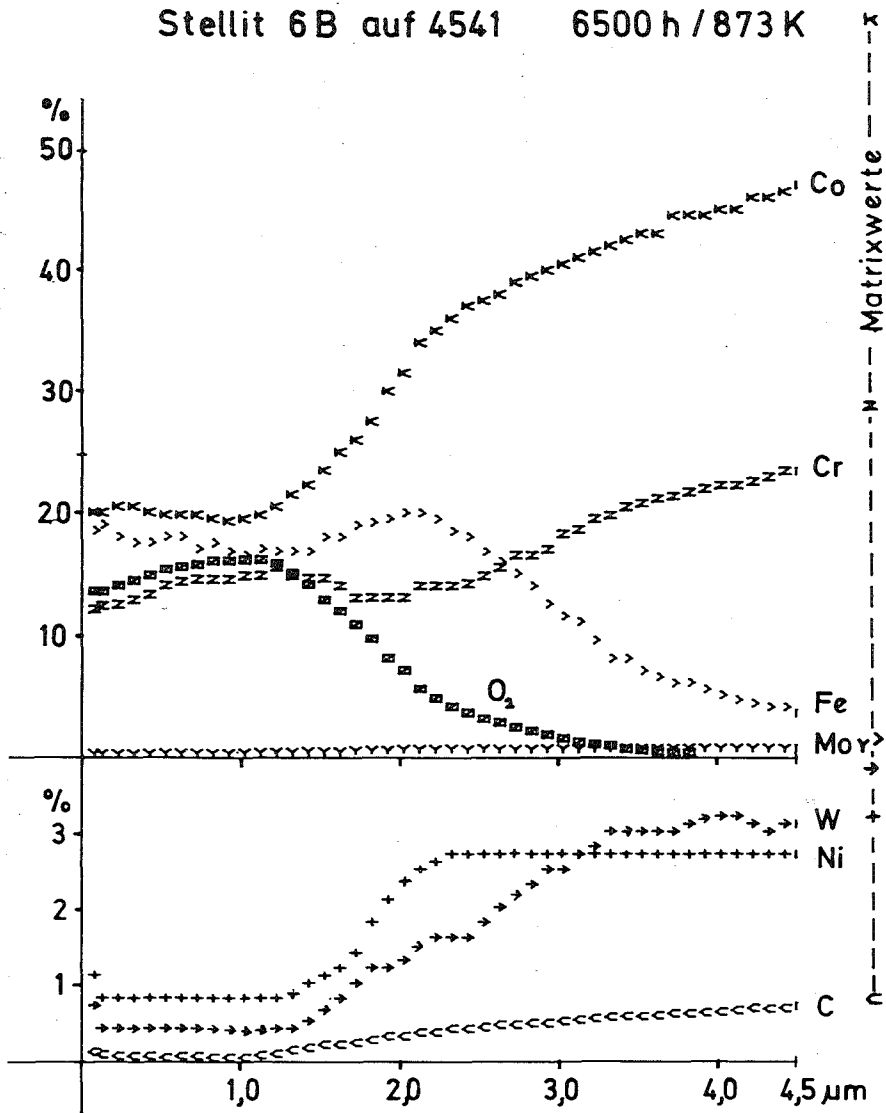


Abbildung 6

Stellit 6B auf 4541 6500 h / 873 K



Stellit 6B auf 4541 Ausgangsmaterial

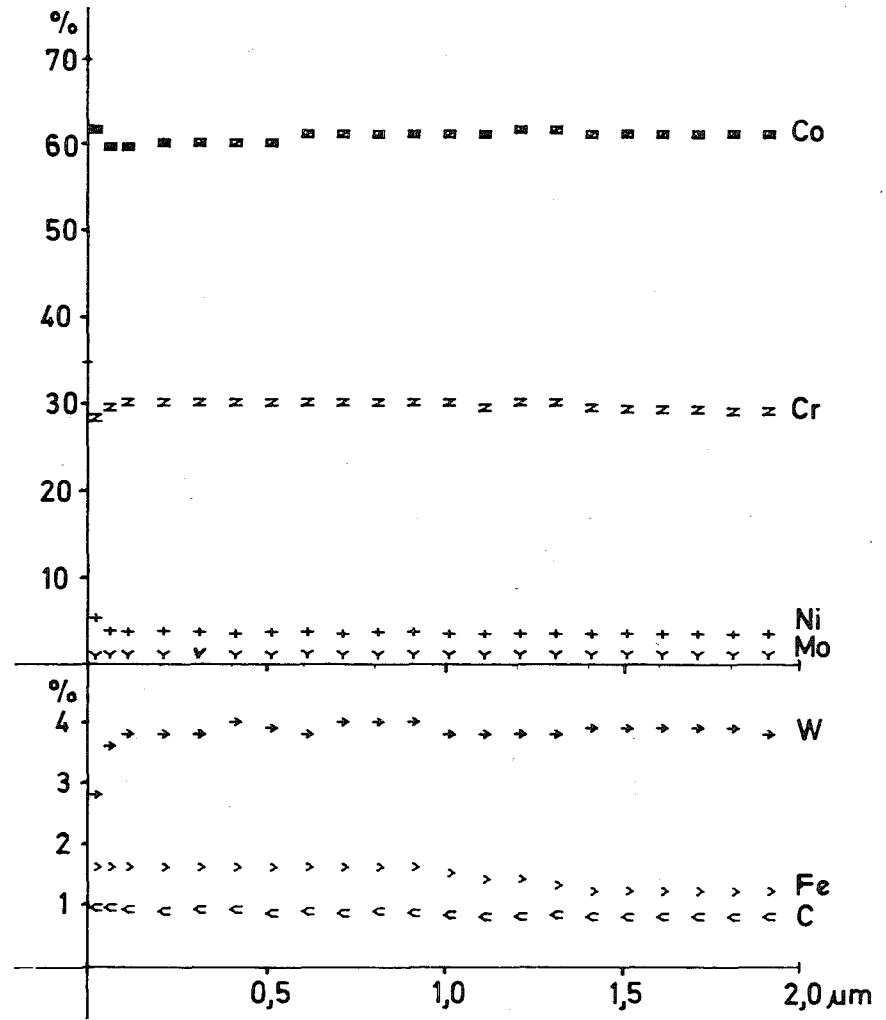


Abbildung 7

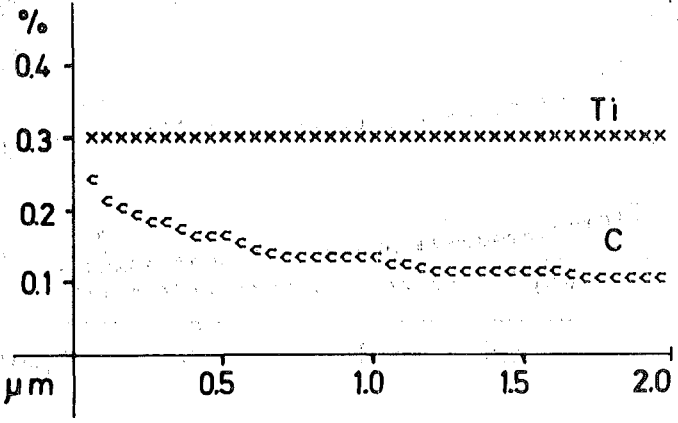
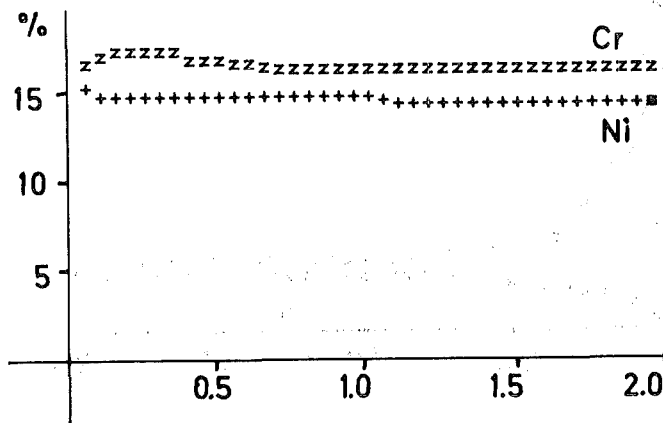
