Fraunhofer
IKTS

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik Band 42

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Anne Günther

Einflüsse von Prozessparametern auf das Gefüge und das Korrosionsverhalten von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Band 42

Anne Günther

Einflüsse von Prozessparametern auf das Gefüge und das Korrosionsverhalten von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:
Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon: (0351) 2553-7700
Telefax: (0351) 2553-7600
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-1323-8

D 105

Zugl.: Freiberg, TU, Diss., 2017

Druck: Fraunhofer Verlag Mediendienstleistungen

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2018
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten
Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Einflüsse von Prozessparametern auf das Gefüge und das Korrosionsverhalten von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden

Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Anne Günther

geboren am 13. April 1987 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris
Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Tag der Verleihung: 18.12.2017

Danksagung

Zuerst möchte ich mich beim Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS sowie der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der TU Bergakademie Freiberg für die Möglichkeit zur Durchführung der Promotion bedanken.

Großer Dank gilt dabei vor allem Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris und Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis für die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich weiterhin bei der gesamten Arbeitsgruppe Formgebung bedanken. Dr.-Ing. Tassilo Moritz danke ich speziell für die gruppeninterne Betreuung, die Förderung während meiner gesamten Dissertationszeit und die vielen fachlichen Diskussionen. Meinem Abteilungsleiter Dr. rer. nat. Hagen Klemm danke ich an dieser Stelle nochmals für die hilfreichen Kommentare und Fragen zur Präsentation meiner experimentellen Arbeiten im Rahmen des Doktorandenseminares.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Tim Slawik und posthum bei Dr. rer. nat. Roland Scholl herzlichst für all die moralische Unterstützung, den vielseitigen Ideenaustausch, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die konstruktive Kritik während unserer gemeinsamen Arbeitszeit am IKTS und darüber hinaus bedanken.

Ein weiterer Dank gilt meinen Studenten, insbesondere Dipl.-Ing. Claudia Talke, Dipl.-Ing. Markus Neubert und Sebastian Geier, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Allen IKTS-Mitarbeitern, die maßgeblich zum Fortschritt der Dissertation beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle recht herzlich danken. Das gilt vor allem den Laboranten und Technikern, die meine Proben hergestellt und präpariert haben sowie den wissenschaftlichen Mitarbeitern, die mir jederzeit zur Seite standen und alle meine Fragen beantwortet haben.

Der Fraunhofer-Gesellschaft danke ich für die Aufnahme in das TALENTA-Programm, welches mich im Wesentlichen zeitlich und finanziell beim Verfassen meiner Doktorarbeit unterstützt hat.

Danke Paul für die andauernde Motivation, Unterstützung und Geduld während der gesamten Zeit und dass du immer für mich da bist, egal wie nervenaufreibend die Situation auch gerade sein mag.
Danke Karl, dass es dich gibt und du mich durch ein Lächeln immer und überall wieder fröhlich stimmen kannst.
Danke Mama und Papa dafür, dass ihr mich in jeder meiner Entscheidungen voll und ganz unterstützt und immer ein offenes Ohr für mich habt.
Danke Vera für das letztmalige Korrekturlesen, die Kinderbetreuung und die schönen gemeinsamen Momente und Gespräche, wenn wir uns sehen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 5
1.1 Motivation 5
1.2 Aufgabenstellung 6

2 Grundlagen und Stand der Technik 8
2.1 Metall-Keramik-Verbunde 8
2.1.1 Verbundwerkstoffe 8
2.1.2 Werkstoffverbunde 10
2.1.3 Functionally Graded Materials (FGM) 11
2.2 Verbundkomponenten 13
2.2.1 17-4PH Stahl 14
2.2.2 Crofer 22APU Stahl 14
2.2.3 Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) 15
2.3 Verbindungsmechanismen 17
2.3.1 Kraft-, Form und Stoffschluss 17
2.3.2 Materialbindung über Lote 18
2.3.3 Co-Fertigung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden 21
2.3.3.1 Pulvermodifizierung 21
2.3.3.2 Co-Formgebung 21
2.3.3.3 Co-Sinterung 24
2.4 Korrosionsverhalten 27
2.4.1 (Oxid-) Keramik 27
2.4.2 (Chrom-) Stahl 28
2.4.3 Stahl-ZrO_2-Verbunde 30

3 Experimentelle Durchführung 31
3.1 Prozess 31
3.1.1 Werkstoffe 32
3.1.2 Pulvermodifizierung 32
3.1.3 Zusatzstoffe 34
3.1.4 Suspensionsaufbereitung 35
3.1.5 Formgebung 36
3.1.5.1 Foliengießen und Streichen 36
3.1.5.2 Grün-in-Grün Gießen, Laminieren und Zuschnitt 36

3.1.6 Entbinderung 37
3.1.7 Sinterung 39
3.2 Werkstoffanalysen 40
3.3 Simulation der chemischen Thermodynamik 43
3.4 Auslagerungsversuche 44
3.4.1 Flüssige Medien 45
3.4.2 Salzhaltige Medien 45
3.4.3 Medizinisch relevante Medien 45
3.4.4 Schnelltests 46
3.4.5 Elektrochemische Charakterisierung 48

4 Ergebnisse und Auswertung 49
4.1 Gefüge und Phasenanalyse 49
4.1.1 Einzelkomponenten 49
4.1.1.1 Kohlenstoff- und TG-Analysen 49
4.1.1.2 Sinterschwindung 52
4.1.1.3 Gefüge 53
4.1.2 Werkstoffe im Verbund 56
4.1.2.1 Kohlenstoffmessung 56
4.1.2.2 Gefüge 57
4.1.2.3 Verbundgrenzfläche 58
4.1.3 Phasenbildung und Ausscheidungen 60
4.1.3.1 Stahl 60
4.1.3.2 Keramik 65
4.1.3.3 Grenzfläche 66
4.1.3.4 Thermodynamische Berechnungen 69
4.2 Korrosionsergebnisse 73
4.2.1 Makroskopische Korrosionserscheinungen 73
4.2.2 Auswertung der Masse- und Volumenänderung 76
4.2.2.1 Salzsäure 77
4.2.2.2 DMEM und Schweißsimulanz 79
4.2.2.3 Schwefelsäure 80
4.2.3 Elektrochemische Korrosion 83
4.2.3.1 Ruhepotentiale 83
4.2.3.2 Zyklovoltammogramme 84
4.2.4 Gefüge nach den Auslagerungsversuchen 86
4.2.4.1 Querschliffuntersuchungen 87

4.2.4.2 Oberflächenuntersuchungen 90
4.2.4.3 Phasenbildung und Ablagerungen 97

5 Zusammenfassung 104

Literaturverzeichnis I

Abkürzungsverzeichnis XIII

Abbildungsverzeichnis XIV

Tabellenverzeichnis XVI

A - Anhang XVII

1 Einleitung

Die Verbundbildung stellt eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, um Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe zu vereinen. Bei der Kombination von metallischen und keramischen Materialien ergeben sich hochtemperatur- und korrosionsbeständige Verbunde. Dabei wird die Herstellung von co-gesinterten Metall-Keramik-Werkstoffverbunden von einer Vielzahl von Einflüssen begleitet. Über die komplette Fertigungskette hinweg werden Prozessparameter ausgewählt und eingestellt, die sich auf das Gefüge und das Korrosionsverhalten maßgeblich auswirken. Von der Suspensionsaufbereitung, über die Formgebung bis hin zur Wärmebehandlung beeinflussen zahlreiche Faktoren die Werkstoffeigenschaften der Verbunde, welche in der vorliegenden Arbeit näher beleuchtet werden. Ziel ist es, die Gefügeausbildung im Werkstoffverbund während der Herstellung sowie die Korrosionseigenschaften des Werkstoffverbundes unter einsatznahen Bedingungen zu untersuchen und damit eine metall-keramische Co-Fertigung zu entwickeln, deren Prozessparameter die Gefüge- und Korrosionseigenschaften des Verbundes nicht negativ beeinflussen.

1.1 Motivation

Durch die Verbindung metallischer und keramischer Werkstoffe ergeben sich neue Eigenschaftskombinationen, die für strukturelle und funktionelle Anwendungen genutzt werden können. Das Fügen von Metallen und Hochleistungskeramiken zu Werkstoffverbunden führt zu Produkten, die gleichzeitig elektrisch leitend und nach außen isolierend wirken oder auch die Verschleißbeständigkeit der harten Komponente mit der Duktilität des plastischen Materials vereinen. Aufgrund der Möglichkeit, diese vorteilhaften Charakteristika miteinander zu verbinden, stellen diese Verbunde eine attraktive Alternative zum Einsatz der reinen Materialien dar. Für die Fertigung der Werkstoffverbunde ist die Abstimmung der Bindungsmechanismen der unterschiedlichen Werkstoffklassen unabdinglich. Bisher können direkte Bindungen zwischen den Komponenten nur durch Gasphasenabscheidung, thermischen Spritzverfahren oder Siebdruck in geringen Schichtdicken und mehreren Herstellungsschritten erzeugt werden. Um große Verbundbauteile zu fertigen, werden neben den mechanischen Verbindungen, wie Einpressen oder Aufschrumpfen, durch chemische Fügeverfahren zusätzliche Materialien eingebracht, die die Verbundeigenschaften dominieren. Das Hart- oder Aktivlöten zählt zu den herkömmlichen Fügeverfahren für die Herstellung von Werkstoffverbunden mit metallischer und keramischer Komponente.

Die Co-Fertigung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden ist durch eine prozess- und ressourceneffiziente Herstellung gekennzeichnet. Dabei werden beide Materialien über ein keramtechnologisches bzw. pulvermetallurgisches Verfahren miteinander kombiniert, indem die Werkstoffkomponenten nach der Formgebung miteinander zu einem Grünkörper verbunden werden, um anschließend in einer gemeinsamen Wärmebehandlung, der Co-Entbinderung und Co-Sinterung, zum Verbundbauteil verarbeitet zu werden. Zur Fertigung dieser Verbunde müssen neben dem verfahrensspezifischen Verständnis genaue Kenntnisse über die grundlegenden werkstoffphysikalischen Mechanismen des Zustandekommens einer Verbindung bei der Formgebung und vor allem dem Sintern sowie über die sich einstellenden Eigenschaften vorhanden sein. Neben dem sich ausbildenden Gefüge und der Grenzflächenbindung sind die Langzeit- und Korrosionseigenschaften von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zu an-

deren Fügemethoden werden durch dieses Verfahren die Einsparung von Wärmebehandlungsschritten und die Verwendung von Fremdphasen zur Verbundbildung, wie es beispielsweise beim Löten üblich ist, ermöglicht.
Durch die Nutzung massentauglicher Formgebungsverfahren, wie z. B. des Foliengießens bzw. -streichens oder des Spritzgießens, wird eine kostengünstige Herstellung gestattet. Die Verbundbildung ohne die Anwendung eines weiteren Materials und zusätzlicher Fügeschritte, verbessert die Korrosions- und Langzeitstabilität der Bauteile, insofern die Werkstoffeigenschaften beider beteiligter Komponenten unverändert bleiben. Um genau diesem Anspruch gerecht zu werden, besteht derzeit ein hoher Forschungs- und Entwicklungsbedarf in der Feinabstimmung der Prozessparameter. Diese beeinflussen die Eigenschaften der Verbunde und müssen anwendungsspezifisch eingestellt werden. Von der Materialauswahl und Suspensionszusammensetzung über das Wärmebehandlungsregime und die dazugehörige Atmosphäre ergibt sich eine große Anzahl an Stellgrößen, die die Werkstoff- und Verbundeigenschaften beeinflussen.
Dazu wird in dieser Arbeit ein Beitrag geleistet, indem die werkstoffwissenschaftliche Untersuchung der Metall-Keramik-Werkstoffverbunde in Abhängigkeit der prozessbestimmenden Parameter erfolgt. Neben der eingehenden Analyse der Werkstoffkomponenten wird der Fokus auf die Grenzflächenbildung und deren Einfluss auf die Korrosionseigenschaften des Verbundes gelegt.

Für die Anwendung von Stahl-Zirkonoxid-Werkstoffverbunden besteht ein großes Interesse im Bereich der Medizin- und Energietechnik. Unter Verwendung von nichtrostenden Stählen und Hochleistungskeramiken mit hoher Festigkeit, Bruchzähigkeit und isolierenden Eigenschaften ergibt sich speziell in diesen Branchen ein hohes Potential für deren Nutzung.
In dem Gebiet der Medizintechnik werden Instrumente, wie Scheren, Zangen oder Greifer, aus korrosionsbeständigen Stählen gefertigt. Zur Nutzung von bipolaren Eigenschaften im chirurgischen Einsatz kommen derzeit polymere Isolationsschichten oder keramische Applikationen zum Einsatz, die über Lot- und Klebefügung oder thermisches Spritzen aufgebracht werden. Allen Verfahren gemeinsam ist die unzureichende Korrosionsstabilität im Langzeiteinsatz solcher Instrumente, die durch die Co-Fertigung zusätzlich verbessert werden kann. Die gleichzeitige Kosteneinsparung beim Herstellungsprozess kommt vor allem der Fertigung von metallgetragenen Brennstoffzellen (MSC) für die Energietechnik zugute. Weitere Einsatzbereiche der Werkstoffverbunde sind unter anderem hochtemperaturbeständige Filterwerkstoffe zur Gastrennung in der Automobilindustrie, hochbelastbare Rohrleitungen in Chemiefabriken oder verschleißfeste Bauteile für hochabrasive Anwendungen.

1.2 Aufgabenstellung

Metall-Keramik-Werkstoffverbunde sollen mittels Co-Fertigung hergestellt und hinsichtlich ihrer Werkstoffeigenschaften beurteilt werden. Als Verbundmaterialien kommen für die keramische Komponente Zirkoniumdioxid und für die Metallkomponente nichtrostende Stähle als anwendungsnahe Werkstoffe in der Medizintechnik (chirurgische Instrumente) bzw. der Energietechnik (Brennstoffzellen) infrage.
Anhand von Gefügeanalysen werden die auf die Material- und Verbundeigenschaften Einfluss nehmenden Prozessparameter identifiziert und die entstehenden Werkstoffverbunde charakterisiert. Dafür werden gesinterte Einzel- und Verbundproben der beteiligten Komponenten gefertigt und element- sowie phasenanalytisch vergleichend untersucht. Die Analyse soll so-

wohl die Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften beinhalten, als auch die Verbundbildung an der Grenzfläche der beiden Materialien beschreiben. Weiterhin sollen die Auswirkungen der Co-Fertigung auf das Verbundsystem analysiert und in Bezug auf die Korrosionseigenschaften der Werkstoffverbunde betrachtet werden. Zur Charakterisierung der Langzeit- und Korrosionsstabilität dienen einsatznahe Auslagerungsversuche, deren Auswertung im Vergleich zu den gesinterten Proben erfolgen soll.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Metall-Keramik-Verbunde

Die Herstellung von Verbunden unterschiedlicher Werkstoffklassen erfordert die Abstimmung der beteiligten Komponenten hinsichtlich ihrer Kompatibilität. Bei der Verbundbildung von Metall und Keramik ist die Anpassung der thermischen Eigenschaften ausschlaggebend, um die Materialien pulvermetallurgisch bzw. partikeltechnologisch zu kombinieren. Diese Fertigungsroute erfordert außerdem die gemeinsame Wärmebehandlung, auch als Co-Sinterung bezeichnet, der beteiligten Werkstoffe. Es können Verbundwerkstoffe, die sich durch ihre makroskopische Homogenität sowie veränderten Eigenschaften im Vergleich zu den Einzelkomponenten auszeichnen, und Werkstoffverbunde, welche aus mindestens zwei getrennt voneinander vorliegenden Komponenten bestehen, unterschieden werden. Nicht jede Materialkombination ist möglich, da aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten (TAK) und Sintereigenschaften viele Metall-Keramik-Verbunde nicht erzeugt werden können. Stabilisiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2) und einige nichtrostende Stähle stellen aufgrund ihrer ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten geeignete Verbundpartner dar [1]. Zwischen Legierungselementen von Stählen und Zirkoniumdioxid ist keine direkte Phasenbildung möglich; jedoch gibt es viele, aus den Stahlelementen entstehende Oxide wie FeO, Cr_2O_3, Mn_2O_3 oder SiO_2, die mit ZrO_2 neue Phasen bilden können [2-3]. Es werden fortführend vorzugsweise Metall-Keramik-Verbunde beschrieben, die sich mit der Verbindung von Stählen und Oxidkeramiken beschäftigen. Die Verbundbildung durch gezielte Oxidation von reinen Metallen, wie beispielsweise Al-Al_2O_3-Verbunde [4], wird nicht näher beleuchtet.

2.1.1 Verbundwerkstoffe

Zu den Verbundwerkstoffen zwischen Metall und Keramik gehören die MMC (Metal Matrix Composites) [5-6], CMC (Ceramic Matrix Composites) sowie Faserverbundwerkstoffe. Sie zeichnen sich durch einen Partikelverbund bzw. einer homogenen Mischung aus beiden Werkstoffkomponenten aus [7]. Das Ziel der Herstellung von Verbundwerkstoffen ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten [8-9]. Keramiken können durch Zugabe von Metallpartikeln eine höhere Festigkeit oder Duktilität erreichen, während Metalle von den Härte- und Verschleißeigenschaften der keramischen Materialien profitieren. Die Einbringung von Fasern soll vordergründig zur Verminderung der Rissausbreitung dienen [10]. Wang et al. beschreibt die gezielte Einbringung von metallischen und keramischen Fasern in eine Keramikmatrix zur Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften. Während Mullitfaser vordergründig die Tribologie und Stahlfasern die Festigkeit des Verbundes verbessern, kann eine Mischung beider Faseranteile zur allgemeinen Optimierung der mechanischen Eigenschaften führen [11].