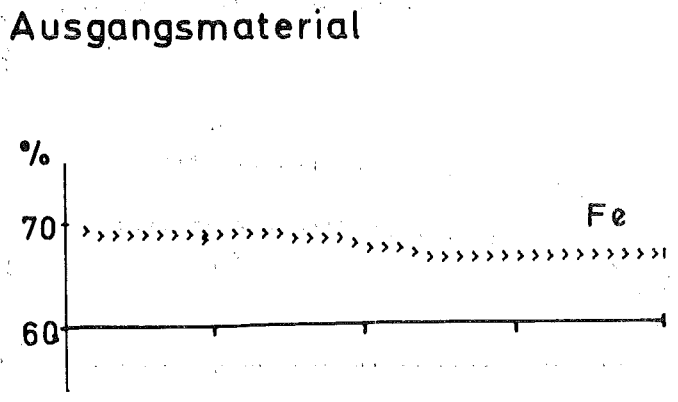
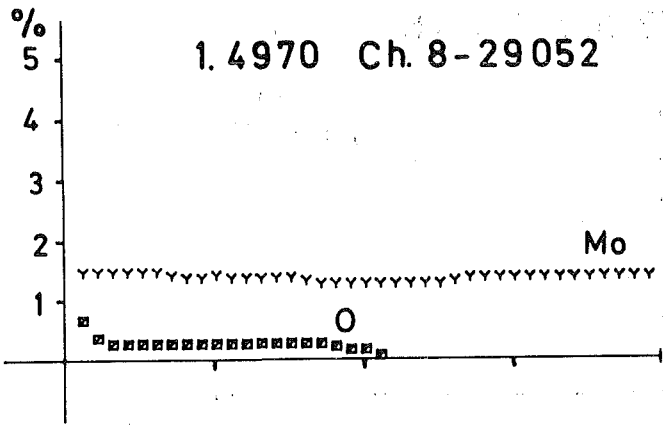


Abbildung 8

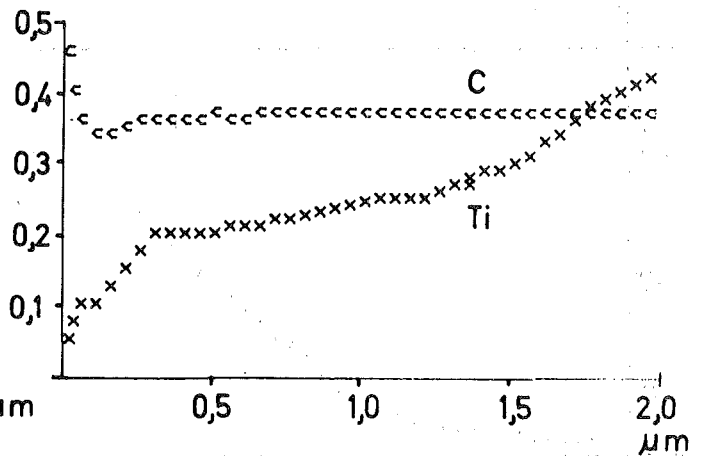
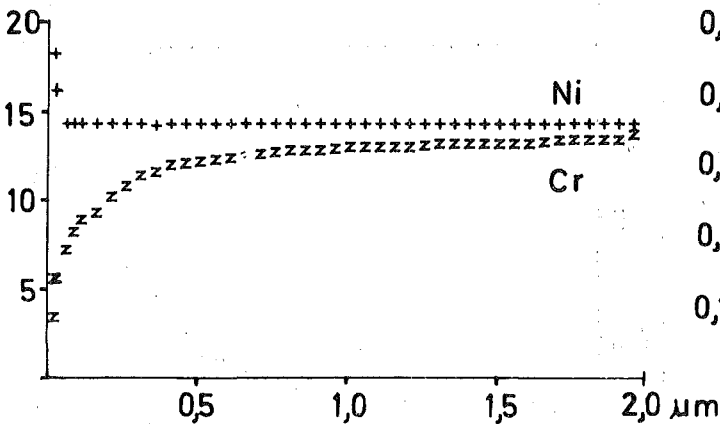
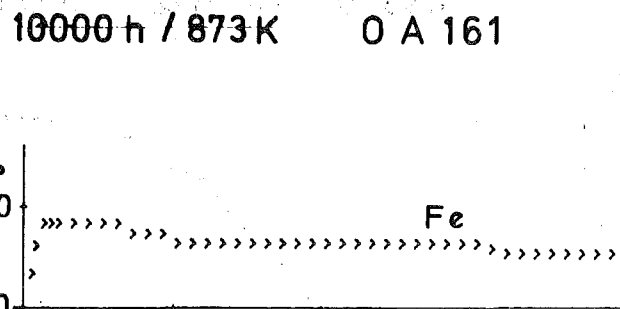
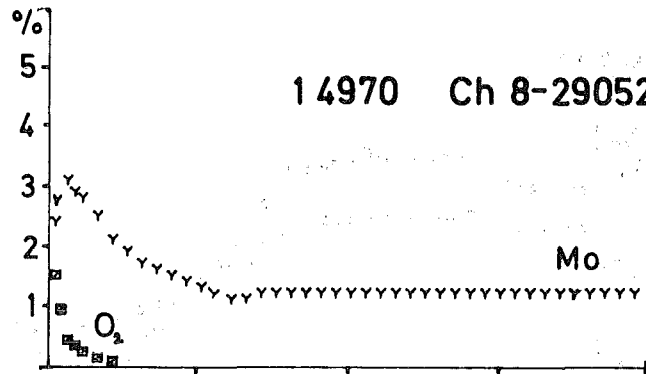


Abbildung 9

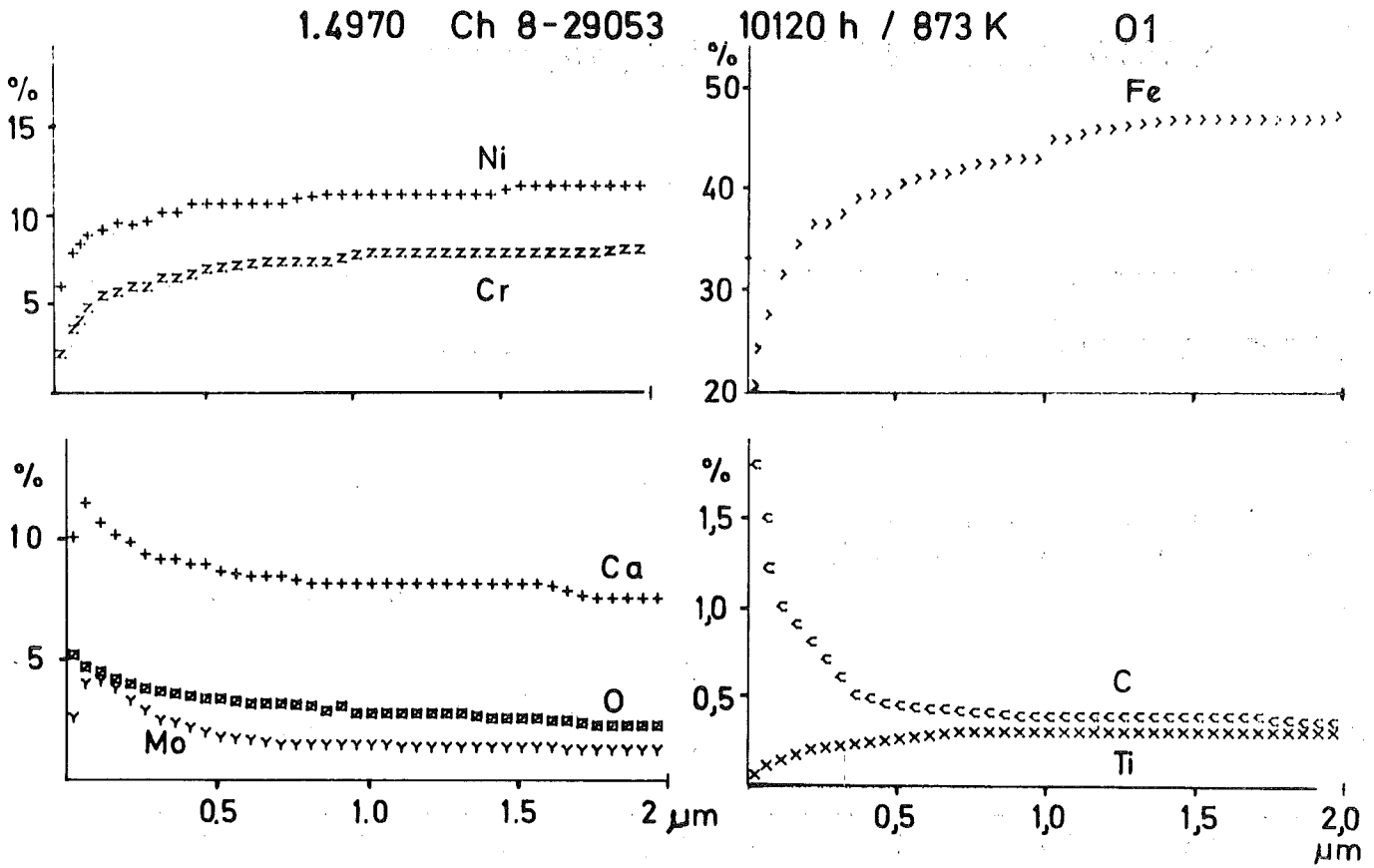


Abbildung 10

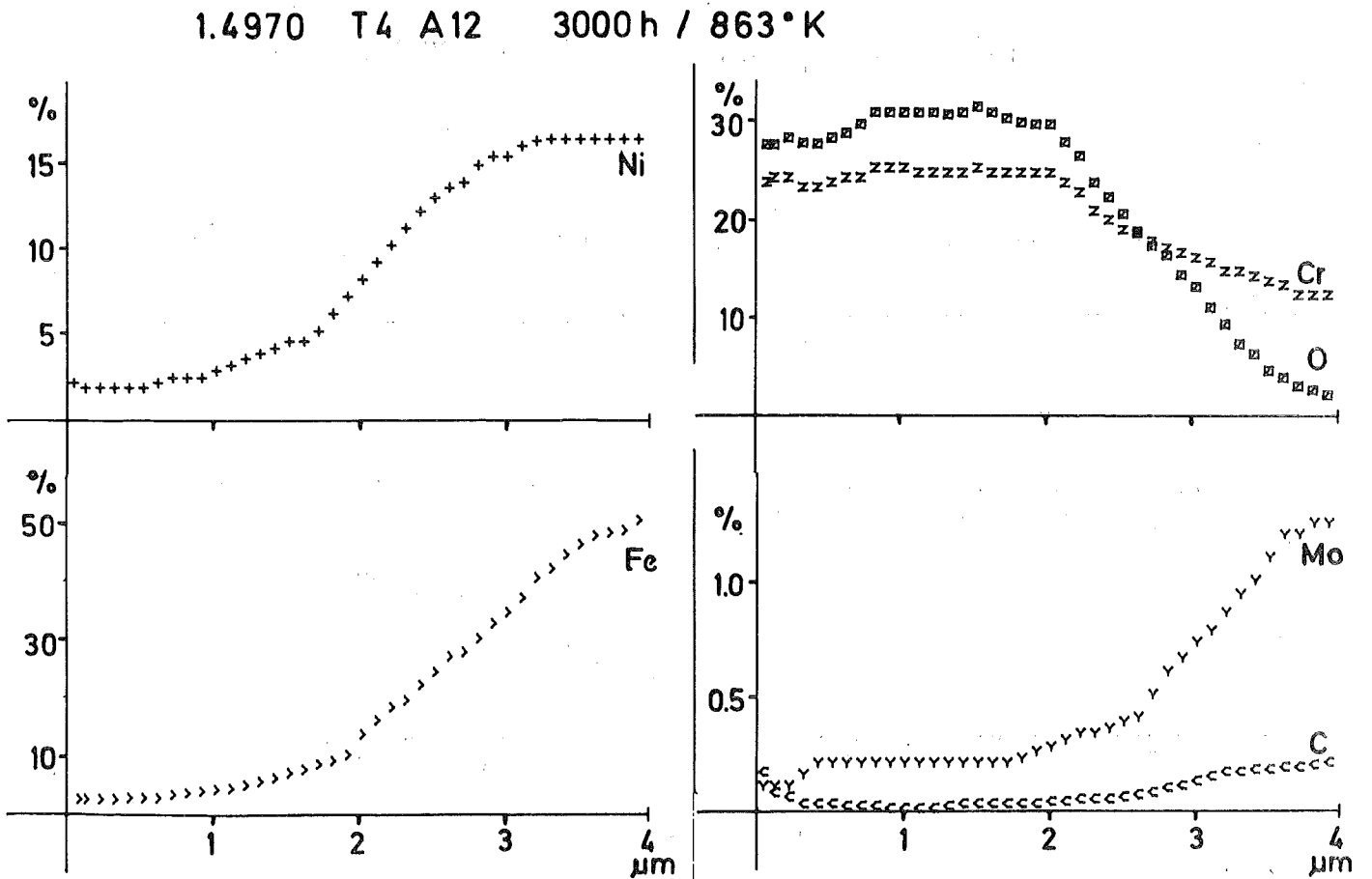


Abbildung 11