Zur Partikelverstärkung von ZrO_2-CMC verwenden Wildan et al. Chrom, Eisen und einen austenitischen Stahl. Bei der Cr-Zugabe sind keine chemischen und physikalischen Effekte zu beobachten, jedoch wird durch Fe-Partikel die tetragonale Phase des ZrO_2 destabilisiert und es bildet sich eine Grenzflächenphase aus. Auch ist die Zugabe von Stahlpartikeln nicht vorteilhaft, da sich viele Mikrorisse ausbilden, die sich negativ auf die thermische Diffusion auswirken und somit der Anwendbarkeit als SOFC-Werkstoff entgegenstehen [12]. Die entstehenden Mikrorisse können durch Auswahl von zueinander passenden Werkstoffen vermieden

werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient sowie die Schwindung beider Komponenten spielen dabei eine entscheidende Rolle.
Durch die duktilen Partikel lassen sich die mechanischen Eigenschaften der CMC optimieren. Diese Verbesserung der Matrixeigenschaften geht allerdings immer mit der Verschlechterung der Hochtemperatur- und Verschleißeigenschaften einher, sodass keine konsequente Werkstoffoptimierung möglich ist [13].
Weitere Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen sind unter anderem die Infiltration hochporöser Metallschäume (NiCr2080) mit vollstabilisierter ZrO_2(8Y) -Keramik [14] oder die Extrusion von 316L/PSZ-Verbundwerkstoffen zur Verwendung als tubulare SOFC [15].

In einem Sonderforschungsbereich (SFB 799) beschäftigen sich mehrere Institute der TU Bergakademie Freiberg mit der Herstellung von Verbundwerkstoffen auf Basis von Stählen und teilstabilisierten Zirkroniumdioxid. Die Komposite werden aus TRIP (Transformation Induced Plasticity)- bzw. TWIP (Twinning Induced Plasticity)-Stählen, die sich durch ihre Superplastizität aufgrund von Martensit- oder Zwillingsbildung auszeichnen, sowie Magnesiumoxidstabilisierten ZrO_2 hergestellt. Die Verwendung von Mg-PSZ ist durch dessen hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Stahlschlacken begründet. Durch Zugabe von TiO_2 mit Al_2O_3 oder $MgAl_2O_4$ kann die Korrosionsbeständigkeit und die thermische Schockbeständigkeit zusätzlich verbessert werden [16].
Für die TRIP/Mg-PSZ Werkstoffkombination kommt die Formgebung über Extrusion zum Einsatz, um Wabenstrukturen mit erhöhten Energieabsorptionseigenschaften zu fertigen. Neben der superplastischen Eigenschaften des Stahles spielt die spannungsinduzierte Phasenumwandlung von tetragonalen zur monoklinen ZrO_2-Phase eine entscheidende Rolle bei den umwandlungsverstärkenden Eigenschaften des Verbundes. Der Deformationsmechanismus wird durch den Anteil an Mg-PSZ, die Art und Höhe der Spannungen und die Dichte des Verbundes beeinflusst [17]. Ein Festigkeitsanstieg der extrudierten Waben kann nachgewiesen werden [18]. Die auftretende Umwandlungsverstärkung kann durch in-situ Messungen der Druckspannungen und gleichzeitiger Beobachtung der Phasenumwandlung mittels EBSD (Electron Backscatter Diffration) dargestellt und somit ein Zusammenhang zwischen lokaler Deformation und Verfestigungseffekten hergestellt werden [19].
Wenn keramische Schäume mit TRIP-Stahl infiltriert werden, ergeben sich MMC mit minimal erhöhter Streckgrenze der Druckfestigkeit. Jedoch überwiegen bei Zugfestigkeitsprüfungen die Eigenschaften der keramischen Komponente, sodass zwar eine martensitische Transformation, die duktiles Verhalten hervorruft, aufgetreten ist, sich aber für diese Formgebungsmethode keine verbesserten Verbundeigenschaften ergeben [20]. Die martensitische Umwandlung eines MMC, die im TRIP-Stahl und in der ZrO_2-Keramik während einer Spannungsinduzierung auftritt, kann nach eingehender Untersuchung der Orientierungsbeziehungen der Kristallite im Verbundwerkstoff nachgewiesen werden. Dabei geht die Transformation im TRIP immer mit einer plastischen Deformation einher [21]. Ein Modell zur Beschreibung von Fließspannungen von TRIP-Stählen und einem zweikomponentigen MMC-System haben Wolf et al. entwickelt [22].
Weitere Formgebungsmethoden zur Herstellung dieser Verbundwerkstoffe sind die Fertigung von Hohlkugeln [23] oder die Entwicklung von MMC auf Basis papiertechnologischer Herstellungsverfahren. Dazu wird das metallische und keramische Pulver mit Papieranteilen vermischt, welche anschließend wieder ausgebrannt werden. Es entstehen Multilagen-Komposite (Multilayer-Matrix Composites), die ein sprödes Bruchverhalten und wenig plastische Deformation aufweisen. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf dem Restkohlenstoffgehalt liegen, da bei einem hohen Zelluloseanteil die Kohlenstoffausbeute nach dem Entbinderschritt

negative Auswirkungen auf den Stahl haben kann [24]. Interkristalline Korrosion und Chromcarbidbildung sind die Folgen, die zur Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften führen. Weitere Phasenbildungen können durch Reaktion des Legierungselements Mangan und der Keramik an der Metall-Keramik-Grenzfläche entstehen, indem sich $MnSiO_4$ bildet. Außerdem können Risse aufgrund unterschiedlicher TAK an den Phasengrenzen entstehen. Auch Restporosität im Verbundwerkstoff führt zu ungünstigeren Werkstoffeigenschaften [25]. Weigelt et al. zeigt weiterhin, dass die Festigkeit und Plastizität mit steigendem Keramikanteil von 0-10% sinkt und das Deformationsverhalten direkt mit den mechanischen Eigenschaften zusammenhängt [26]. Im Gegensatz dazu steigt bei der Herstellung eines CMC die Bruchfestigkeit und die Energieabsorption kann verdreifacht werden, indem 10-30% austenitische Cr-Ni-Stahlpartikel zugegeben werden [27].

Die beschriebenen Werkstoffsysteme stehen in engem Zusammenhang zu den ausgewählten Materialien für diese Arbeit. Die Mechanismen, wie sie in den Verbundwerkstoffen auftreten, können sich ähnlich in den angestrebten Metall-Keramik-Verbunden abbilden lassen. So können beispielsweise Reaktionen an Partikelgrenzflächen auch am Interface von Werkstoffverbunden auftreten oder die Einflussfaktoren auf die Eigenschaften auch in anderen Verbundsystemen wiedergefunden werden.

2.1.2 Werkstoffverbunde

Im Gegensatz zu den Verbundwerkstoffen sind die Werkstoffverbunde durch die Verbindung reiner Materialien in Form der Einzelkomponenten gekennzeichnet, die nur an ihrem Berührungspunkt eine schmale Durchmischungszone aufweisen können. Die Grenzfläche vereint die sonst vollständig getrennt voneinander vorliegende keramische und metallische Komponente. Klassische Beispiele für Werkstoffverbunde sind Fügeverbindungen, die über Lote, Schweiß- oder mechanische Verbindungen (vgl. 2.3.1) erzeugt werden. Außerdem können bevorzugt keramische Beschichtungen im nm-µm Bereich über chemische (CVD, chemical-) oder physikalische Abscheideprozesse (PVD, physical vapour deposition) und verschiedene Arten des thermischen Spritzens auf metallische Bauteile aufgebracht werden [7]. Aufgrund der Nachteile der letztgenannten Methoden, welche in der kostenintensiven Verbundfertigung und der Abscheidung lediglich dünner Schichten liegen, wird auf die Beschichtungsverfahren nicht näher eingegangen. Für die Herstellung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden über Fügeverbindungen wird in 2.3.2 ein umfassender Überblick zu den möglichen Lotmaterialien im Aktivlötprozess gegeben.

Wird von zwei pulverförmigen Ausgangsstoffen ausgegangen, so werden diese mittels partikeltechnologischer Formgebungsverfahren im Grünzustand miteinander verbunden. Dies geschieht beim Co-Fertigungsprozess jedoch im Gegensatz zu den von Potente et al. beschreiben Kleben oder Schweißen [28], sodass weder eine dritte Komponente noch ein chemisches oder physikalisches Beschichtungsverfahren zur Herstellung der Metall-Keramik-Verbunde verwendet wird.
Das Herstellungsprinzip der Co-Fertigung wird von Dourandish et al. beschrieben. Dieser verwendet ein 3 mol% stabilisiertes ZrO_2 (3Y-TZP) und verschiedene nichtrostende Stähle für die metall-keramischen Werkstoffverbunde. Die Formgebung erfolgt über das partikeltechnologische Verfahren des Pressens und die Untersuchungsschwerpunkte liegen bei dem Sinterverhalten und der Phasenausbildung innerhalb der Werkstoffverbunde [29-30]. Speziell wird auf

die Schwindungsanpassung und deren Einflüsse bezüglich der Sinteratmosphäre eingegangen [29] und Elemente wie Chrom als Vermittler zwischen den beiden Werkstoffen identifiziert. Die Zugabe von Bor soll die Verbundfestigkeit verbessern. Außerdem wird die Bildung eines Interfaces betrachtet sowie dessen Zusammensetzung analysiert. Eine Anpassung der beiden Komponenten kann durch eine chemische Bindung an der Grenzfläche und Versetzungen erfolgen, die die Differenzen der Kristallstrukturen angleichen können [30].

Der Fokus der Werkstoffverbund-Herstellung liegt in der vorliegenden Arbeit auf der Co-Fertigung, die in 2.3.3 eingehend beschrieben wird. Dazu gehören die Co-Formgebung (2.3.3.2) und die Co-Sinterung (2.3.3.3). Beide Verfahrensschritte verlangen eine genaue Abstimmung der Verbundkomponenten. Die chemische Zusammensetzung der Grünlinge und die Wärmebehandlungsparameter müssen zum einen zu einer festen Verbindung der Materialien und zum anderen kompatibel mit den einzelnen Werkstoffen sein, sodass jede Komponente für sich bestmögliche Eigenschaften erhalten kann.

2.1.3 Functionally Graded Materials (FGM)

Bei den Functionally Graded Materials handelt es sich um eine spezielle Form der Werkstoffverbunde, die je nach Anzahl und Übergang der erzeugten Schichten auch Charakteristika von Verbundwerkstoffen aufweisen.
Der grundlegende Aufbau von FGM kann werkstoffunabhängig von der Partikel- oder der Porengrößenverteilung bestimmt sein. Watanabe et al. untersuchen die Verteilung von 5 verschiedenen Partikelgrößen in einem über eine zentrifugale Formgebungsmethode hergestellten Probekörper. Aufgrund der Zentrifugalkräfte kann ein FGM erzeugt werden, bei dem die durchschnittliche Partikelgröße außen größer ist als innen [31]. Die Porengrößenverteilung wird durch Brands für stahlgestützte FGM untersucht, die als mikroporöse Membranen mit gradiertem Aufbau erzeugt werden sollen. Es werden gezielt Zwischenschichten mit abnehmender Porengröße und Schichtdicke hergestellt, um eine bessere Durchströmbarkeit zu erreichen [32].

Ebenfalls sind Entwicklungsarbeiten zu Metall-Keramik-FGM vermehrt zu finden. Die Grenzflächen dieser Verbunde können partikelbezogen, wie bei den Verbundwerkstoffen, und gleichzeitig flächig als Interface, wie bei Werkstoffverbunden, auftreten. Für die Verbindung von Al_2O_3 und Chrom werden beispielsweise 3 Zwischenschichten mit einer Gesamtdicke von 3 mm eingebracht, um die durch Differenzen im TAK entstehenden Restspannungen zu minimieren. Dabei ist die Dicke und chemische Zusammensetzung der Schichten essentiell für die Festigkeit des Verbundes. Je mehr und je dicker die Schichten sind, desto schwieriger ist auch die Herstellung der FGM [33]. Einen 16-schichtigen Verbund können Yeo et al. fertigen, indem sie die Rissbildung durch zunehmendes Pressen der Proben mit steigender Schichtdicke vermindern [34]. In Abbildung 2-1 ist dazu ein 6-schichtiger Verbund aus ZrO_2 und 316L dargestellt.

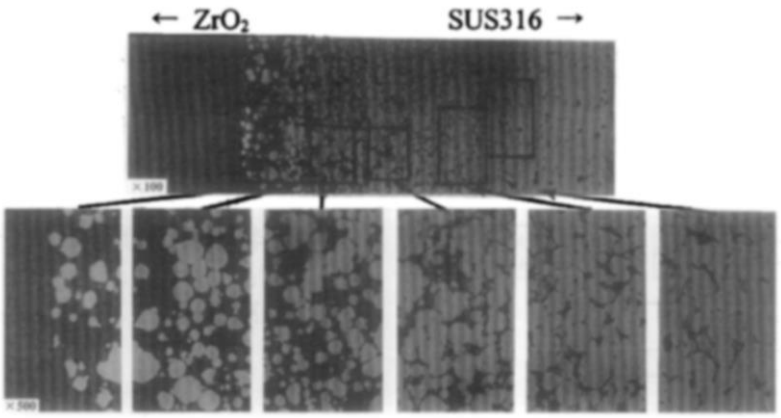

Abbildung 2-1: FGM aus ZrO_2 und 316L aufgebaut aus 6 Schichten mit 5 Grenzflächen [34]

Über einen lasergestützten Prozess lassen sich gradierte Werkzeugoberflächen herstellen, sodass auf Substrate aus Grauguss oder Kaltarbeitsstahl eine funktionelle (Verschleiß) oder Schutzschicht (Korrosion) aus ZrO_2 mittels Laserstrahldispergierens aufgetragen wird [35]. Ein weiteres Formgebungsverfahren zur Herstellung von FGM ist das Spark Plasma Sintering (SPS), bei dem durch die Zündung eines Plasmas in einem leitfähigen Material eine schnellere Sinterung eines dichten Probekörpers erfolgen kann. Für ZrO_2 und 316L lässt sich somit die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit der Dicke der Zwischenschichten und auch Biege- und Verschleißfestigkeiten des Verbundes erhöhen [36]. Tokita stellt mit dieser Methode einen Verbund aus TZP und nichtrostenden 410-Stahl mit 11 Zwischenschichten innerhalb von 58 min her [37].

Eingehende Untersuchungen zum Fertigungsprozess von FGM werden durch Schmauder durchgeführt. Das thermomechanische Verhalten dieser Verbunde wird an verschiedenen metallischen und metall-keramischen Zweikomponentensystemen mit Matrizitätsmodellen analysiert. Durch das Spannungs-Dehnungsverhalten in den einzelnen Schichten, die sich wie Verbundwerkstoffe verhalten, kann die Entstehung von Eigenspannungen im Gefüge nachgewiesen werden. Ebenso kann das elastisch-plastische Verformungsverhalten der Schichten mit diesem Modell simuliert werden [38]. Die Mikrostruktur von einem Ti-ZrO_2 FGM zeigt erneut, dass diese Verbundsysteme sowohl Eigenschaften der Werkstoffverbunde als auch der Verbundwerkstoffe aufweisen. An der Grenzfläche dieser Materialkombination entsteht kein Interface. Der Übergang beider Werkstoffe entsteht nur durch Partikelvermischung aufgrund der Formgebung über einen pulvermetallurgischen Prozess. Die martensitische Umwandlung von tetragonalen zu monoklinen ZrO_2 wird an diesem Interface gefördert [39].

Die Vermischung der Verbundsysteme führt zwangsläufig zum Auftreten mehrerer Verbindungsmechanismen. Mit Ausbildung eines Interfaces tritt eine stoffschlüssige Verbindung auf. Wenn sich keine Grenzflächenphase ausbildet, aber für FGM typische Mischungserscheinungen der Partikel an der Grenzfläche entstehen, können Kraft- oder Formschluss zur Verbundfestigkeit beitragen. Gerade bei Werkstoffverbunden und FGM sind diese Mechanismen essentiell für deren Bindungseigenschaften.

2.2 Verbundkomponenten

Um einen Werkstoffverbund aus Oxidkeramik und nichtrostenden Stahl fertigen zu können, müssen vorerst die Eigenschaften beider Verbundkomponenten beleuchtet werden. Diese wirken sich auf die Verbundbildung aus und kennzeichnen die entstehenden Eigenschaften des Werkstoffverbundes.

Tabelle 2-1: Eigenschaften und Zusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe[1,7,40-41]

Werkstoffe	**ZrO_2**	**Crofer 22APU**	**17-4PH**
Bezeichnung	Yttrium teilstabilisiertes ZrO_2 (YSZ)	X1CrTiLa22 1.4760	X5CrNiCuNb16-4 1.4542
Phasenzusammensetzung	Teilstabilisierung mit 3 Mol% Yttriumoxid	ferritischer Cr-Stahl	martensitischer Cr-Ni-Cu-Stahl
Schmelztemperatur	2680°C	1530°C	1440°C
α von RT-1000°C (linearer therm. Ausdehnungskoeffizient)	8-13 * 10^{-6}/K	10-13 * 10^{-6}/K	10-12 * 10^{-6}/K
Hauptelemente/ Hauptphasen (Ma%)	92,22% ZrO_2	76,38% Fe 22,0% Cr	74,78% Fe 16,0% Cr
Materialzusätze/ Legierungselemente (Ma%)	5,25% Y_2O_3 0,25% Al_2O_3 0,003% SiO_2 0,002% Fe_2O_3 0,03% Na_2O	0,48% Mn 0,32% Si 0,27% La 0,05% Ti ≤ 0,01%: C, Cu, Al, S, P	3,7% Ni 3,5% Cu 0,7% Mn 0,6% Si 0,4% Mo 0,29% Nb ≤ 0,01%: C, S, P

Als Werkstoffkomponenten stehen zwei nichtrostende Stähle, ein hochlegierter, martensitischer Chrom-Nickel-Kupfer-Stahl 17-4PH (1.4542 bzw. X5CrNiCuNb16-4) und der ferritischer Cr-Stahl Crofer 22APU (1.4760 bzw. X1CrTiLa22) zur Verfügung. Die keramische Komponente ist durch ein 3 Mol% Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid, fortführend als YSZ (yttria stabilized zirconia) bezeichnet, besetzt.
Die Abstimmung der physikalischen Eigenschaften beider Komponenten ist einerseits unerlässlich für die Co-Fertigung der Verbunde. Die Sintertemperaturen und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten müssen aufeinander abgestimmt sein, um eine defektfreie Verbundbildung mit der angestrebten Schwindung und somit auch Verdichtung zu erreichen. Die aufgeführten Werkstoffe eignen sich dahingehend zur Herstellung co-gesinterter Verbunde. Andererseits wird die Materialauswahl durch die angestrebten Anwendungsgebiete bestimmt. Für die medizintechnischen Werkstoffverbunde kommt der 17-4PH Stahl in Verbindung mit YSZ und für den Einsatz in der Energietechnik kommen Crofer 22APU-YSZ-Verbunde infrage.