1.4919 Ausgangsmaterial

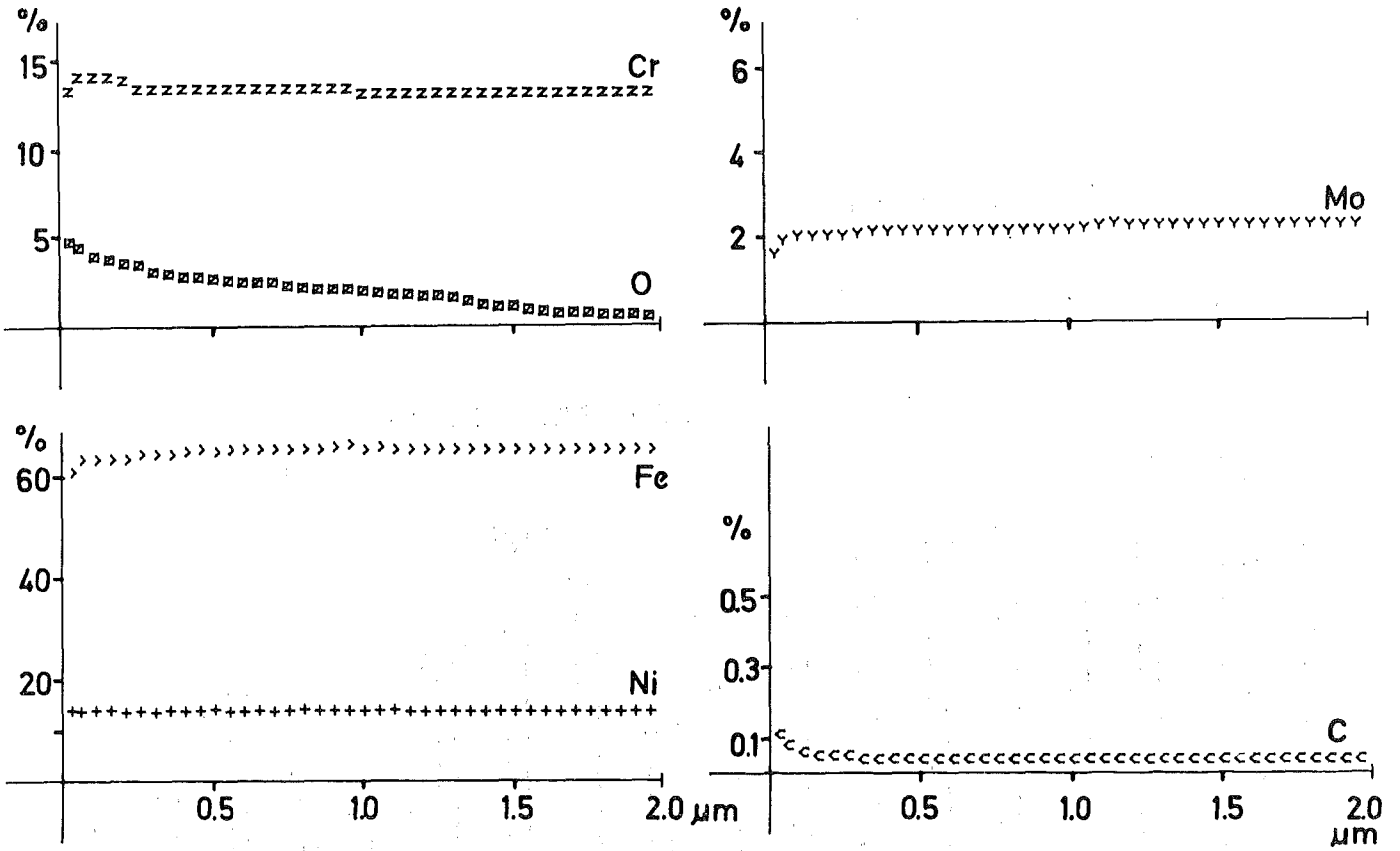


Abbildung 12

1.4919 Probe 4 10120 h / 623°K

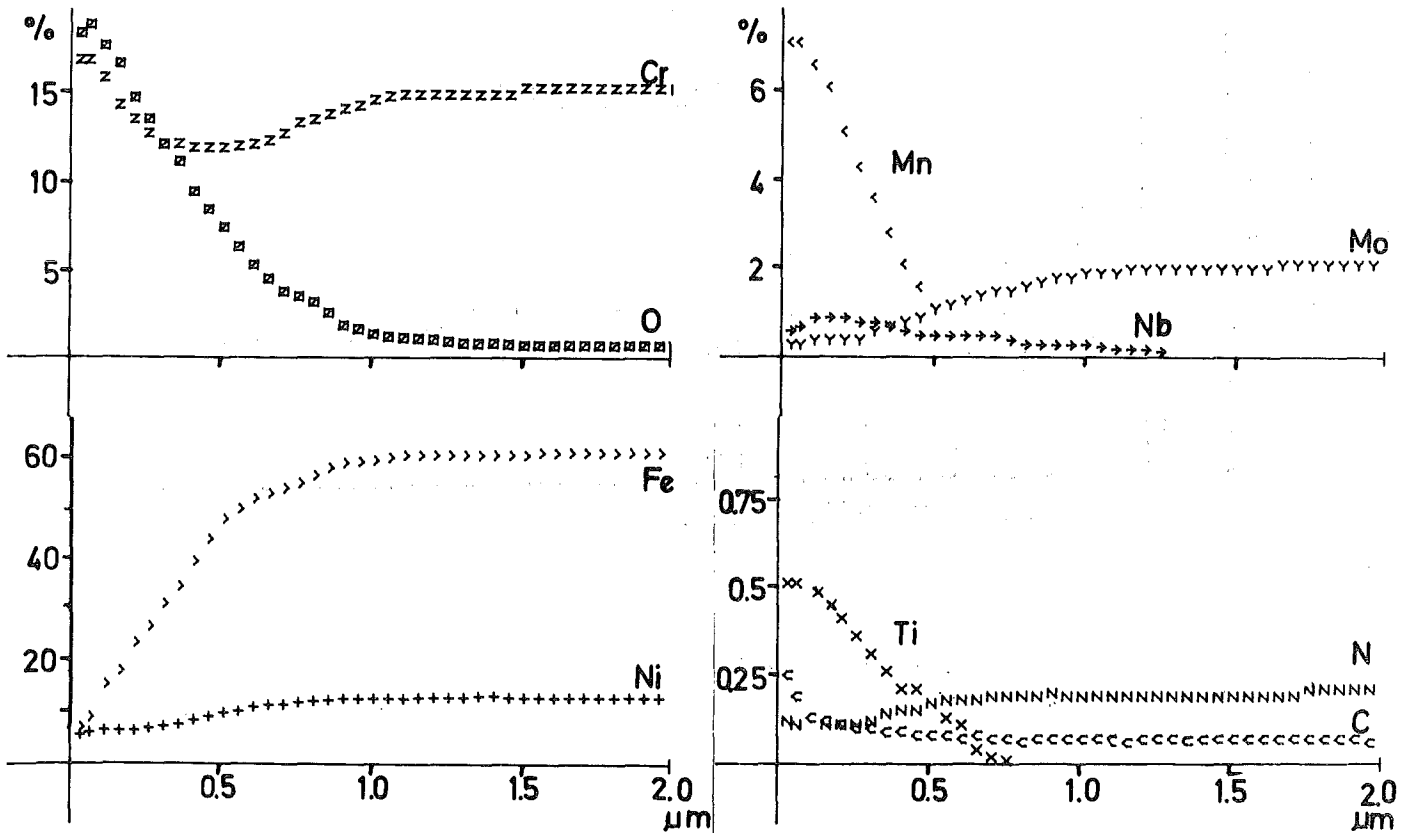