2.2.1 17-4PH Stahl

Bei diesem Stahl handelt es sich um einen sogenannten nichtrostenden Stahl, dessen Legierungszusammensetzung insbesondere für Anwendungen in der Medizintechnik zur Herstellung chirurgischer Instrumente entwickelt wurde. Als pulvermetallurgischer Werkstoff wird der 17-4PH Stahl vordergründig in der Formgebungstechnologie des Spritzgusses erwähnt. Er wird als Feedstock einzeln und in Verbindung mit verwandten Stählen, wie dem 316L, zu zweikomponentigen Bauteilen verarbeitet [42-43]. Der Sintervorgang dieser spritzgegossenen Bauteile wird unter verschiedenen Schutz- und teilweise reduzierenden Atmosphären beleuchtet [44-45]. Neben der Vakuumsinterung [46] werden auch vergleichende Untersuchungen zum Einfluss der Sinteratmosphäre, die auch aus Argon oder Varigon mit Wasserstoffanteilen zusammengesetzt sein kann, auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften der Stähle betrachtet [47-48]. Die Verwendung von Hochvakuum ab 10^{-3} mbar ist notwendig, da ansonsten der Anteil der Sauerstoffatome zu hoch ist und die Oxidation des Stahles bei hohen Temperaturen voranschreitet. Unter Argon lassen sich viele Ausscheidungen nachweisen, die mit dem 5%igen Anteil an Wasserstoff im Varigon abnehmen. Bei dieser Menge Wasserstoff kommt es bei einem austenitischen Stahl nicht zur Versprödung; ferritische Stähle sind anfälliger auf Wasserstoffverprödung [49].

17-4PH wird auch als Chirurgenstahl bezeichnet, weil er speziell im Bereich der Medizintechnik eingesetzt wird. Dessen Eigenschaften [50], welche durch seine spezielle Legierungszusammensetzung [40] geprägt sind, genügen den Ansprüchen, die während des Einsatzes als chirurgisches Instrument gefordert sind. Wu et al. [51] hat in diesem Zuge den bereits beschriebenen Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Sinterschwindung, die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenen 17-4PH beschrieben. Es wird eine H_2-Sinterung sowie eine Entbinderung bis 600°C empfohlen, um den bei der Feedstockherstellung eingebrachten Kohlenstoff, der sich in den Binderkomponenten befindet, nahezu vollständig zu entfernen. Weniger Restkohlenstoff nach der Entbinderung fördert die Verdichtung des Stahles und führt somit zu weniger Poren; die Stahleigenschaften bleiben erhalten. Ebenfalls hat sich Murray et al. [52] mit dem Spritzguss von 17-4PH beschäftigt und den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf den Prozess und die Eigenschaften des Stahles betrachtet. Dabei wird ersichtlich, dass sich viele Arbeitsgruppen mit der Pulvermetallurgie des Stahles beschäftigen, jedoch wird nur der Spritzguss erwähnt.
Eine Übertragung auf andere Formgebungsverfahren ist nur eingeschränkt möglich, da besonders der Entbinderungsschritt individuell auf die verwendeten Binder- und Additivkomponenten der jeweiligen Formgebung angepasst werden müssen. Die daraus resultierenden Eigenschaften, die Mikrostruktur und der Einfluss des Restkohlenstoffgehaltes sind daher ebenfalls abhängig von der Fertigungsmethode.

2.2.2 Crofer 22APU Stahl

Der Stahl Crofer 22APU zeichnet sich durch eine weniger komplexe Legierungszusammensetzung aus [41]. Er ist eine Spezialanfertigung von Thyssen Krupp als Werkstoff für die Herstellung von metallgetragenen Brennstoffzellen MSC-SOFC (Metal Supported Solid Oxid Fuel Cells) [53]. Dieser Stahl wurde speziell für den Einsatz von Brennstoffzellen im Automobilbau entwickelt und besitzt die einzigartige Fähigkeit, bei den hohen Betriebstemperaturen von bis zu 900°C den Umgebungsbedingungen standzuhalten. Dafür verantwortlich sind unter ande-

rem die Legierungselemente Lanthan, Titan und Mangan, die eine stabile Cr-Mn-Schutzschicht erzeugen, welche Chromiumabdampfungen verhindert und in seiner Spinell-Form gleichzeitig elektrische Leitfähigkeit mit sich bringt. Der größte Vorteil gegenüber anderen hochchromhaltigen SOFC-Stählen ist somit auch die hohe Beständigkeit gegen Oxidation bei hohen Temperaturen [54].

2.2.3 Yttrium teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ)

Zirkoniumdioxid (ZrO_2) liegt in der Natur als Baddeleyit (96% ZrO_2) vor. Um technisches ZrO_2 zu gewinnen, wird Zirkon ($ZrSiO_4$) thermisch oder chemisch zersetzt und anschließend gereinigt, sodass ein maximaler Hafnium-Restgehalt von 1-3 % in den Rohstoffen zurückbleibt [7].

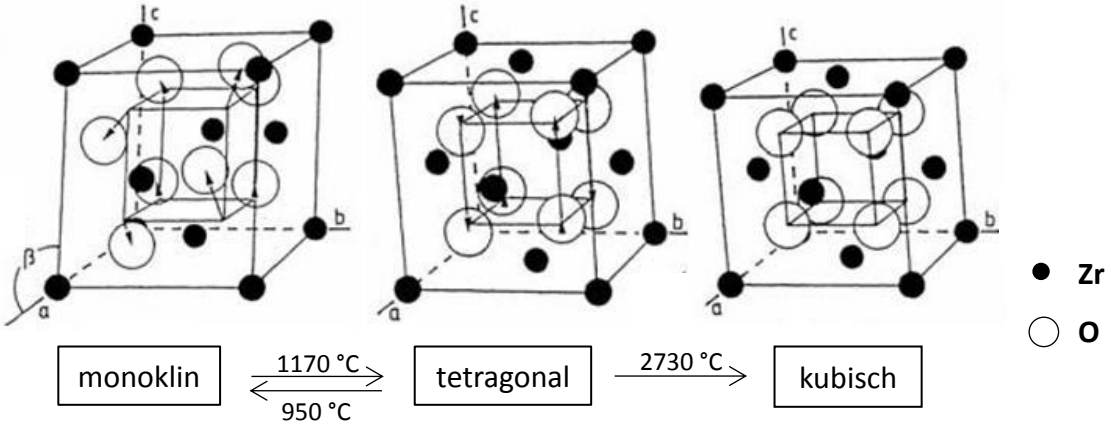

Abbildung 2-2: Kristallstrukturen und Umwandlungstemperaturen der ZrO2-Modifikationen [7]

ZrO_2 tritt, wie in Abbildung 2-2 zu sehen, abhängig von der Temperatur in drei verschiedenen Strukturmodifikationen auf. Bei Normaldruck und einer Temperatur unterhalb von 1170 °C liegt das ZrO_2 monoklin vor, wandelt sich oberhalb 1170°C in die tetragonale Modifikation um, wobei dies mit Volumenkontraktion von 5 % bis 8 % verbunden ist und weist ab 2730 °C die kubische Phase auf. Diese Modifikationswechsel sind reversibel und werden durch thermisch bedingte Leerstellen auf den Gitterplätzen des Sauerstoffes verursacht. Aufgrund dieser Polymorphie wird kein reines ZrO_2 als technische Keramik verarbeitet, sondern voll- oder teilstabilisiertes ZrO_2. Durch Dotierung mit MgO, CaO, Y_2O_3 oder CeO_2 können die tetragonale und kubische Modifikation auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden, indem die zugegebenen Kationen die Position der Zr^{4+}-Ionen im Kristallgitter einnehmen und somit Sauerstoffleerstellen erzeugen [7].
Der Einsatz von Zirkoniumoxid in der Hochleistungskeramik geht folglich immer mit stabilisierenden Begleitoxiden, vorzugsweise Magnesiumoxid (MgO) oder Yttriumoxid (Y_2O_3), einher. Um eine möglichst effektive Umwandlungsverstärkung zu erreichen, wird die tetragonale ZrO_2-Phase bei Raumtemperatur mit MgO partiell stabilisiert – Mg-PSZ (Partially Stabilized Zirconia). Unter einer Umwandlungsverstärkung wird dabei die Festigkeitssteigerung bei PSZ- und TZP- (Tetragonal Zirconia Polycrystal) Keramiken verstanden, die durch Entstehung von Mikrorissen und die darauffolgende spannungsinduzierte Phasenumwandlung in die monokline Modifikation hervorgerufen wird. Aufgrund der damit verbundenen Volumenzunahme werden die Risse geschlossen, verlangsamt oder verzweigt. Die polykristallin stabilisierte tetragonale Phase Y-TZP besitzt exzellente mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur, weshalb sie für hochbeanspruchte Anwendungen besonders attraktiv ist. Das Y-TZP, fortführend als YSZ (yttria stabilized zirconia) bezeichnet, zeichnet sich durch eine Y_2O_3-Stabilisierung von 3 Mol% aus [1, 7]. Für eine Vollstabilisierung wird 8% des Begleitoxides hinzugegeben, wodurch

auch der Anteil der kubischen Phasenanteile steigt und die Festigkeit wieder sinkt. Bei Zugabe von noch mehr Anteilen an Yttriumoxid geht bei der Abkühlung die kubische direkt in die monokline Phase über; die tetragonale Phase wird nicht mehr erreicht [55-56].
Die verbesserte Festigkeit und der zu den verwendeten Stählen passende Wärmeausdehnungskoeffizient von 8-13 * 10^{-6} K^{-1} (von Raumtemperatur bis 1000°C) machen das YSZ zur favorisierten Keramik für einen Werkstoffverbund.

Stabilisiertes ZrO_2 ist sowohl unter oxidierender, als auch reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen beständig [1]. Während der Sinterung in reduzierender Atmosphäre können Sauerstoffatome herausgelöst werden, deren Verlust sich aber nicht negativ auf die Eigenschaften der Oxidkeramik auswirkt. Die Anwesenheit von Verunreinigungen der Ofenatmosphäre wie H_2O oder CO_2, können aufgrund der geringen hydrothermalen Stabilität von YSZ zu einem Verlust der Werkstoffeigenschaften führen. Weitere Einflussfaktoren sind die Porenanzahl und Porengröße in der Keramik, die als Defekte vor allem die Festigkeit senken und die Keramik für Korrosionsangriffe anfälliger werden lassen [55].

Liu et al. beschreiben, dass bei verschiedenen YSZ-Chargen mit Partikelgrößen von 0,08-0,5 µm die Homogenität der Poren sowie die Sinterdichte und -aktivität mit abnehmender Partikelgröße steigen. Bei zu feinen Partikeln kommt es bis zum Erreichen der maximalen Sinterdichte allerdings schneller zu Kornwachstum [57]. Für ein ausgeglichenes Sintergefüge ist folglich eine Partikelgröße aus der Mitte der untersuchten Chargen auszuwählen. Einen weiteren Einflussfaktor auf das Mikrogefüge beschreiben Li et al., die YSZ mit 2-3,5% Y_2O_3 synthetisieren. Unter 2,5% besteht keine ausreichende Stabilisierung, sodass mit steigendem Y_2O_3-Anteil gezeigt werden kann, dass kleinere Korngrößen erreicht werden können und die tetragonale und kubischen Phasenanteile sowie die Dichte des YSZ steigen. Es wird ebenfalls beobachtet, dass die Sintertemperatur einen größeren Einfluss auf das Kornwachstum hat, als die Haltezeit und dass ab 1450°C die Sinterdichte durch das Kornwachstum negativ beeinflusst wird. Die kritische Korngröße wird auf 0,5µm festgelegt [58].
Die verwendeten Sinterparameter von 1300-1450°C und eine Haltezeit zwischen 2-4 Stunden sind zielführend, um ein dichtes Gefüge ohne ein kritisches Kornwachstum herzustellen [57-58].

Die martensitische Umwandlung von der monoklinen zur tetragonalen Phase wird mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht. Durch ein HREM (High-Resolution Transmission Electron Microscope) kann sowohl die Phasentransformation an sich, als auch die Ausbildung einer Grenzflächenstruktur zwischen den beiden Phasen und das umwandlungsbedingte Auftreten von Zwillingen nachgewiesen werden [59]. Die Zwillingsbildung wird durch Mikrorisse begleitet. Beides sind Relaxationsmechanismen von Scherungs- und Dehnungsspannungen, die die Transformation begleiten [60]. Weiterhin beschreibt Zhu et al., dass die Umwandlungstemperatur stark von der Partikelgröße und von der Aufheiz- und Abkühlrate abhängig ist; die Start- und Endpunkte der Transformation verschieben sich. Mit steigender Abkühlrate verringert sich der monokline Anteil und ab ca. 100 K/min kann die tetragonal-zu-monoklin Umwandlung komplett unterbunden werden. Die verbesserten mechanischen Eigenschaften der tetragonalen Phase werden hervorgehoben [61]. Um den tetragonalen Phasenanteil zu erhöhen bzw. zu stabilisieren kann ebenfalls die Korngröße verringert werden [62].
Folglich werden die verbesserten Eigenschaften des YSZ durch Verwendung kleinerer Partikelgrößen aufgeführt und das Auftreten von verschiedenen Zwillingsarten und Mikrorissen nachgewiesen. Diese sind als Begleiterscheinungen zu der martensitischen Umwandlung

nicht vermeidbar und zeigen bei einem hohen tetragonalen Anteil keinen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des YSZ.

Um eine geeignete Kombination aus Bruchzähigkeit und Festigkeit zu erreichen, empfiehlt Casellas et al. die Verwendung eines eigens synthetisierten Y-TZP/PSZ, welches bei 1650°C und 2 Stunden Haltezeit gesintert wird. Die entstehenden gröberen tetragonalen Körner verbessern die Bruchzähigkeit. Diese tetragonalen Ausscheidungen befinden sich überwiegend in kubischen Körnern eingebettet [63]. Für YSZ als Einzelkomponente wird die Wirkung der hohen Sintertemperaturen einfach und effektiv genutzt, jedoch kann im Verbund mit Metall eine solch hohe Temperatur nicht realisiert werden.
Eine weitere Möglichkeit die Bruchzähigkeit von PSZ zu erhöhen wird durch Darolia et al. beschrieben. Für eine Wärmedämmschicht (thermal barrier coating – TBC) verwenden sie feine Chromoxidpartikel <1µm, die sich effektiv an den Körnern und Korngrenzen des Y-PSZ anlagern [64]. Das im Stahl vorhandene Chrom, welches die Cr_2O_3-Schutzschicht ausbildet, kann sich bei Kontakt zum YSZ positiv auf die Bruchzähigkeit auswirken, wenn es in die keramische Komponente diffundiert.
Eine andere Oberflächenmodifizierung beschäftigt sich mit der gezielten Entfernung der stabilisierenden Oxide, wie Yttriumoxid, um Druckspannungen zu erzeugen. Diese werden an der Oberfläche von umwandlungsverstärkten ZrO_2 hervorgerufen, da sich dadurch der Widerstand gegenüber Rissbildung bei Eindrücken, z.B. Härteeindrücken, verbessert [65].

Mit der Sinterung von YSZ beschäftigt sich Mazaheri et al. eingehend. Unter Verwendung von nanoskaligen (75nm) 3Y-TZP konnten Mastersinterkurven erstellt werden und eine Aktivierungsenergie für die Sinterung von 485±12 kJ/mol errechnet werden, welcher mit einem beginnenden Kornwachstum einhergeht, sodass dieser Effekt zur vollständigen YSZ-Verdichtung bei maximaler Sintertemperatur nicht vermieden werden kann. Der höchste Kornwachstumsexponent wird bei einer Aktivierungsenergie von 546±23 kJ/mol erreicht [66].
Bei der Verwendung von nanoskaligen YSZ kann bei 1350°C und 6min Haltezeit mit einer Schwindung von 17-21% eine maximale Sinterdichte von 97,9% verzeichnet werden [67].
Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse liegt in der Verwendung der partikeltechnologischen Verfahren und der Einflussparameter während der Herstellung. Somit kann festgestellt werden, dass sowohl die Massezusammensetzung und Aufbereitung als auch die Wärmebehandlungsparameter einen enormen Einfluss auf die gesinterte Probe haben. Die Verwendung der Partikeltechnologie erfordert eine exakte Abstimmung aller Herstellungs- und Prozessparameter.

2.3 Verbindungsmechanismen

Es werden Verbindungsmechanismen betrachtet, die bei jeder Materialbindung auftreten. Durch Diffusion, adhäsive Kräfte oder Schwindungskräfte hervorgerufene kraft-, form- und stoffschlüssige Verbunde liegen sowohl bei Verbundwerkstoffen als auch bei Werkstoffverbunden vor. Für die Herstellung von Stahl-YSZ-Werkstoffverbunden können bei der Co-Fertigung und bei der Verbundbildung über Lotmaterialien die Verbindungsmechanismen einzeln oder in Kombination auftreten, wobei bei der Lotverbindung der Stoffschluss im Fokus steht.

2.3.1 Kraft-, Form und Stoffschluss

Eine erste Unterscheidung der drei Verbindungsmechanismen kann in der Lösbarkeit der beiden miteinander verbundenen Bauteile bzw. Materialien vorgenommen werden. Während der

Kraftschluss immer lösbar sein muss, kann der Formschluss sowohl lösbar als auch unlösbar vorliegen. Der Stoffschluss ist immer unlösbar. Somit kann beim Kraftschluss auch ein gewisser Bewegungsspielraum vorliegen, die bei den anderen beiden Verbindungsarten nicht vorhanden ist [68]. Abbildung 2-3 stellt die drei beschriebenen Verbindungsmechanismen dar.

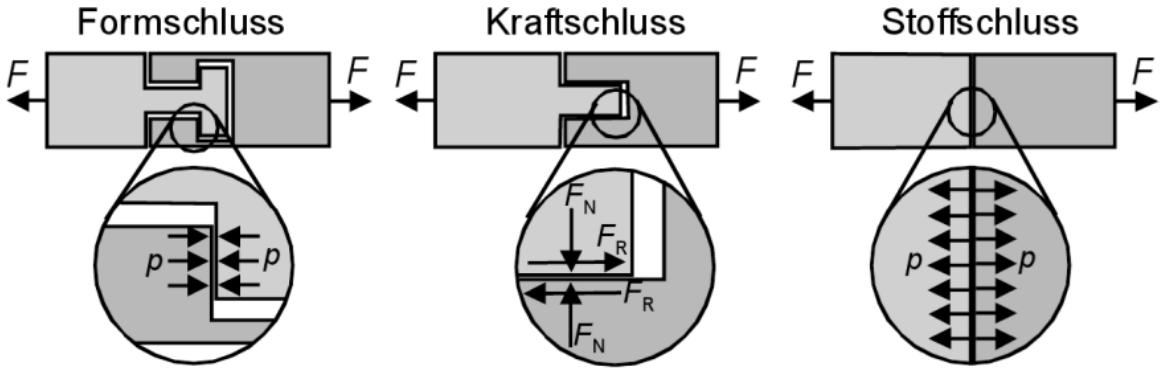

Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte (F) beim Form-, Kraft- und Stoffschluss [69]

Beim kraftschlüssigen Verbund wirken Normalkräfte auf die Fügeflächen, sodass bei Bewegung eine Reibkraft entgegen der Bewegungsrichtung entsteht. Dahingegen existieren körperlich ineinandergreifende Elementpaarungen beim Formschluss. Die stoffschlüssige Verbindung ist durch die molekulare und adhäsive Bindung der Fügepartner gekennzeichnet [68].

Economos et al. beschäftigen sich mit dem stoffschlüssigen Verbindungsmechanismus von ZrO_2 mit verschiedenen reinen Metallen. Für Verbunde mit Titan und Silicium ist die Ausbildung einer Grenzflächenphase nachweisbar. Diese verändert das umliegende Gefüge und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Verbundes negativ. Eine hohe Korrosionsrate durch die Ausbildung einer Sprödphase am Interface ist die Folge der meisten Verbunde aus Metallen und ZrO_2. Mit Nickel zeigt sich keine chemische oder physikalische Veränderung am Interface, sodass bei nicht vorliegender Delamination von einem Kraft- und Formschluss ausgegangen werden kann [70]. Die mechanische Festigkeit von Werkstoffverbunden des Modellsystems Al_2O_3/Nb wird von Evans et al. untersucht. Die Bindungsstärke wird maßgeblich von der Plastizität des Metalls beeinflusst, sodass es zur plastischen Abdämpfung von Rissen an der Grenzfläche aber auch zu Restspannungen in der Keramik kommen kann. Die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Werkstoffe haben großen Einfluss auf die Kraftverteilung in dem erzeugten Kraft- oder Formschluss. Besonders in den Kantenbereichen der Verbunde beeinflusst der plastische und elastische Anteil der Materialien die Verbundfestigkeit [71].

2.3.2 Materialbindung über Lote

Werkstoffverbunde benötigen im Gegensatz zu Verbundwerkstoffen zumeist einen Vermittler, um eine Verbindung mit entsprechender Verbundfestigkeit aufbauen zu können. Grund dafür sind die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen, physikalischen Kennwerte und Kristallstrukturen der Materialien. Der Vermittlerwerkstoff besteht aus einem zu beiden miteinander zu verbindenden Komponenten kompatiblen Material. Um beispielsweise einen Werkstoffverbund aus Al_2O_3/316L generieren zu können, ist die Überbrückung der großen Differenz des TAK unabdinglich, da schon bei geringen Temperaturunterschieden die entstehenden

Spannungen den Verbund zerstören würden. Shirzadi et al. nutzen dafür einen metallischen Schaum, der durch Metallfolien an beide Verbundkomponenten befestigt wird [72]. Die Metallfolien müssen dazu einen mittleren TAK, der zwischen beiden Komponenten liegt, aufweisen und mittels Wärmebehandlung sowohl an den Stahl als auch an die Keramik chemisch und physikalisch gebunden werden können. Diese Lote oder Lotmittel werden gezielt genutzt, um nicht kompatible Werkstoffe zu verbinden. Zum Löten von Keramiken werden häufig auch Aktivlote verwendet, die sauerstoffaffine Elemente besitzen, um eine Benetzung zur Keramik zu gewährleisten. Titan ist ein aktives Lotelement, welches durch die Bildung von TiO_2 zur Sauerstoffverarmung im Interface führt, aber als Lotmittel eine im Vergleich zum ZrO_2 verbesserte Biegefestigkeit des Verbundes erreichen kann. Das Lot und die Werkstoffkomponenten beeinflussen somit direkt die mechanischen Eigenschaften des Verbundes [73]. Vorrangig werden neben den Aktivloten metallbasierte Lotlegierungen verwendet, um Metall und Keramik zu fügen. Nichtrostender Stahl kann mit 5 Mol% stabilisierten YSZ über Silber- oder Platinlote mit verschiedenen Oxidanteilen verbunden werden. Diese Lotmaterialien werden bevorzugt für Hochtemperaturanwendungen und elektrochemisch belastete Bauteile verwendet [74].

Für Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) werden vordergründig Glaslote verwendet, um das metallische Substrat mit dem Elektrolyten zu verbinden. Bei der Verwendung von Aluminosilikat kontrolliert die Glaszusammensetzung die Fließeigenschaften, die thermische Ausdehnung und die Kristallisierungskinetik, welches essentielle Vorgänge während des thermischen Fügevorganges sind. Der Nachteil dieses Glaslotes ist die Sprödigkeit, die durch Einsatz von Kupferoxid als nicht glasbasiertes Lot vermindert werden kann [75]. Die thermische Analyse verschiedener Gläser zeigt weiterhin, dass eine Diffusion von Chrom und Aluminium zwischen dem Lot und dem Crofer 22APU Substrat nicht verhindert werden kann [76]. Auch für andere glasbasierte Lote und Stähle ist die Chromdiffusion immer präsent. Besonders bei Korrosionstests unter Anwendungsbedingungen bis 800°C in reduzierender Atmosphäre verstärkt sich dieser Effekt [77-78]. Abbildung 2-4 stellt einen Crofer 22APU/YSZ Werkstoffverbund dar, welcher durch den auf SiO_2, Al_2O_3, CaO und Na_2O basierten Glaslot SACN erzeugt wird [78]. Es zeigt sich, dass diese Lote unter oxidierenden Bedingungen geeignet sind.

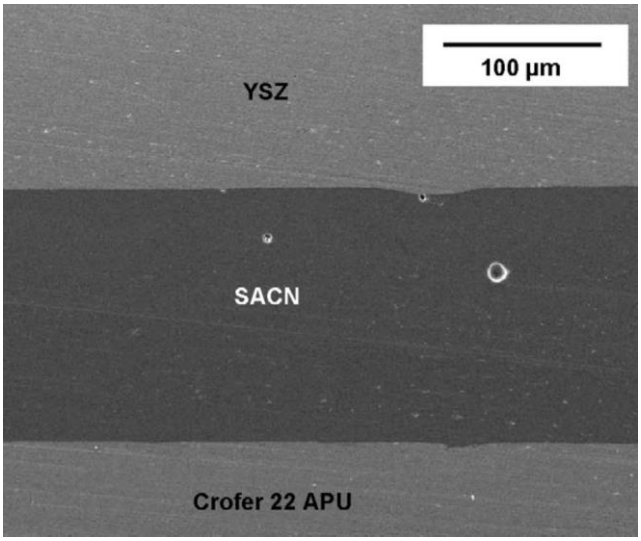

Abbildung 2-4: Querschliff einer Crofer 22APU/SACN/YSZ Verbundstruktur (hergestellt bei 900°C und 5 K/min) nach der Auslagerung über 400h in Luft bei 800°C [78]

Noch stärkere Diffusionsprozesse sind bei der Verwendung eines Bor-Nickel-Lotes zur Fügung von Crofer 22APU und einer NiO-YSZ Verbundwerkstoffschicht zu beobachten. Die Interdiffusion von Ni, Ti und Fe verursacht eine starke Bindung, führt aber auch zur Elementverarmung im Stahl und somit zur Veränderung der Werkstoffeigenschaften [79]. Andere Lote, die für SOFC-Anwendungen genutzt werden, basieren auf Cu, Ag oder Ti, um eine hohe Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten [80].

Für die Fügung von Metall und Keramik kommen oft Goldlote zum Einsatz, da sie aufgrund ihrer Benetzungseigenschaften mit beiden Werkstoffen kompatibel sind. Als Lotmaterial für SOFC-Anwendungen steht die Oxidationsbeständigkeit im Vordergrund. Dabei hat sich gezeigt, dass Legierungen mit einem höheren Au-Anteil besser geeignet sind [81]. Es kann sich eine Au-reiche Phase ausbilden, die als Diffusionsbarriere wirkt und die Chromdiffusion des Stahles eindämmt [82]. Durch Anteile von Titan oder Vanadium kann eine verbesserte Anbindung an die Verbundkomponenten gewährleistet werden. Je mehr dieser Elemente im Goldlot enthalten sind, desto mehr oxidische Phasen scheiden sich im Grenzflächenbereich aus. Diese fördern die Anbindung, können aber die Oxidationseigenschaften bei erhöhter Temperatur verschlechtern [83]. Durch die Verbindung mit den Verbundkomponenten Metall und Keramik können sich die Oxidationseigenschaften des Lotes verändern, indem sich das Lotmaterial mit Elementen wie Chrom oder Eisen aus dem Stahl anreichert. In diesem Fall kann sich das ab 800°C bildende Chromoxid schützend auf das Lot auswirken und zu einer erhöhten Stabilität führen [84].

Silberlote werden ebenfalls für Stahl-YSZ-Werkstoffverbunde verwendet. Mittels eines Pastenauftrages kann ein Lot basierend auf Nanopartikeln aus Silber und Nickel einen solchen Verbund schon bei niedrigen Einbrenntemperaturen erzeugen. Die vorhandene Porosität der Zwischenschicht hängt von der Feststoffbeladung, der Zusammensetzung und der Einbrenntemperatur der Paste ab. Eine Wechselwirkung mit der metallischen Komponente ist auch in diesem Fall zu erwarten [85]. Cu-Anteile können durch Auslagerung in reduzierender, wasserstoffhaltiger Atmosphäre aufgrund der Bildung komplexer Oxide verschlechterte Korrosionseigenschaften in den Silberloten erzeugen [86]. Eine weitreichende Phasenbildung im Lot sowie an den Grenzflächen zum Stahl und dem YSZ ist bei der Verwendung eines Ag-Cu-Pd Lotes zu sehen [87]. Pd-reiche Lote zeigen eine geringere Oxidationsbeständigkeit bei gleicher Mikrohärte wie Ag-Lote [88].
Um Ag-Ti-Cu Lote verwenden zu können, muss der Einbrand unter Vakuum stattfinden. Wie schon andere Forschungsergebnisse zeigten, reagiert der Kupferanteil besonders stark während des Fügevorganges. Die entstehende Zwischenschicht aus Kupfer beeinflusst die Verbundfestigkeit des ZrO_2/Stahl Verbundes. Die Reaktionsschicht ist eher spröde und besitzt eine höhere Härte als die Keramik. Weitere Einflussfaktoren auf die Verbundeigenschaften sind die Lotschichtdicke, die Haltezeit während des Fügens und die Einbrenntemperatur [89-90].
Eine weitere Erhöhung der Verbundfestigkeit kann erreicht werden, indem Cu-reiche Lote verwendet werden. Trotz der verschlechterten Korrosionsbeständigkeit besonders bei hohen Temperaturen sind die besonders geeigneten Benetzungseigenschaften zur Keramik ein entscheidender Faktor für die Anwendung dieser Lotmittel. Als Cu-Ga-Ti oder Cu-Ga-Zr Legierung ist zusätzlich eine Aktivkomponente vorhanden, die die Anbindung zum ZrO_2 zusätzlich verbessert [91].

Die Verwendung von Loten führt zu einer guten Verbundfestigkeit, zeigt allerdings auch immer wieder Nachteile in der Langzeitbeständigkeit. Außerdem führt die während des Einbrandes stattfindende Diffusion in den meisten Fällen auch zur Veränderung der Eigenschaften der Einzelkomponenten des Werkstoffverbundes. Die Interdiffusion von Elementen des Stahles und die Bildung von Oxidphasen lassen die Lotschicht verspröden.
Ziel eines geeigneten Stahl-YSZ-Verbundes ist die Bildung eines kraft-, form- und stoffschlüssigen Verbundes ohne Verwendung eines Lotes und unter Bildung einer Grenzflächenphase. Diese sollte eine geringere Dicke als die Lotschichten besitzen, um die diffusionsbedingten Veränderungen zu minimieren, aber gleichzeitig eine vergleichbare Verbundfestigkeit aufweisen.

2.3.3 Co-Fertigung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden

Die verwendeten Werkstoffe sollen im Prozess einer gemeinsamen Formgebung sowie einer gemeinsamen Wärmebehandlung unterzogen werden. Diese Co-Fertigung verlangt die genaue Abstimmung der Materialkennwerte und der Sinterparameter, wie Atmosphäre, Temperaturbereich und Schwindung. Zur Auswahl der Werkstoffe müssen vordergründig die thermischen Eigenschaften der Einzelkomponenten zueinander passen. Bei Kombinationen gleicher Werkstoffarten wie Metall-Metall oder Keramik-Keramik stellt diese eine wesentlich geringere Herausforderung dar, als bei der Kombination artfremder Materialien. Keramiken und Metalle besitzen sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften, sodass nur ausgewählte Kombinationen über eine Co-Fertigung herstellbar sind.

2.3.3.1 Pulvermodifizierung

Die Modifizierung der metallischen Pulver erfolgt über ein patentiertes Verfahren [92], in dem beschrieben wird, wie gasverdüste sphärische Metallpartikel über Mahlvorgänge in ihren Eigenschaften modifiziert werden. Die kommerziell erhältlichen Pulver sind aufgrund ihres Herstellungsverfahrens in ihrer minimalen Partikelgröße begrenzt. Durch eine hochenergetische Mahlung werden die Partikel im ersten Schritt zu Plättchen kaltverformt. Dadurch erhalten sie eine höhere spezifische Oberfläche, eine höhere Härte und eine geringere Duktilität. Bei weiterer Mahlung in einer Hochenergiemühle (HEM) kommt es zur Aufspaltung der Plättchen zu kleineren spratzigen Partikeln, die im Vergleich zum Ausgangspulver eine höhere Sinteraktivität und eine kleinere durchschnittliche Partikelgröße aufweisen [92]. Durch gezielte Mischung der plättchenförmigen und spratzigen Partikel kann das Schwindungsverhalten der metallischen Komponente im Werkstoffverbund an die Keramik angepasst werden, sodass eine Co-Sinterung von nichtrostenden Stahl und YSZ ermöglicht wird [93].
Im Gegensatz zu den bisherigen Herangehensweisen zur Schwindungsanpassung der Verbundkomponenten wird in dem Fall nicht auf ein feineres YSZ-Pulver zurückgegriffen, sondern die Stahlkomponente so modifiziert, dass eine Anpassung auch mit anderen keramischen Pulvern möglich ist.