Abbildung 13

Cr₂O₃-Probe

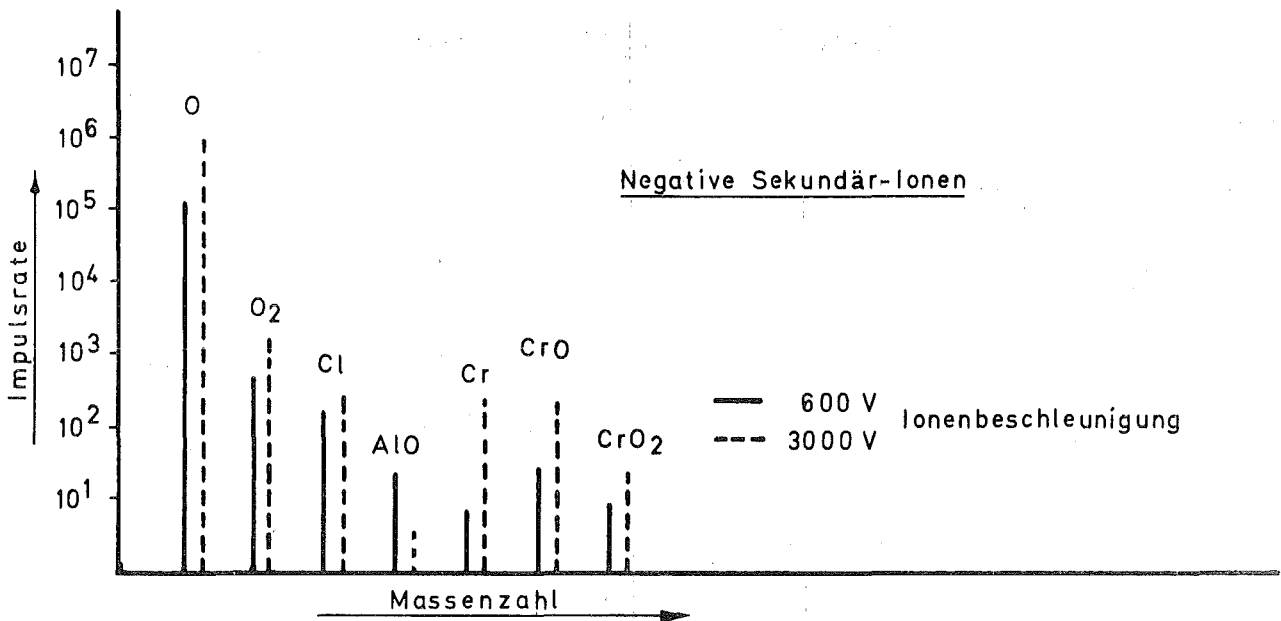
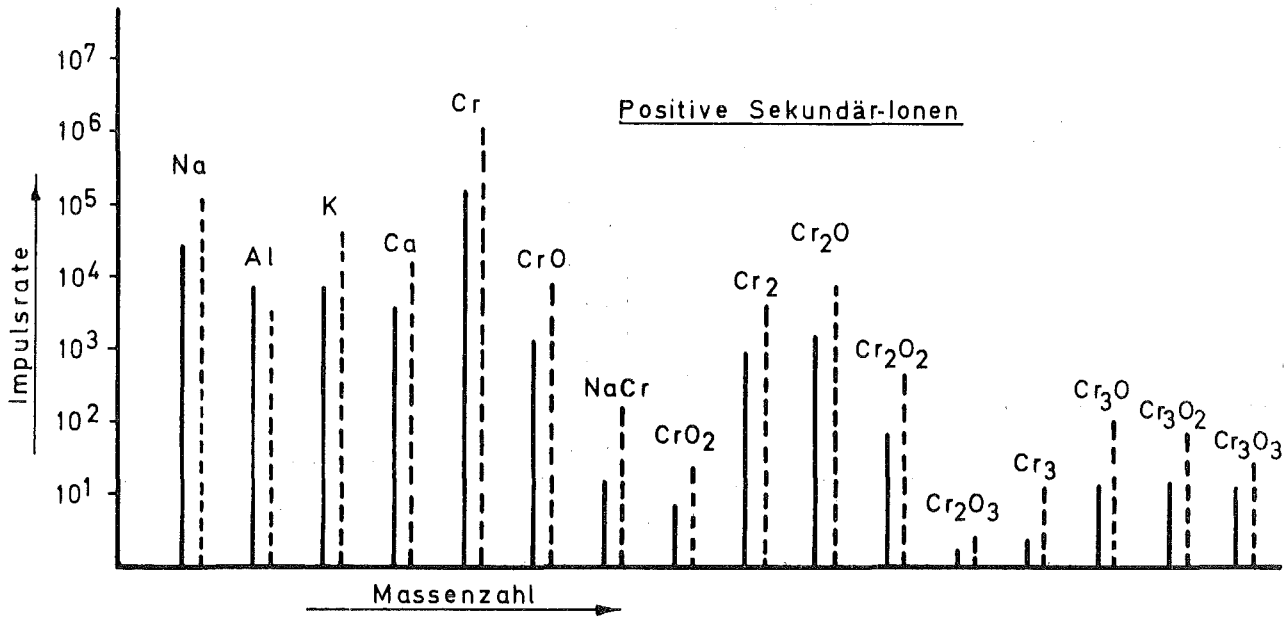


Abbildung 14