2.3.3.2 Co-Formgebung

Für diesen Prozessschritt muss gewährleistet sein, dass die Formgebungsmethode für beide Werkstoffe anwendbar ist und gleichzeitig zu einer Verbundbildung im Grünzustand führt. Es sind auf partikeltechnologischer Ebene sowohl trockene, plastische als auch nasschemische Methoden für die Co-Formgebung denkbar. Nach diesem Prozess sollen die Werkstoffe be-

reits miteinander verbunden sein, was über eine stoffschlüssige Bindung der Binder bzw. Additive oder form- und kraftschlüssig über einen Partikelverbund realisiert werden kann. Für metallische Werkstoffe haben Quirmbach et al. ein flüssiges Hilfsmittel entwickelt, das für die Sprühtrocknung und das Pressen von Pulver auf Eisen- und Edelstahlbasis eingesetzt wird und somit eine partikeltechnologische Aufbereitung ermöglicht. Aufgrund der hohen Dichte und zumeist großen Partikel von Metallpulvern wird die Suspensionsstabilität durch Zugabe von Wasser, Inhibitor und Stabilisator unterstützt [94].
Im weiteren Prozessverlauf ist die exakte Abstimmung der Additive in der Suspension essentiell. Während der nasschemischen Co-Formgebung ist eine gleichmäßige Trocknung für die Entstehung eines rissfreien Grünteils notwendig. Besonders die feinen, meist spratzigen Keramikpartikel zeigen einen großen Einfluss des Rohmaterials und der Aufbereitungsparameter in der Schwindung und den Eigenschaften des Grünteils. Durch Verwendung sphärischer Partikel, wie sie im Metallpulver vorliegen, wird eine höhere Trockenschwindung und eine höhere Gründichte erreicht. Beim Foliengießen beeinflussen diese Faktoren deutlich das Ergebnis des Formgebungsprozesses. Für die Verbundbildung und gemeinsame Trocknung von metallischen und keramischen Partikeln ist die Anpassung der Binderart und -menge notwendig. Weiterhin können die verwendeten Binderkomponenten aufgrund ihrer Kettenlängen im Foliengießprozess zu einer Schwindungsanisotropie führen [95]. Mit zunehmendem Bindergehalt steigt die Zugfestigkeit der Folie. Für wasserbasierte Folien wird oft Polyvinylalkohol (PVA) als Binderkomponente sowie Glycerin ergänzend als Plastifikator angewendet, um die Flexibilität der Folie zu erhöhen [96]. Durch die Einstellung der Menge dieser beiden Hauptadditive ist sowohl die Gründichte als auch die Anisotropie der Schwindung steuerbar. Eine hohe Gründichte führt zu einer höheren Sinterdichte und zur niedrigeren, isotropen Schwindung [97].
Um speziell beim Foliengießen unterschiedliche Grünfolien zu verbinden, gibt es verschiedene Herangehensweisen. Zakrocki verwendet für die Herstellung von LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) Mehrlagenschichten eine Laminiermethode bei 50-80°C und einem Druck von 14-49 MPa. Neben dieser Heißlamination ist auch eine Verbundbildung von Grünfolien über kaltchemische Prozesse denkbar [98]. Durch Füllung der Poren mittels eines Klebers wird eine gute Verbundfestigkeit erreicht. Die Partikelgrößen der zu verbindenden Grünfolien müssen aufeinander abgestimmt sein. Mit der kaltchemischen Methode lassen sich auch komplexe 3D-Strukturen generieren, da drucklos gearbeitet werden kann [99]. Eine weitere Möglichkeit zur Co-Formgebung im Foliengießprozess ist das Co-Gießen oder auch Grün-in-Grün Gießen. Dieses Verfahren benötigt die Abstimmung der rheologischen Eigenschaften der unterschiedlichen Suspensionen, vor allem wenn gleiche Dicken der Schichten erreicht werden sollen. Das Scherratenprofil, die Viskosität und die Fließeigenschaften bestimmen die Dicke und die Grenzflächenform der so miteinander verbundenen Suspensionen, die im getrockneten Zustand eine grüne Verbundfolie erzeugen [100]. Sollen Metallsubstrate mit einer funktionellen keramischen Schicht verbunden werden, die sehr unterschiedliche Schichtdicken aufweisen, sind die rheologischen Eigenschaften eher für die Einzelfolienherstellung als für den Grün-in-Grün Gießprozess bedeutsam. Bei Verbunden mit großen Schichtdickenunterschieden (wenige µm zu mehreren 100 µm) können papiertechnologisch hergestellte Folien mit foliengegossenen Substraten kombiniert werden [101-102].

Zahlreiche Arbeiten des Fraunhofer IKTS zeigen, dass es eine Vielzahl von Möglichkeiten der Co-Formgebung von Stahl und YSZ gibt. Der Spritzguss von zwei angepassten Feedstocks bildete die Grundlage für die Forschung auf dem Gebiet der Metall-Keramik-Werkstoffverbunde. Neben der Anpassung der Werkstoffe, liegt besonders die Auswahl und die Abstim-

mung der Feedstockbestandteile im Vordergrund. Auf Basis der Zusammensetzung die Verbundfestigkeit, die Schwindung und die Sinterdichte des Verbundes beeinflussbar sind [103-105]. Mit Brieseck beginnt die Herstellung von metallischen und keramischen Folien für das Inmould-Labelling Verfahren, bei dem die in das Spritzgusswerkzeug eingelegte Folie mit Feedstock angespritzt wird. Durch Anpassung der Foliensuspension an den verwendeten Feedstock sind sowohl Kombinationen aus gleichen Materialien als auch Metall-Keramik-Verbunde herstellbar [106]. Die Werkstoffverbunde weisen allerdings weniger Stoff- und Formschluss auf, sondern sind bei den gemischten Bauteilen eher durch kraftschlüssiges Klemmen miteinander verbunden. Auf Basis von kommerziellen Bindern wird der Fokus weiter in Richtung der Co-Formgebung durch Foliengießen gerichtet. Mit PVA und Glycerin wurden wasserbasierte metallische und keramische Suspensionen entwickelt und aufeinander abgestimmt [106-108]. In weiterführenden Arbeiten wurden gradierte Übergänge zwischen den beiden Verbundkomponenten erzeugt, um FGM herzustellen. Für diesen mehrschichtigen Aufbau wurden sowohl heiß- als auch kaltchemische Laminiermethoden angewendet [109]. Als vielversprechend zeigt sich dabei die Anwendung einer Laminiersuspension auf Basis des Binders und metallischen oder keramischen Pulverpartikeln, die bei Raumtemperatur zur Verbindung der Grünfolien verwendet wird [110].

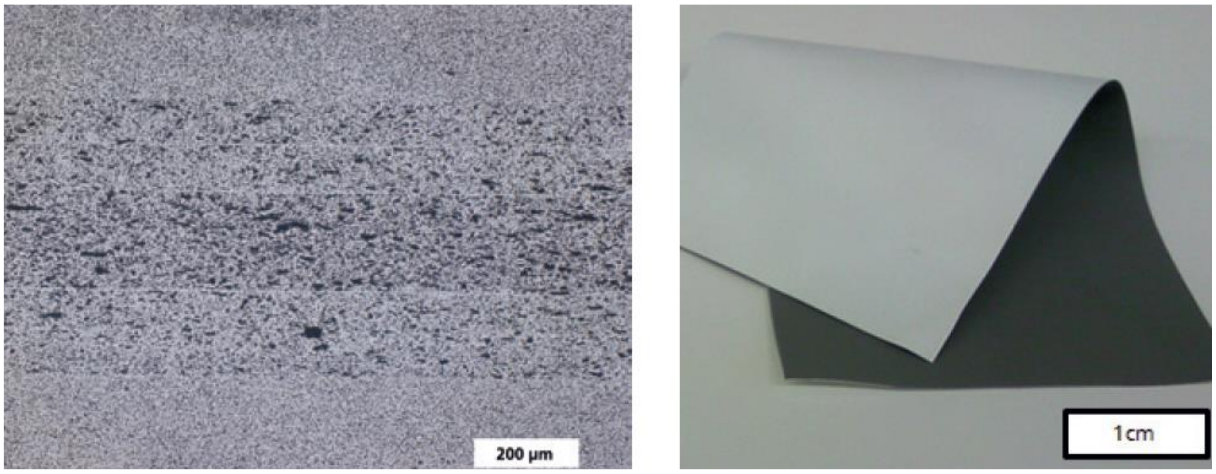

Abbildung 2-5: Gradierte Mehrlagenstruktur mittels Laminiertechnik (links) [108] und metall-keramische Grünfolienverbunde, hergestellt über Grün-in-Grün Gießen (rechts) [101]

Neben dieser Laminiermethode ist in Abbildung 2-5 ebenfalls die von Slawik aufgezeigte papiertechnologische Methode dargestellt, um sehr dünne, funktionelle Schichten aus keramischen Pulvern erzeugen zu können. Dafür wurde die sogenannte Streichtechnik verwendet und durch Grün-in-Grün Gießen auch eine Verbundbildung mit dicken, foliengegossenen Crofer 22APU Metallsubstraten erzeugt. Die Anpassung der Stahl- bzw. YSZ-Suspension beruht auf dem Formgebungsverfahren und ist für die anschließenden Prozessschritte optimiert. Es werden modifizierte Crofer 22APU Pulver eingesetzt und die Additivmengen in dem Maße reguliert, dass die Schwindungsanpassung und die zu erzielende Sinterdichte des Werkstoffverbundes erreicht werden kann [101-102]. Im Anschluss optimiert Krüger das Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtverbunden für SOFC. Für die Co-Formgebung können im Falle des folientechnischen Grün-in-Grün Gießens bis zu vier Schichten für Crofer 22APU-YSZ-Verbunde generiert werden. Es zeigen sich allerdings werkstoffliche Herausforderungen, die durch die Diffusion während der Wärmebehandlung in dem Werkstoffverbund entstehen [111].

Die Erkenntnisse aus den Vorarbeiten hinterlassen eine sehr gute Grundlage für die Herstellung von Stahl-YSZ-Verbunden. Für den 17-4PH Stahl müssen die Forschungsergebnisse mit Crofer 22APU übertragen werden. Eine Anpassung der Suspensionszusammensetzung und der Formgebungsmethodik ist notwendig. Weiterhin werden die Laminiersuspension und das Grün-in-Grün Gießen als favorisierte Methoden angesehen, wobei Letzteres für die Herstellung von 2-Schichtwerkstoffverbunden optimiert ist.

2.3.3.3 Co-Sinterung

Unter der Co-Sinterung wird im Allgemeinen ein Schritt der gemeinsamen Wärmebehandlung des Werkstoffverbundes beschrieben. Diesem vorangestellt steht die Co-Entbinderung, die sich maßgeblich auf das Korrosionsverhalten des Verbundes auswirken kann, da in dieser Prozessstufe die polymeren Anteile möglichst rückstandsfrei ausgebrannt werden müssen. Die Partikelpackungsdichte und die Interfacebildung zwischen den Verbundpartnern steuern die Eigenschaften des Werkstoffverbundes nach der Wärmebehandlung. Für ein homogenes Gefüge und eine hohe Sinterdichte ist die theoretische Gründichte ausschlaggebend. Bei sphärischen Partikeln nehmen diese eine orthorhombische Struktur ein und erreichen somit eine maximale Gründichte von 62,5%. Über multimodale Partikelverteilungen sind sogar bis zu 97,5% erreichbar [112]. Für die Interfacebildung betrachtet Nogi die Benetzbarkeit während der Metall-Keramik-Verbundbildung. Diese wird beeinflusst durch die Anwesenheit von atomaren Sauerstoff, die vorherrschende Oberflächenorientierung der Werkstoffpartikel und deren elektrische sowie ionische Leitfähigkeit. Besonders deutlich werden diese Einflüsse, wenn es zur teilweisen Aufschmelzung des Metalls bei maximaler Sintertemperatur kommt [113]. Unabhängig ob ein Verbundwerkstoff oder ein Werkstoffverbund betrachtet wird, spielen lokale chemische Vorgänge, die Bindemechanismen und die kristallographische Orientierung eine sehr wichtige Rolle bei der Bildung des Interfaces. Neben der Benetzbarkeit haben also auch die Beschaffenheit der Grenzfläche, wie beispielsweise das Auftreten von Leerstellen, der Sauerstoffverlust der Oxidkeramik sowie Versetzungen oder Phasenbildung, einen großen Einfluss auf die Verbundbildung [114]. Simulationen zur Co-Sinterung sind in großem Umfang bisher nur für Verbunde gleicher Werkstoffe durchgeführt worden [115]. Die Mechanismen in Metall-Keramik-Verbunden müssen noch ausgiebig erforscht werden, um die thermodynamischen Zusammenhänge und die Auswirkungen auf die Verbundeigenschaften wie das Korrosionsverhalten verstehen zu können.

Mit der Verbundbildung und der Co-Sinterung von nichtrostendem Stahl wie 420, 17-4PH oder 316L hat sich Dourandish intensiv beschäftigt [57-58]. In dessen Arbeiten wird der Fokus auf den Sinterungsvorgang an sich und die Materialeigenschaften als Haupteinflussgrößen bei der Co-Sinterung gelegt. Der TAK und die Schwindungsunterschiede müssen für defektfreie Werkstoffverbunde über den kompletten Temperaturbereich möglichst nahe beieinander liegen. Die entstehende Interfacephase wird auch als Reaktionsschicht bezeichnet, die die Restspannungen im Verbund ausgleicht. In Abbildung 2-6 sind die beiden Stähle 420 und 316L in Verbindung mit 3Y-TZP in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen. Beide weisen Phasenneubildungen innerhalb des Stahles und an der Grenzfläche auf und sind durch Poren bzw. Delaminationserscheinungen am Interface gekennzeichnet.

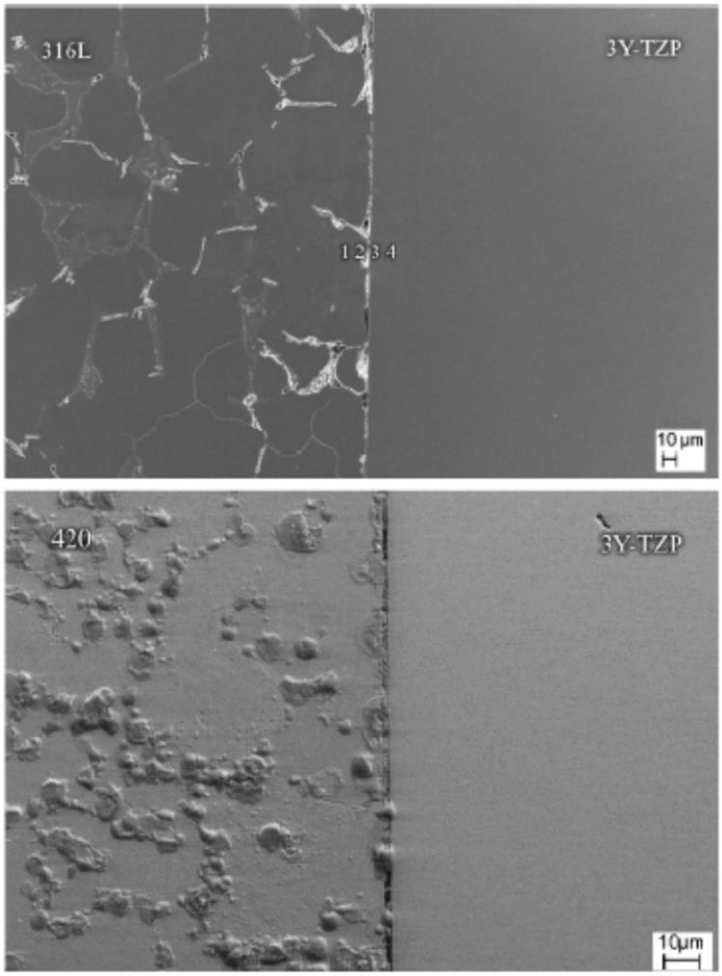

Abbildung 2-6: 316L- (oben: H_2, 1355°C, 2 K/min, 1 h) und 420/3Y-TZP Verbunde (unten: H_2, 1355°C, 2 K/min, 1 h) mit Delaminationserscheinungen und Phasenbildung im Interface [116]

Für eine Verbindung mit ZrO_2 eignet sich 17-4PH aufgrund seiner thermischen Eigenschaften am besten für eine Co-Sinterung; es konnte aber keine Phasenbildung im Interface nachgewiesen werden. Bei der Verbindung mit 316L kommt es zu Delaminationen und Zugspannungen aufgrund der höheren Differenz des TAK und der Schwindung. Mit 420 Stahl bildet sich eine Phase im Interface aus und die Differenz der thermischen Eigenschaften kann durch Verwendung von nanoskaligen ZrO_2 ausgeglichen werden [116].
Eine werkstoffliche Anlehnung liegt sehr nahe, jedoch müssen viele Faktoren neu gestaltet werden. Die Co-Formgebung, die auch die Co-Sinterung maßgeblich beeinflusst, kann bei Dourandish als vereinfacht gesehen werden, da gepresste Verbunde ohne größere Mengen von Additivkomponenten verwendet werden. Dadurch fällt auch die Entbinderung weg bzw. ist als Einflussfaktor in dem Prozess nicht mehr maßgeblich. Die Verwendung von 17-4PH erscheint vorteilhaft in Verbindung mit Zirkoniumdioxid. Dazu wird der Verbindungsmechanismus näher untersucht und die Existenz einer Grenzflächenphase angestrebt.

Zur Herstellung eines defektfreien, spritzgegossenen Werkstoffverbundes stellt die Sinterung das größte Hindernis dar [117]. Doch nicht nur Spritzgussverbunde, sondern vor allem auch FGM stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen zum Sinterverhalten von Metall-Keramik-Verbunden [62-66]. Bei der Herstellung von foliengegossenen ZrO_2/316L-Verbunden passen Yeo et al. die Sinterschwindung mittels der keramischen Partikelgröße an [118]. Eine andere Herangehensweise wenden Jung et al. an, die sich vorrangig dem Einfluss des TAK widmen und

diesen für YSZ/304-FGM analysieren. Die Relaxation der auftretenden Spannungen und die zurückbleibenden Eigenspannungen sind von dem Abkühlvorgang abhängig. Bei der verwendeten Methode des Heißpressens bewirkt dieser eine deutlich höhere Neigung zur Rissbildung und den Anstieg der Restspannungen, als es beim Aufheizvorgang der Fall ist [119]. In einer weiteren Veröffentlichung wird die drucklose Co-Sinterung des Verbundes untersucht. Die Schwindungsunterschiede werden wiederum über die Partikelgröße aber auch über die Phasenzusammensetzung des ZrO_2 ausgeglichen, indem der monokline Anteil erhöht wird. Besonders die Krümmung der Verbunde wird neben der auftretenden Delamination und Rissbildung aufgrund des unterschiedlichen TAK deutlich. Die Spannungen können gesenkt werden, indem die Zwischenschichten des FGM dicker gestaltet werden. Insgesamt sind die Spannungen am Interface deutlich höher als an den Werkstoffoberflächen [120]. Weiterhin beschäftigte sich auch Jung mit der Verbundbildung von PSZ/NiCrAlY über die Formgebungsmethode des Foliengießens. Im Fokus dieser Co-Sinteranalyse stehen die Defekte, die die Wärmedämmeigenschaften des dafür vorgesehen Verbundes beeinflussen. Aufgrund der Formgebungsmethode sowie der Materialauswahl kommt es nach der Sinterung zu Poren und Rissen, die die anwendungsspezifischen Eigenschaften des Verbundes negativ beeinflussen. Dieselben Defekte führen allerdings auch zur Verringerung der Spannungskonzentration [121].
Die Restspannungen spielen eine große Rolle in der Fertigung eines defektfreien Verbundes. In einigen Fällen, wie Filter- oder Substratwerkstoffen, sind spannungsreduzierende Poren sogar erwünscht und erleichtern die Herstellung des Werkstoffverbundes. Der TAK ist werkstoffabhängig und somit nicht beeinflussbar, aber die Schwindung kann, wie bereits beschrieben, nicht nur über die keramischen sondern auch über die metallischen Partikel positiv verändert werden.

Bei der Co-Sinterung von 17-4PH und 316L, die über Spritzguss verbunden werden, beobachtet Dutra das Sinterverhalten bei veränderten Parametern. Auf einen pulvermetallurgischen Verdichtungsprozess von zweikomponentigen Verbundwerkstoffen hat demzufolge die Temperatur mehr Einfluss als die Haltezeit. Als weitere Sintereigenschaft ist die Diffusion von entscheidender Bedeutung für die Materialeigenschaften. Nickel und Molybdän diffundieren zum 17-4PH, Cu dagegen in den 316L. Mittels einer auf thermodynamischen Kalkulationen beruhenden Software können diese Beobachtungen auch theoretisch nachvollzogen werden. Die simultane Interdiffusion beeinflusst die Phasenanteile nahe des Interfaces, sodass sich instabiler Ferrit im 316L ausbildet. Im 17-4PH liegt eine duale Phase vor; Austenit und Ferrit existieren nebeneinander. Die Sintertemperatur beeinflusst hierbei maßgeblich die Mikrostruktur und die Bildung der Diffusionsschicht, die mit steigender Temperatur dicker wird, da gleichzeitig auch der Diffusionskoeffizient ansteigt. Die parallel laufende Simulation zeigt gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen. Sie kann für eindimensionale kinetische Grenzflächenvorgänge vollständig dichter Materialien eingesetzt werden und vernachlässigt dabei Korngrenzen und Leerstellen [122-123]. Dies ist gleichzeitig ein Nachteil der Methode, da auch die Korngrenzen für die zur Betrachtung stehenden YSZ-Stahl-Verbunde eine wichtige Rolle bei der Sinterung und für die Langzeiteigenschaften des Werkstoffverbundes spielen. Diese Simulationssoftware ist außerdem für die Verbindung von metallischen Werkstoffen ausgelegt und nicht für Metall-Keramik-Verbunde optimiert, sodass für die Weiterentwicklung dieser theoretischen Berechnungen die experimentelle Analyse als grundlegende Aufgabe zu sehen ist. Eine Ableitung der wahrscheinlichen chemischen Reaktionen während der Co-Sinterung kann durch die von Ondracek veröffentlichten freien Bildungsenthalpien von Keramiken und Metallen erfolgen [124]. Diese umfassen vordergründig elementare Metalle, aber keine Legierungen

oder Stähle. Eine Verwendung der Daten kann für die Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen der Keramik und ausgewählter Legierungselemente der Stähle genutzt werden.

2.4 Korrosionsverhalten

Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen ist in der DECHEMA Werkstoff-Tabelle zusammengefasst. Darin sind metallische, keramische und polymere Werkstoffe enthalten, deren korrosive Eigenschaften vorrangig gegenüber gasförmigen und flüssigen Medien beschrieben werden. Alle werkstoffwissenschaftlichen Entwicklungen gehen mit der Frage der Langzeit- und Korrosionsbeständigkeit in ihrem jeweiligen Anwendungsgebiet einher. Schon Hauffe beschäftigte sich mit der Beständigkeit von Materialien in einer der stärksten existierenden Säuren, der Flusssäure [125]. Jedoch wird bei dieser oder gleichartigen Untersuchungen der Fokus auf die Metalle gelegt. Keramische Werkstoffe kommen bei Korrosionsuntersuchungen meist zu kurz.

2.4.1 (Oxid-) Keramik

Eine überdurchschnittlich hohe Korrosionsbeständigkeit besitzt Al_2O_3 aufgrund seiner starken Atombindung. Daneben gilt auch ZrO_2 als sehr korrosionsstabil. Für keramische Werkstoffe werden sowohl Gas- und Flüssigkeits- als auch Schmelz- und Festkörperkorrosion untersucht. Die beiden letzten Korrosionsmedien kommen besonders bei Keramiken zum Einsatz, weil diese durch ihre exzellenten Hochtemperatureigenschaften für Anwendungen in Kontakt mit Metallschmelzen geeignet sind. In diesem Zusammenhang spielt auch die Hochtemperaturkorrosion eine wichtige Rolle.
Kommt es zur Korrosion von keramischen Werkstoffen, so verändert sich deren chemischer als auch kristalliner Aufbau der Werkstoffoberfläche und in Abhängigkeit der Zeit auch das Gefüge. Dies führt zur Verringerung der mechanischen Eigenschaften. Die Lochkorrosion, oder auch Pitting, hinterlässt Löcher, die Risse auslösen können und durch den Angriff der Korngrenzenphasen zur Destabilisierung des Gefüges führen kann [7].
Zur Prüfung der Korrosionseigenschaften gibt es nur wenige Normen. Neben DIN EN 12923-1 bzw. ISO 10792 für die Durchführung von Korrosionsprüfungen an monolithischen Hochleistungskeramiken finden sich viele Normen für spezielle Anwendungsfälle. Darunter sind Prüfverfahren für feuerfeste Erzeugnisse weit verbreitet und besetzen den Großteil der für keramische Werkstoffe existierenden DIN-Normen, wie z.B. DIN CEN/TS 15418 zur Prüfung von durch Flüssigkeiten hervorgerufener Korrosion an feuerfesten Erzeugnissen.

Eine verbreitete Anwendungsmöglichkeit von ZrO_2-Keramiken ist der Zahnersatz. Als Korrosionstest nutzt Oblak et al. die Auslagerung des Werkstoffes in einem Autoklaven. Die Umwandlung der tetragonalen zur monoklinen Phase senkt die Festigkeit der Oxidkeramik, wobei gesintertes Zirkoniumdioxid eine höhere Abtragsrate aufweist als Geschliffenes oder Sandgestrahltes [126]. Bei der Mahlung von Y-TZP, von Partikelgrößen im submikrometer-Bereich zu nanoskaligen Pulver, besteht dieses 192h bei 134°C im Autoklaven mit Wasserdampf ohne Korrosionserscheinungen aufzuweisen. Die Kornfeinung bringt zwar eine erniedrigte Biegefestigkeit mit sich, reduziert aber gleichzeitig die Transformierbarkeit von monoklin zu tetragonal radikal [127]. Bei thermisch gespritzten Y-TZP Schichten zeigt sich eine gute Korrosionsbeständigkeit in 0,5M Natriumchloridlösung (NaCl) sowie eine sehr gute Schutzwirkung gegenüber Schwefelsäure (H_2SO_4) ab einer Schichtdicke von 5 µm [128].

Die Auswirkung der Verbundbildung soll in dieser Arbeit hinsichtlich des Korrosionsverhaltens betrachtet werden. Dazu werden keramische Einzelfolien den Schichten im Verbund gegenübergestellt und beurteilt. Es erfolgt eine Bewertung der Korrosionsbeständigkeit in den bereits beschriebenen [127-128] und weiteren Medien (vgl. 3.4). In diesem Zusammenhang wird ebenfalls die Phasenumwandlung als bestimmender Faktor für das Eigenschaftsprofil des YSZ vergleichend untersucht.

2.4.2 (Chrom-) Stahl

Für die Korrosionsuntersuchungen von Metallen gibt es zahlreiche DIN-Normen, die auch alle Stähle beinhalten. Die allgemeine Prüfung von nichtrostenden Cr-Stählen kann somit über die DIN 50905 zur Korrosion der Metalle erfolgen. Spezifische Methoden, wie die Korrosion in strömenden Medien ist in DIN 50920 sowie die Prüfung der Spannungsrisskorrosion in DIN EN ISO 7539 zu finden.

Die verwendeten nichtrostenden Stähle besitzen einen hohen Chromanteil, um unter Standardatmosphäre eine Chromoxid (Cr_3O_2)-Schutzschicht ausbilden zu können, die deren Korrosionsstabilität erhöht und die Stähle 17-4PH mit 16-17% Cr-Anteil und Crofer 22APU mit 22% Chrom somit als nichtrostende Stähle auszeichnet. Durch Überschreitung des maximalen Kohlenstoffanteils im Stahl, welcher in DIN EN 10088-1 (Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle) mit 1,2% angegeben wird, kann es zu Bindung des Chroms kommen, was wiederum den gesamten Cr-Gehalt der Legierung senkt. Die in den verwendeten Stählen vorhandenen C-Gehalte von 0,01% bei Crofer 22APU bzw. 0,05% für 17-4PH sollten möglichst nicht überschritten werden. Bei Überschreitung bildet sich bevorzugt entlang der Korngrenzen hochchromhaltiges Chromcarbid, welches den Cr-Anteil in Korngrenzennähe absenkt und somit zu einer Chromverarmung in diesen Bereichen führt. Fällt der Cr-Anteil unter 12%, kann sich die Schutzschicht nicht mehr vollständig ausbilden und es kommt zum korrosiven Angriff, welcher wiederum zur interkristallinen Korrosion – entlang der Korngrenzen des Stahles – führt [49].
Beide Stähle besitzen außerdem einen Mangananteil von 0,5-0,7%. Die ausgebildeten Schutzschichten sind daher durch eine Zusammensetzung von Cr-Mn-Oxiden gekennzeichnet, um neben dem Korrosionsschutz auch vor Chromabdampfungen bei hohen Temperaturen zu schützen. Mangan ist bei Raumtemperatur bis zu 10% im Eisen löslich, ohne dass sich eine besondere Phase ausbildet. Das mit 0,3-0,6% enthaltene Silicium ist ein wirksames Desoxidationsmittel, welches sich mit Sauerstoff als silikatische oder oxidische Phase ausscheidet. Trifft Sauerstoff auf den Stahl, bildet sich die Schutzschicht aus, ohne die es zu einer Versprödung durch Bildung von FeO kommen würde. Ähnlich verhält es sich mit Stickstoff und Wasserstoff, die in atomarer Form zur Versprödung des Stahles führen [49].

Der Stahl 17-4PH ist hinsichtlich seiner Korrosions- und Oxidationseigenschaften Mittelpunkt einer Vielzahl von Untersuchungen. Mittels Plasmanitrieren wird gezielt Stickstoff in die Oberfläche eindiffundiert, um eine erhöhte Oberflächenhärtung, Korrosionsschutz und Reibungsbeständigkeit zu erreichen. Die erzeugte Oberflächenschicht besteht aus Fe_4N und martensitischer Phase [129]. Weiterhin führt diese Behandlung zu einer erhöhten Lochkorrosionsbeständigkeit gegenüber Natriumchlorid [130]. Mit steigender Dauer der Plasmaeinwirkung steigt auch die Schichtstärke an und der Reibungskoeffizient wird gesenkt [131].

Die erhöhte Härte und verminderte Festigkeit nach Auslagerung eines Stahles führt zu einem höheren Anwendungsabtrag, welcher nicht vordergründig durch Korrosionsmechanismen hervorgerufen wird. Die Temperatur während der Auslagerung hat einen hohen Einfluss auf die Korrosionsrate des Stahles [132]. Die Schwingungsrisskorrosion des Stahles wird in NaCl-haltigen Lösungen bei 24-290°C analysiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass oxidische Einschlüsse keinen Einfluss auf die Risseinleitung aufgrund von Korrosionserscheinungen haben. Dahingegen führen Kupferausscheidungen zu Rissen bzw. bilden den Rissausgangsbereich. Der durch die Salzlösung entstehende Lochfraß wirkt rissinitiirend. Insgesamt weist der 17-4PH eine geringe Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion auf [133]. Eine Wärmeauslagerung des Stahles bei 460-495°C erhöht die interkristalline Korrosion, da Niobcarbide entstehen. Es kann auch mit nachträglicher Wärmebehandlung keine Ausheilung nachgewiesen werden, sodass sich für diesen Stahl eine Wärmebehandlung nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt [134].
Die Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf das Verbundverhalten des 17-4PH in Verbindung mit YSZ wird in dieser Arbeit untersucht. Zusätzlich wird der Einflussfaktor der Aufbereitungs- und Formgebungsmethode sowie der Sinterung auf die Korrosionsbeständigkeit des Stahles bewertet.

Für die Anwendung als SOFC wird die Oxidationsdegradation von Crofer 22APU untersucht. Diese ist höher als bei vergleichbaren Substraten wie Ni-Cr-Basislegierungen [135] und zeigt die höchste Degradationsrate bei 700-900°C in feuchter Luft [136]. Da sich dünne Proben durch die Oxidation verformen können, muss das Oxidwachstum minimiert werden. Dieses findet inhomogen und abhängig von der Ofenatmosphäre auf den Stahloberflächen statt. In feuchten Wasserstoff wachsen dünne, dichte Cr_2O_3-Schichten, während in Sauerstoff und Luft gewachsene Schichten dicker und inhomogener auftreten (Abbildung 2-7).

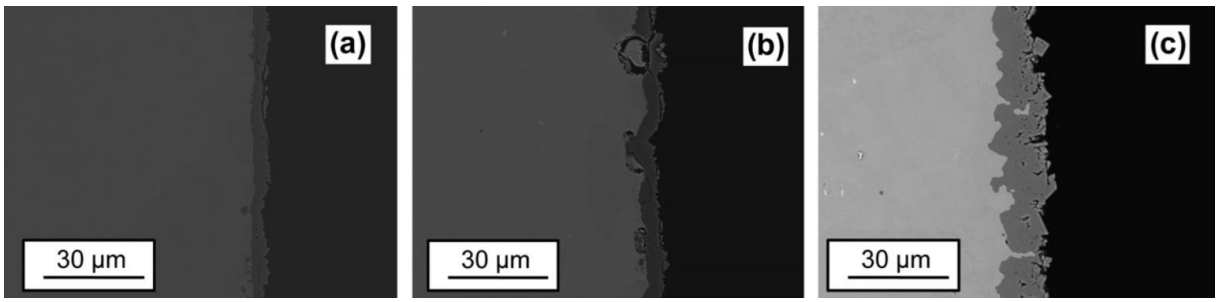

Abbildung 2-7: Ausbildung und Dicke der Oxidschichten auf Crofer 22APU nach 1000h Oxidation bei 850°C in feuchten Wasserstoff (a), Luft mit 1% Dampf (b) und Sauerstoff (c)

Das Chromoxid dient gleichzeitig als Diffusionsbarriere und kann durch die Stahlzusammensetzung beeinflusst werden. Ein hoher Cr-Gehalt bildet dichte und besser schützende Schichten, sodass Crofer 22APU sehr gut dafür geeignet ist [137]. Wie auch der Abtrag durch die Oxidation kann in entgegengesetzter Richtung ein parabolischer Auftrag von La_2O_3 über metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) erfolgen. Diese zusätzliche Schicht wirkt als Barriere und bietet eine bessere Haftung für die Chromoxidschichten, sodass eine bessere Korrosionsbeständigkeit erreicht wird [138].
Ausgehend von der pulvermetallurgischen Prozessroute verhalten sich Stähle auf Basis ihrer Aufbereitungs- und Formgebungsmethode unterschiedlich. Die Härte und Korrosionsbeständigkeit können durch die Prozessroute aktiv verändert werden [139]. Für die Herstellung eines Crofer 22APU Substrates via Foliengießen sowie die Ausbildung der Cr_2O_3-Schicht für Einzel-

und Verbundfolien mit YSZ werden in der vorliegenden Arbeit eingehende Untersuchungen durchgeführt.

2.4.3 Stahl-ZrO_2-Verbunde

Weigelt et al. zeigt, dass Titanzusätze von 1-2% im Stahl die Verdichtung sowie die Anbindung zwischen Keramik und Metall im Verbundwerkstoff fördern und eine korrosionsbedingte oder die nach der Sinterung vorhandene Umwandlung von monoklinen zu tetragonalen ZrO_2 minimiert [140]. Im Falle einer Schmelzkorrosion wird MgO-PSZ in einem Stahlgießprozess flüssigem Metall ausgesetzt. Am Interface zwischen Keramik und Stahlschlacke ist eine lokale Korrosion an den Korngrenzen aufgrund von chemischen Auflösungsprozessen nachweisbar. Die entstehenden Poren und Risse an der Keramikoberfläche bewirken ein Eindiffundieren von Natrium und Silicium, aus denen sich Magnesiumsilikate an den Korngrenzen bilden. Durch Entzug der stabilisierenden Elemente im ZrO_2 kommt es zur Volumenzunahme unter Bildung von monokliner Phase. Mit voranschreitender Korrosion wird das Mikrogefüge zerstört und mit Mikrorissen durchzogen [141].
Eine Sol-Gel-Beschichtung aus Zirkoniumdioxid auf 316L die via Dipcoating aufgetragen wird, zeigt einen sehr guten Korrosionsschutz gegenüber Oxidation bei 800°C und 10h in Luftatmosphäre und 24h in Schwefelsäure bei 81°C. Die Aufheizrate sollte dabei nicht über 5 K/min betragen, da dies zu Rissen in der Schutzschicht führt [142-143].