Stahlblech St 37 verchromt Na 600 °C 1000 h

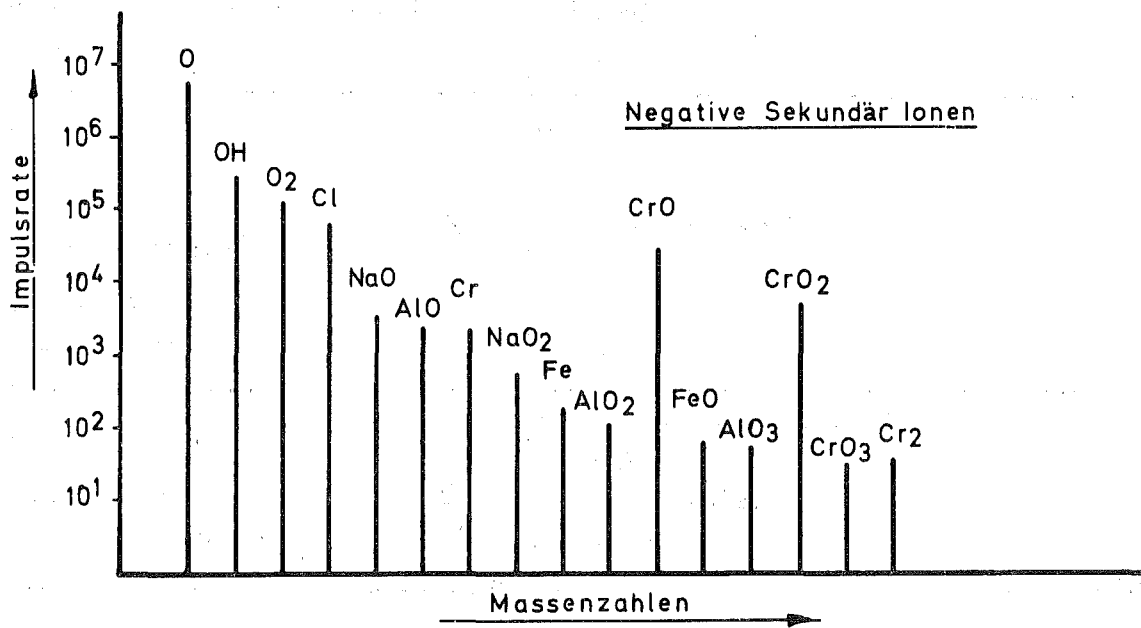
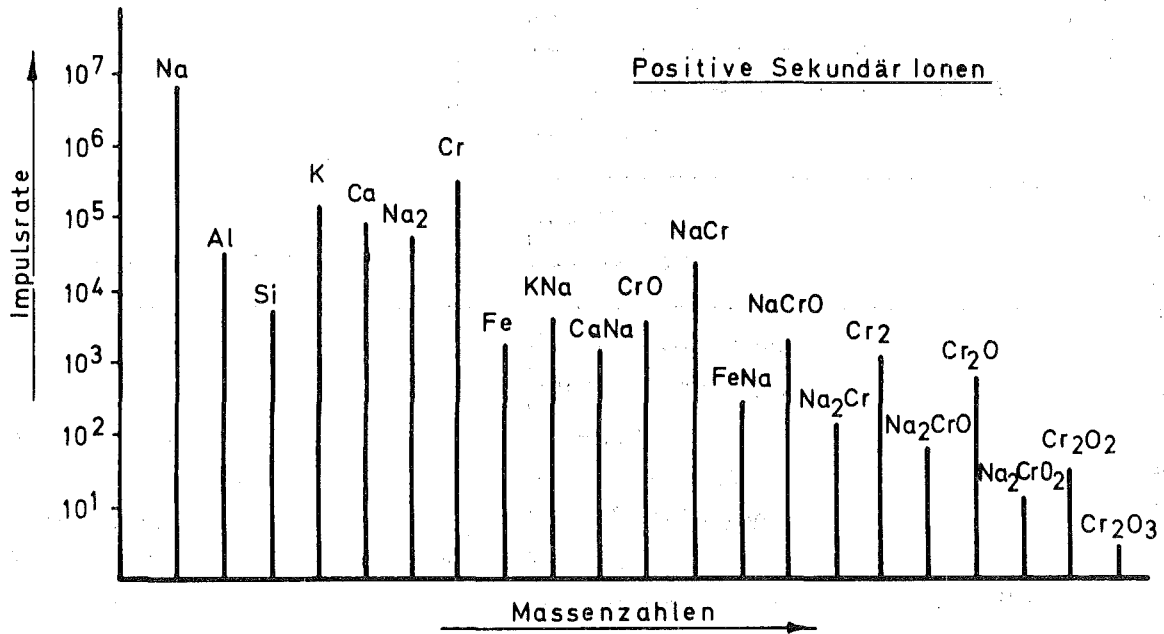