In SOFC-Anwendungen spielt die Degradation des keramischen Elektrolyten sowie vor allem des Stahlsubstrates eine wichtige Rolle [144]. Brandner stellt ferritische Crofer 22APU Substrate über Foliengießen her. Die Sinterung erfolgt bei 1250-1350°C in Argonatmosphäre, da bei einer Vakuumsinterung eine höhere Mangan-Abdampfung stattfindet. Das dazugehörige Anodenmaterial besteht aus NiO und vollstabilisierten 8Y-ZrO_2 und wird über Siebdruck auf das Substrat aufgebracht und nachträglich eingebrannt. Die Herausforderung besteht in der Bereitstellung der Oxidationsbeständigkeit der porösen Substrate bei bis zu 800°C. Während für die Schwindungsanpassung eher kleine Pulverfraktionen von Vorteil sind, zeigt sich eine verbesserte Lebensdauer bei gröberen Pulvern mit geringerer Oberfläche. Aufgrund der gleichzeitigen Interdiffusion von Fe, Cr und Ni bei Auslagerung in hohen Temperaturen, ist eine zusätzliche CeO_2 Diffusionsbarriere notwendig [144-336]. Über Silberlote gefügte Stahl-YSZ-Werkstoffverbunde für SOFC zeigen nach Auslagerung bei 850°C und 100h in Luft eine Vielzahl von Phasen, die sich am Interface zwischen Lot und Keramik bzw. Stahl ausgeschieden haben. Dies führt zur Absenkung der Zug- und Scherfestigkeit des Verbundes [147]. Bei der Betrachtung der Korrosionsbeständigkeit von Metall-Keramik-Verbunden mittels elektrochemischer Methoden kann beobachtet werden, dass in chlorhaltigen Medien der Metallpartner die Korrosionseigenschaften dominiert und die Abtragungsrate der Lötnaht mit der des Stahles vergleichbar ist. In sulfathaltigen Medien hingegen wird zuerst die Lötnaht angegriffen [148].
Der Einfluss der Verbundbildung auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffverbunde wird in dieser Arbeit sowohl vergleichend zu den einzelnen Komponenten, welche ebenfalls über Foliengießen hergestellt werden, als auch unter elektrochemischen Aspekten analysiert. Im Fokus der Untersuchungen stehen die Masse- und Volumenänderung sowie der Einfluss auf das Mikrogefüge und die Phasenbildung in den Komponenten und an der Grenzfläche der Verbunde. Die Aufbringung von Diffusionsbarriereschichten zwischen Stahl und Keramik ist nicht vorgesehen.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Prozess

Im Flussdiagramm 3-1 ist die Prozessroute der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Verbundherstellung dargestellt. Von den Rohstoffen bis hin zum gesinterten Werkstoffverbund zeigt das Schema alle Verfahrensschritte inklusive der prozessbestimmenden Parameter, welche maßgeblich die Eigenschaften des Verbundes beeinflussen und deren Auswirkung. Für die Suspensionsaufbereitung und die Entbinderung sind vorrangig die Art und Menge der Zusatzstoffe von Relevanz. Es muss ein Gleichgewicht zwischen dem hohen Binderbedarf der Grünfolie, die flexibel und dehnbar sein sollte, und dem vollständigen Ausbrand während der Entbinderung, bei der nahezu keine Rückstände hinterlassen werden sollten, eingestellt werden. In den aufbereitenden und formgebenden Prozessschritten wird der Parameter der Sinterschwindung beeinflusst. Ein weiterer Faktor zur Einstellung der Schwindung und der Porosität ist die Pulvermodifizierung. Die Art der Laminatbildung, entweder über Grün-in-Grün Gießen oder Laminieren, entscheidet über die Ausprägung der kraft- und formschlüssigen Verbindung. Die bedeutendsten Einflussfaktoren auf den co-gefertigten Metall-Keramik-Verbund ergeben sich in der Auswahl der Wärmebehandlungsparameter.

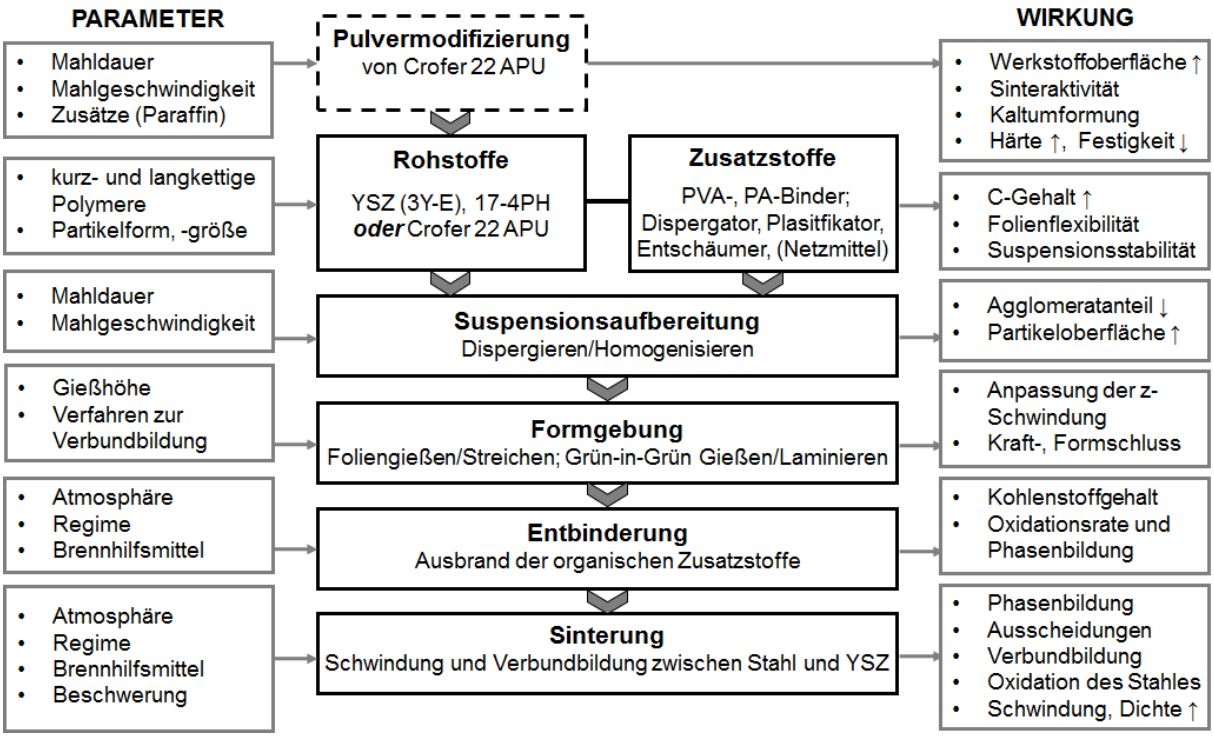

Abbildung 3-1: Fließschema zur Prozessroute der Verbundherstellung

Auf diesem Weg werden Verbundfolien und auch Einzelfolien, die als Referenzen dienen, hergestellt. An den Referenzfolien der ausgewählten Werkstoffe kann die Prozessroute ohne den Einflussfaktor der Verbundbildung nachvollzogen werden und beeinflussende Parameter konkret identifiziert werden. Die Verbund- und Einzelkomponenten beinhalten den metallischen oder den keramischen Werkstoff; als Verbund- und Einzelfolien werden die Probekörper an sich bezeichnet.

3.1.1 Werkstoffe

Das verwendete keramische Ausgangspulver ist ein Zirkonoxid von Tosoh mit der Bezeichnung TZ 3Y-E, welches mit 3 Mol% Yttriumoxid tetragonal teilstabilisiert (YSZ) ist. Als metallischer Verbundpartner wird vorrangig der hochlegierte 17-4PH Stahl von Sandvik Osprey Ltd. betrachtet, der vertiefend ein martensitischer nichtrostender Chrom-Nickel-Kupfer-Stahl ist. Vergleichend wird für die Einstellung der Prozessparameter, insbesondere die der Entbinderung und Sinterung, der ferritische Chromstahl Crofer 22APU von H.C. Starck herangezogen. Tabelle 2-1 zeigt die verwendeten Werkstoff- und Rohpulvereigenschaften und in Tabelle 3-1 wird auf die Partikelgrößen der Pulver näher eingegangen.

Tabelle 3-1: Pulverherstellung und -eigenschaften der verwendeten Werkstoffe

Pulver	**ZrO_2**	**Crofer 22APU**	**17-4PH**
Hersteller	Tosoh	H.C. Starck	Sandvik Osprey
Bezeichnung	TZ 3Y-E	X1CrTiLa22 1.4760	X5CrNiCuNb16-4 1.4542
Gewinnung/ Aufbereitung	Reinigung und Kalzinierung von $ZrSiO_4$ [1]	Gasverdüsung aus der Stahlschmelze	
Partikelgröße (d_{50})	0,2µm	10-12µm	
Sintertemperatur / °C	1350°C	1350-1400°C	1350°C

Das keramische Pulver besitzt eine unregelmäßige Partikelform und weist eine Primärpartikelgröße von d_{50} = 70nm auf. Als Rohstoff sind diese Primärpartikel zu sphärischen Granulaten mit d_{50} = 200nm agglomeriert. Diese Agglomerate werden während der Mahlung im Prozessschritt der Suspensionsaufbereitung teilweise aufgespalten. Für die Co-Sinterung wird ein niedrigsinterndes YSZ mit 1350°C verwendet, um eine vollständige Verdichtung bei der Verbundbildung erreichen zu können. Das metallische Pulver liegt als Rohstoff in einer sphärischen Form vor. Die Primärpartikelgröße ist beschränkt durch die Herstellungsart und erreicht durch die Gasverdüsung minimal -12+0 µm[1]. Mit der Verdüsung von Metallpulvern können derzeit keine kleineren Partikel produziert werden. Wenn die 17-4PH Stahlpulver ohne weitere Modifizierung und in ihrer sphärischen Form für den Verbund verarbeitet werden, kommen diese kleinstmöglichen Partikelgrößen zum Einsatz. Das Crofer-Pulver wird vor der Verarbeitung modifiziert.

[1] Angabe in der Pulvermetallurgie für eine Pulvercharge mit Partikelgrößen zwischen größer 0µm und kleiner 12µm

3.1.2 Pulvermodifizierung

Bei der Pulvermodifizierung des Crofer 22APU werden die sphärischen Ausgangspulver gemahlen, um somit monomodal verteilte Pulverchargen mit veränderter Morphologie zu erhalten. Dafür werden gröbere Chargen mit Partikelgrößen von bis zu -38+0 µm verwendet. Diese werden im Attritor der Tisoma GmbH mit Mahlkugeln aus dem Wälzlagerstahl 100Cr6 (d = 7mm) mit 300rpm, 3 Stunden Mahldauer und unter Zugabe von Spiritus gemahlen. Mittels kaltumformender Prozesse im duktilen Stahl entstehen plättchenförmige Pulver mit einer vergrößerten Oberfläche, wie in Tabelle 3-2 dargestellt. Sie besitzen aufgrund ihrer Größe und Morphologie eine geringere Sinteraktivität, sodass mit Attritor gemahlenen Pulvern (AT) gezielt poröse Strukturen eingestellt werden können.

Tabelle 3-2: Partikeleigenschaften der Mahlprodukte aus Attritor (AT) und kleiner Exzenterschwingmühle (KE)

	AT-Pulver	**KE-Pulver**
d_{50} -Wert	104 µm	71 µm
spezifische Oberfläche	0,34 m²/g	0,19 m²/g
Schüttdichte	1,03 g/cm³	3,00 g/cm³

Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der AT-Pulver ist eine Vergleichbarkeit der Partikelgrößen zwischen dem Ausgangspulver und den Mahlstufen nicht gegeben. Der d_{50}-Wert bezieht sich auf sphärische Partikel, sodass dieser für die generierte Plättchenform lediglich einen Mittelwert der AT-gemahlenen Pulvercharge repräsentiert.

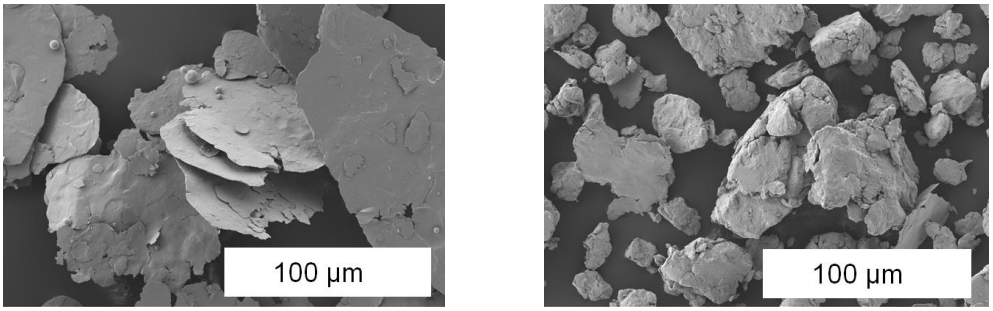

Abbildung 3-2: FESEM-Aufnahmen der plättchenförmigen AT- (links) und spratzigen KE-Partikel (rechts)

Im zweiten Schritt werden die verfestigten Plättchen aufgebrochen und es entstehen spratzige, sinteraktive Partikel (Abbildung 3-2), welche über einen Hochenergie-Mahlprozess in der Exzenterschwingmühle ESM 234 der Firma Siebtechnik GmbH mit 100Cr6-Mahlkugeln (d= 7 mm) bei 350 rpm nach 4 h hergestellt werden. Um Oxidationsprozesse zu unterdrücken, findet die Mahlung in Argon-Atmosphäre statt. Zur Vermeidung der Wandhaftung und um partielle Kaltverschweißung der hochenergiegemahlenen Pulver (KE) zu vermeiden, wird ebenfalls 0,5 Ma% flüssiges Paraffin zugesetzt. In Abbildung 3-3 sind die Mahlprozesse schematisch dargestellt.

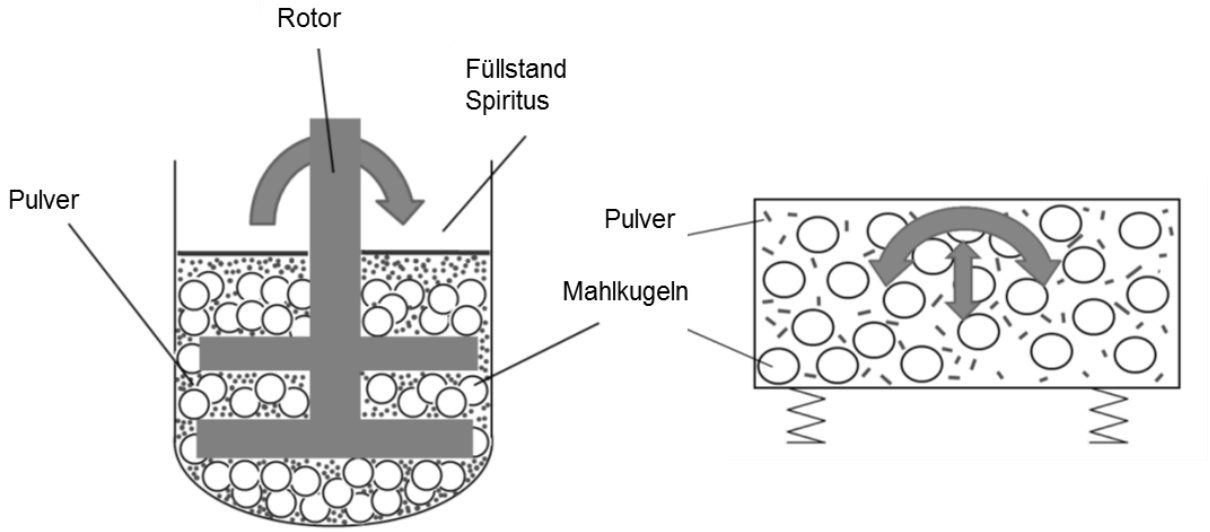

Abbildung 3-3: Prinzip der Attritormahlung (links) und der Hochenergiemahlung (rechts)

3.1.3 Zusatzstoffe

Für die pulvertechnologische Verarbeitung der Ausgangspulver stehen verschiedene polymere Additive zur Verfügung. Beide Werkstoffe, die metallische und keramische Komponente, werden mit denselben Zusatzstoffen beaufschlagt. Die Volumen- und Masseanteile sind in Tabelle 3-3 gegeben. Als Dispergiermedium kommt destilliertes Wasser zum Einsatz, sodass alle weiteren Additive zu dem verwendeten wässrigen System passen müssen. Der Binder Mowiol 20-98 besteht aus einem Polyvinylalkohol (PVA) von Zschimmer & Schwarz und wird verdünnt als 13%ige Lösung für die Charge 1 angewendet. Zur Verbesserung der Folienqualität wird in einer weiteren Suspension zusätzlich der Polyacrylat(PA)-Binder Primal eco 8 der Firma Rohm & Haas, welche als Charge 2 bezeichnet ist, eingesetzt, weil dieser die Dehnbarkeit und Flexibilität der Folien aufgrund seines langkettigen Aufbaus erhöht. Wenn Folien mit PA-Binder aufbereitet werden, wird 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) als organischer pH-Puffer zugegeben. Zudem wird unabhängig vom Bindersystem das Dispergierhilfsmittel Dolapix CE 64 von Zschimmer & Schwarz eingesetzt. Weitere Zusatzstoffe, die den Suspensionen beigefügt werden, sind der Entschäumer F111 (Emerald) sowie Glycerin als Plastifikator. Der keramischen Suspension wird zusätzlich Netzmittel Glydol N109 (Zschimmer & Schwarz) beigemengt, um nach der Formgebung die fehlerfreie Ablösung von der Trägerfolie zu gewährleisten.