Abbildung 15

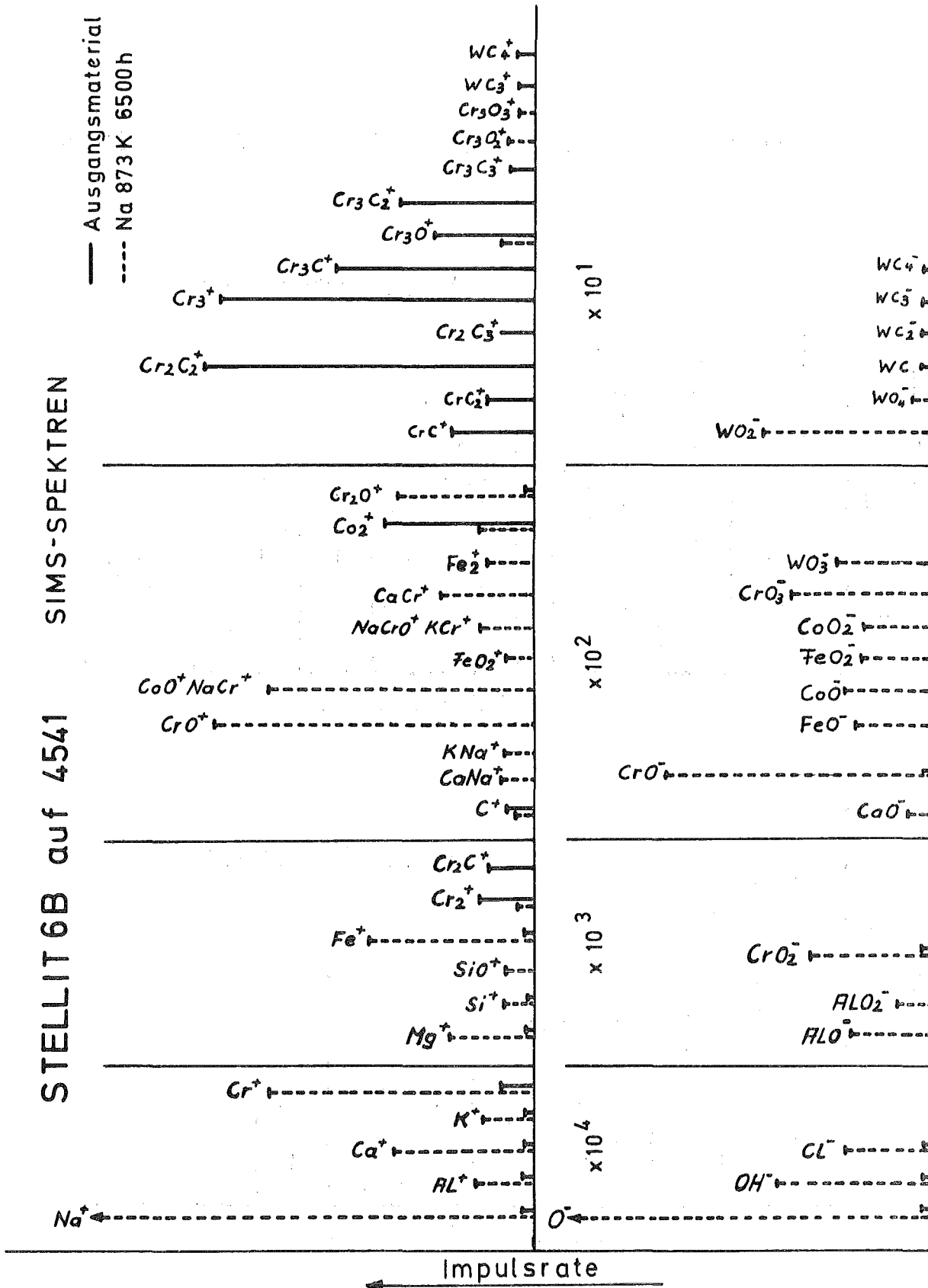


Abbildung 16

Strukturmaterial 1.4919

Na 350 °C 10120 h

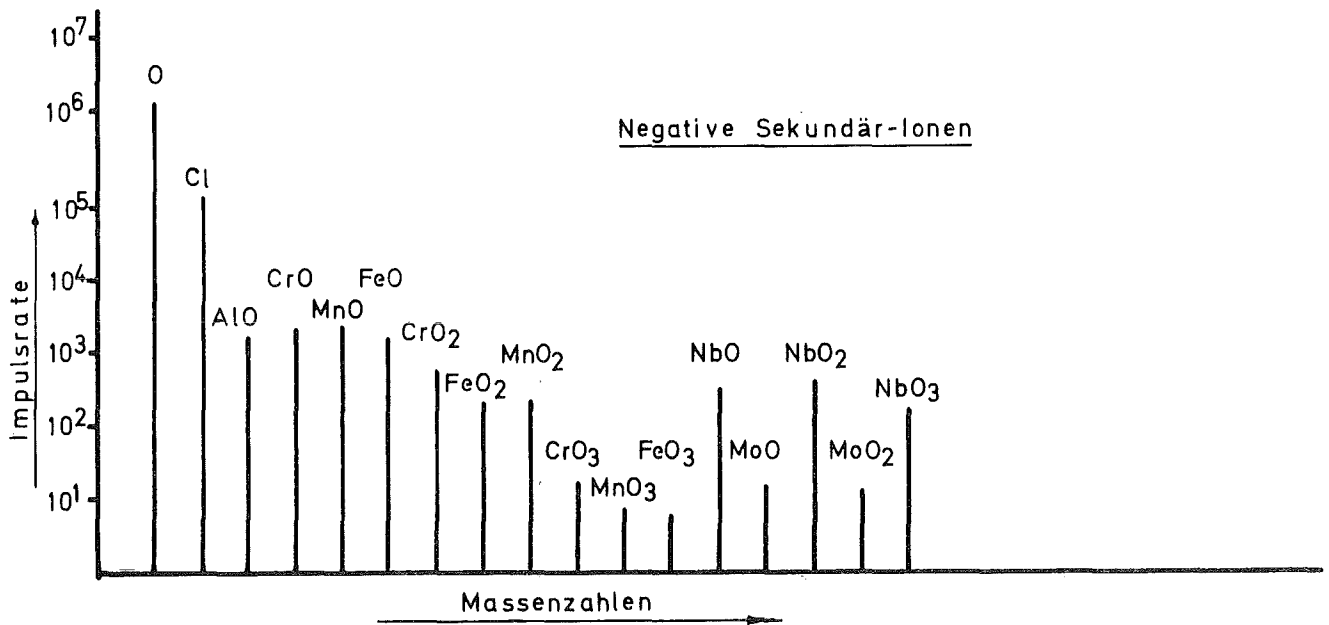
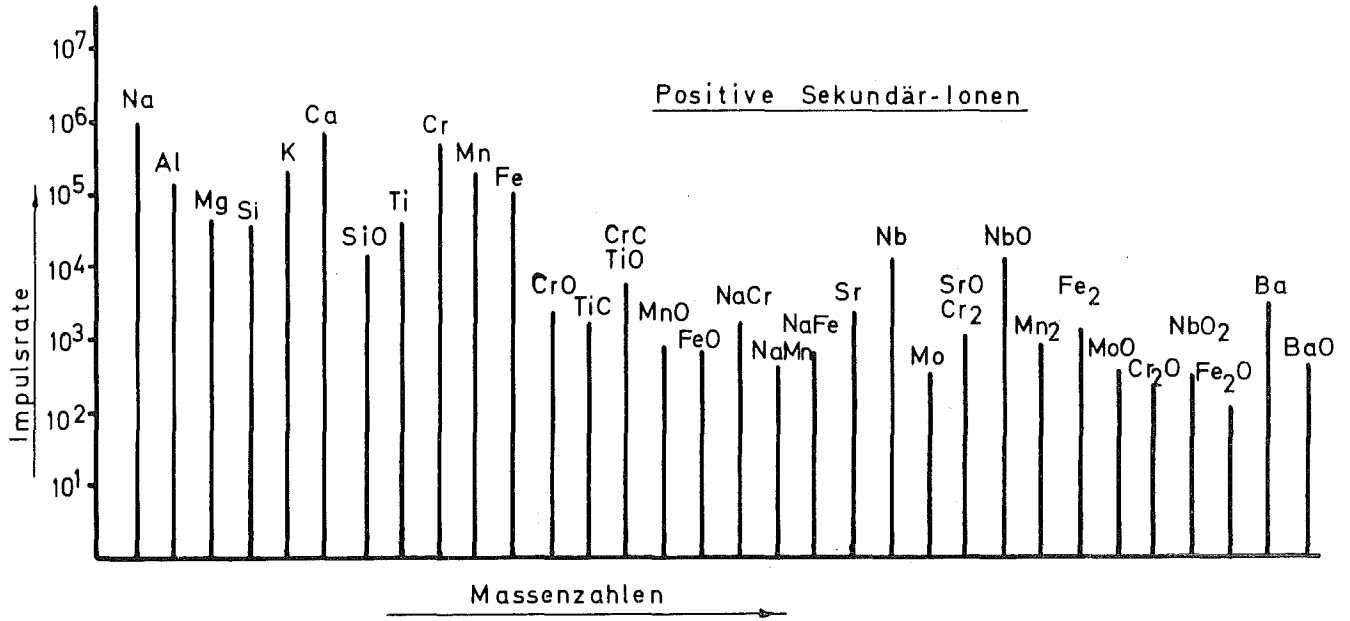


Abbildung 17

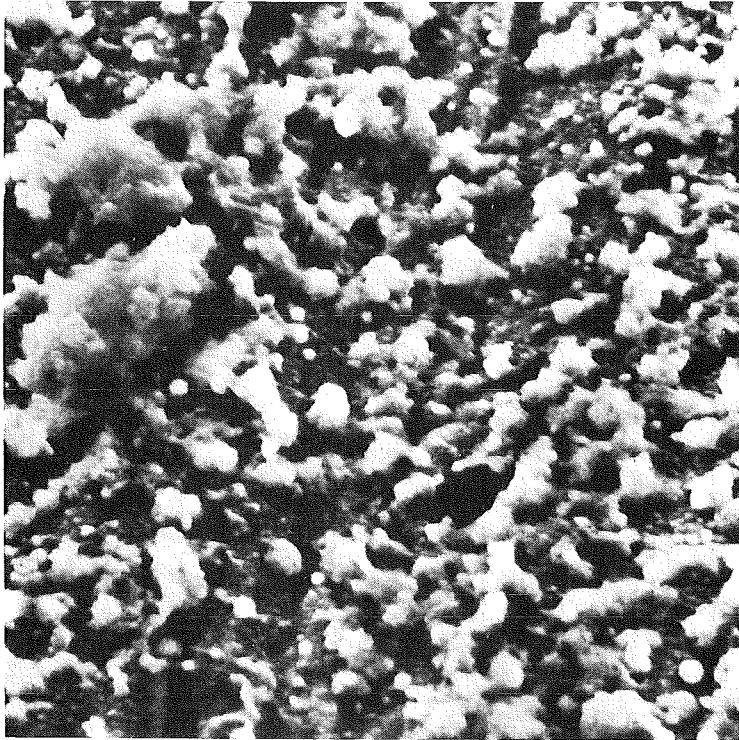


Abb.18: REM-Aufnahme von 1.4919 nach 10.120 Std.
Einsatz in Natrium bei 350°C