Tabelle 3-3: Anteile der Zusatzstoffe in Ma% bezogen auf 100g Pulver

	YSZ		***17-4PH***		***Crofer 22APU***	
	Charge 1	*Charge 2*	*Charge 1*	*Charge 2*	*Charge 1*	
					AT-Pulver	KE-Pulver
Dispergiermedium destilliertes Wasser	105,0	104,5	21,9	23,3	101,2	23,6
PVA-Binder *Mowiol 20-98*	10,0	5,9	2,1	2,3	1,3	0,3

	YSZ		***17-4PH***		***Crofer 22APU***	
	Charge 1	*Charge 2*	*Charge 1*	*Charge 2*	*Charge 1*	
					AT-Pulver	KE-Pulver
PA-Binder *Primal eco 8*		12,4		4,8		
Plastifikator *Glycerin*	14,0	9,3	2,5	3,6	11,5	2,5
Dispergierhilfsmittel *Dolapix CE 64*	0,80	0,62	0,24	0,24	0,40	0,24
Entschäumer *Foamaster F111*	0,28	0,66	0,08	0,26	0,15	0,08
Netzmittel *Glydol N109*	0,10	0,10				
pH-Puffer *AMP*		4,1		1,6		
gesamt:	130,18	137,58	26,82	36,1	114,55	26,72

Wenn beide Binder kombiniert werden, senkt sich der Anteil des PVA-Binders ab und wird anteilig durch den PA-Binder aufgefüllt. Der Gesamtbindergehalt und somit der gesamte Additivgehalt steigen bei diesen Zusammensetzungen. Wird nur der PVA-Binder verwendet, weisen alle polymeren Zusatzstoffe gering verzweigte Ketten auf. Lediglich der PA-Binder hat längere Seitenketten, die anhand der Herstellerangaben nicht genauer definiert werden können. Abbildung 3-4 zeigt den chemischen Aufbau der organischen PA- und PVA-Ketten.

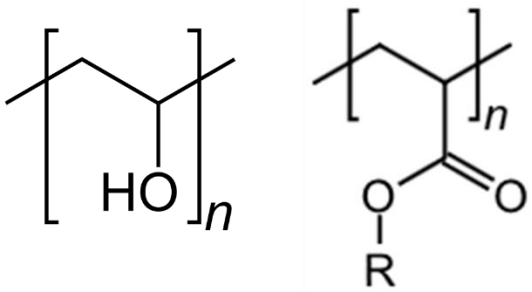

Abbildung 3-4: Struktur des Polyvinylakohols (links) und Polyacrylats (rechts)

3.1.4 Suspensionsaufbereitung

Zur Aufbereitung der Suspension werden das Dispergiermedium, das Dispergierhilfsmittel, der Entschäumer, das Netzmittel und das keramische Pulver auf einer Oberschalenwaage (Practum, Sartorius) in einem ZrO_2-Mahlbecher mit ZrO_2-Mahlkugeln (50 Ma% der Pulvermenge, d = 10 mm) gegeben. Anschließend wird die Suspension in einer Planetenkugelmühle (pulverisette 5, Fritzsch) für 30 min mit 300 rpm homogenisiert. Die Keramiksuspension erhält durch diesen Prozessschritt eine zusätzliche Mahleinwirkung, bei der die Agglomerate teilweise aufgebrochen werden. Nach dem ersten Homogenisierungsschritt werden der Plastifikator und

der oder die Binder zugegeben und für weitere 10 min bei 150 rpm in der PKM vermengt, um starke Schaumbildung zu vermeiden. Der komplette Mahlbecherinhalt wird in eine Polyethylen-Flasche umgefüllt und für weitere 20 Stunden auf einem Walzenstuhl vermischt. Nach Beendigung der Homogenisierungsstufen wird die Suspension durch ein Sieb gegeben und entlüftet. Dazu wird die Keramiksuspension unter ständigem Rühren 60 min einem Vakuum von 100 mbar ausgesetzt.
Die Herstellung der metallischen Suspension kann aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit und Größe der Partikel wesentlich vereinfacht dargestellt werden. Alle Zusatzstoffe werden mit einem Propellerrührer für 10 min homogenisiert. Anschließend wird das Metallpulver hinzugegeben und für weitere 15 min vermengt.
Alternativ kann die Aufbereitungszeit, insbesondere für die keramischen Suspensionen, mit dem planetar-zentrifugal Vakuummischer Thinky Mixer ARG-310 (Thinky) enorm verkürzt werden. Mit ZrO_2-Mahlkugeln (5 Ma% der Pulvermenge, d = 1 mm) sind kleine Suspensionsmengen bis max. 300g innerhalb von 5 min bei 2000 rpm herstellbar.

3.1.5 Formgebung

Als Formgebungsmethode wird das Foliengießen verwendet. Es werden Referenzproben in Form von metallischen und keramischen Einzelfolien hergestellt. Um einen Werkstoffverbund zu generieren, müssen zwei unterschiedliche Suspensionen, eine metallische und eine keramische, bzw. Grünfolien miteinander verbunden werden. Die wesentlich dünneren Keramikfolien werden über das Folienstreichen, die Metallfolien, welche als Substrate dienen, mittels Foliengießens hergestellt. Sollen einfache asymmetrische Metall/Keramik (M/K) Verbunde gefertigt werden, so kommt das Verfahren des Grün-in-Grün Gießens zum Einsatz. Für symmetrische Metall/Keramik/Metall Verbundfolien oder mehrlagige asymmetrische Laminate werden die Folien miteinander laminiert.

3.1.5.1 Foliengießen und Streichen

Mit einer diskontinuierlichen Foliengießanlage von Netzsch GmbH (1994) werden die Metallsubstrate und die dickeren Keramikfolien hergestellt. Die keramischen Suspensionen werden mit einer Filmziehanlage der Firma Erichsen (K Control Coater, Modell 624, K202) auf antistatische Trägerfolie vergossen, auf der dünne Folien in Din A4 Größe gefertigt werden können. Das Streichen auf dem Filmziehgerät wird mit einem 40 µm Rollrakel durchgeführt. Für Keramikfolien mit einer Gießhöhe von 170 µm kann die Foliengießanlage genutzt werden.

3.1.5.2 Grün-in-Grün Gießen, Laminieren und Zuschnitt

Beim Grün-in-Grün Gießen wird die keramische 40 µm Folie nach 10 min Trocknungszeit mit Metallsuspension übergossen. Die Rakel wird auf eine Gießhöhe von 870 µm, gemessen ab der Trägerfolie, eingestellt. Die Keramiksuspension, die mit 170 µm vergossen wurde, wird 20 min angetrocknet und anschließend mit der Metallsuspension in einer Gießhöhe von 970 µm übergossen. Die gewählten Werte sind für die Herstellung der Verbundfolien festgelegt. Sie richten sich nach den berechneten Grünfoliendicken und sind stark von der tatsächlichen Trocknungsgeschwindigkeit abhängig. Das Laminieren findet in diesem Fall bei Raumtemperatur und ohne Druckbeaufschlagung statt. Die verwendete chemische Variante wird mit einer Laminiersuspension durchgeführt, die sowohl Binder- als auch Pulveranteile beinhaltet. Es

werden zwei asymmetrische, über Grün-in-Grün Gießen hergestellte M/K-Folien mit der Laminiersuspension, welche keramische Partikel enthält, auf der Keramikseite des Verbundes eingestrichen. Der Auftrag erfolgt abhängig von der Foliengröße über einen Pinsel oder eine Walze. Die beiden Verbundfolien werden an ihrer bestrichenen Seite miteinander verbunden und nochmals durch eine Walze gepresst, um die überschüssige Laminiersuspension zu entfernen. Durch diese Methode können beliebig viele Schichten zu mehrlagigen symmetrischen und asymmetrischen Laminaten verbunden werden.
Der Zuschnitt der grünen Verbunde erfolgt nach dem (Grün-in-Grün) Gießen in die gewünschte Form. Die Laminierung findet anschließend mit den angefertigten Zuschnitten statt. Ebenfalls können dünne Laminate zugeschnitten werden, wenn sie beispielsweise eine Schicht- bzw. Folienanzahl von sechs nicht überschreiten und gleichzeitig mit einer maximalen Gießhöhe von 500 µm vergossen worden sind. Dies entspricht einer grünen Laminatstärke von 1,5-2 mm, in der ein mehrlagiger Schichtverbund noch geschnitten werden kann. Als Schneidwerkzeug wird vorrangig die Schere oder ein Skalpell verwendet, da Stanzeisen Quetschungen in den Randbereichen der Verbundfolie hinterlassen, die nach der Wärmebehandlung Verformungen hervorrufen.

3.1.6 Entbinderung

Die Entbinderung erfolgt im MUT Entbinderungsofen (MUT, Retorten-Entbinderungsofen RRO 280 / 300-900V) bis zu einer Temperatur von 600°C, wenn mit einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird. Wenn die Entbinderung unter Luftatmosphäre stattfinden soll, werden die Verbundproben in einem Nabertherm-Ofen (Nabertherm, Multitherm N 60/A) bis zur selben Maximaltemperatur ausgebrannt. Das Regime ist für beide Atmosphären bzw. Öfen gleich. Die Aufheizrate beträgt kontinuierlich 1 K/min, die Haltezeit bei Maximaltemperatur 120 min und die Abkühlrate ist ebenfalls auf 1 K/min festgelegt. Alle Proben werden auf porösen Aluminiumoxid (Al_2O_3) Brennhilfsmittel mit den Abmaßen 100x100 mm entbindert. Diese befinden sich in Luftatmosphäre wiederum auf Cordierit-Platten (350 x 450 mm) oder werden für H_2-Entbinderungen auf einem mehretagigen Chargiergestell (d = 250 mm) aus warmfesten Stahl gelagert. Das Regime ist auf Grundlage der thermogravimetrischen Messungen (Abbildung 3-5 und 3-6) der Zusatzstoffe – Binder und Plastifikator – sowie dem Oxidationsverhalten des Stahles ausgewählt worden.

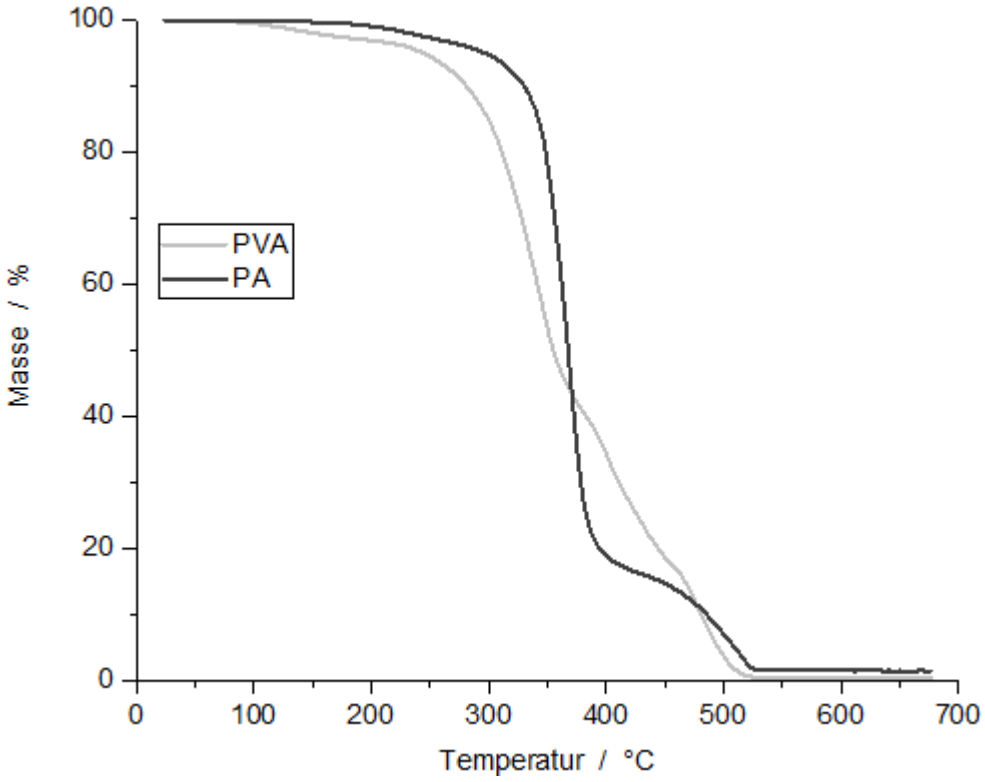

Abbildung 3-5: Thermogravimetrische Analyse (TGA) des PVA- und PA-Binders in Luft bis 700°C

In Luft brennen der PVA-Binder bei 525°C vollständig sowie der PA-Binder mit einem Rückstand von 1,8% (vgl. Tabelle 4-2) aus. Glycerin brennt in beiden Atmosphären schon wesentlich früher bei ca. 200°C vollständig aus.

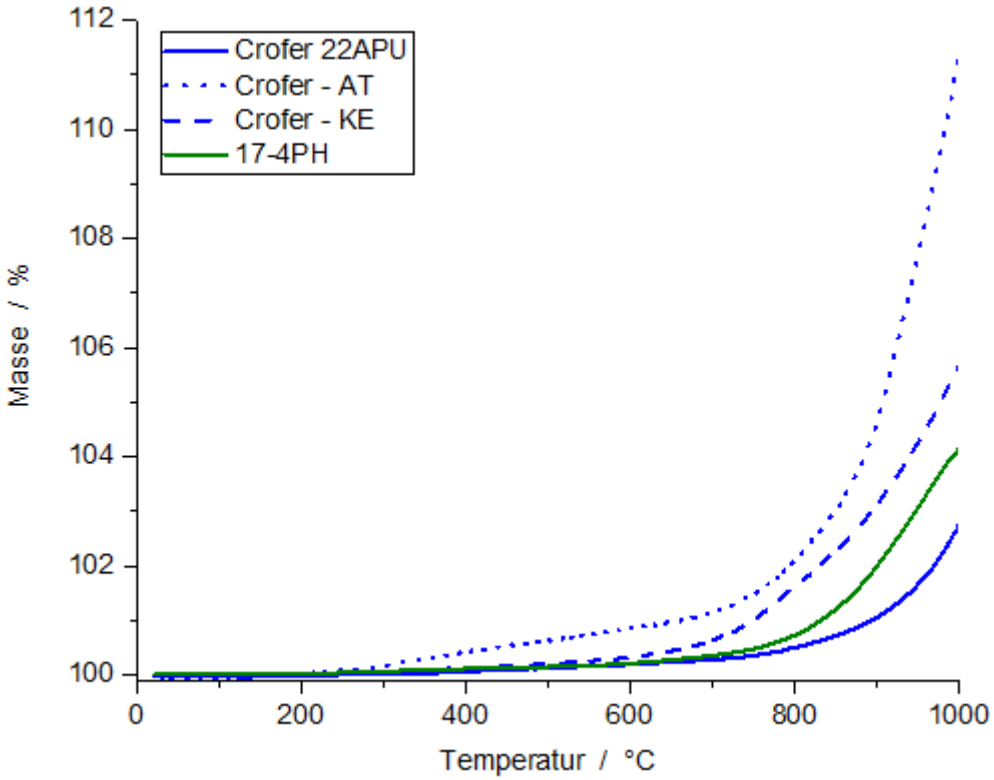

Abbildung 3-6: Oxidationsverhalten der 17-4PH und Crofer 22APU Stähle anhand einer thermogravimetrischen Messung

Aufgrund der Oxidation des Stahles zeigt sich unter Luft eine geringe Gewichtszunahme von 0,3-0,5% bis 800°C. Erst danach beginnt der expontentielle Anstieg der Oxidationsrate. Die aus den Mahlungen generierten AT- und KE-Pulver des Crofer 22APU weisen eine erhöhte Oxidationsneigung auf. Dabei zeigen die plättchenförmigen Partikel schon ab 400°C eine verstärkte Oxidbildung, während das spratzige Pulver zwar deutlich vor dem Ausgangspulver, aber noch nach dem AT-Pulver beginnt zu oxidieren. Dieser Effekt ist durch die unterschiedlich vergrößerte spezifische Oberfläche (vgl. Tabelle 3-2) der gemahlenen Pulver zu erklären.

Die Temperaturen der beiden TGA-Messungen begrenzen die Entbinderungsparameter vorrangig in Luftatmosphäre. Um eine Vergleichbarkeit der Entbinderungsvarianten zu erreichen, wird auch in reduzierender H_2-Atmosphäre das gleiche Regime verwendet. Bei 600°C ist die geringste Rückstandsmenge der Zusatzstoffe erreicht und die Oxidation des Stahles noch so gering, dass eine anschließende Reduktion die gebildeten Oxide wieder auflösen kann.
Die Abkühlung nach Erreichen der Maximaltemperatur ist notwendig, da die Wärmebehandlungsschritte Entbinderung und Sinterung getrennt voneinander, in jeweils dafür vorgesehen Öfen, ablaufen.

3.1.7 Sinterung

In einem Lötofen der Firma MUT (Hochtemperatur-Wolframofen WOHV 250/300-1900V) oder der Firma Gero (Gas-Vakuumofen HTBL 20W22-2G) werden die Sinterungen unter nichtoxidierender Atmosphäre durchgeführt. Die Stahlkomponente des Verbundes verlangt eine Sinterung unter Schutzgas, Vakuum oder reduzierenden Atmosphären, bevorzugt Wasserstoff. Für die Verbund- und Referenzfolien werden verschiedene Kombinationen aus Sinterregimen und –atmosphären untersucht.
Als Aufheizgeschwindigkeit wird 3 K/min und für die Abkühlgeschwindigkeit 4 K/min festgelegt. Sie werden bestimmt durch die Thermoschockbeständigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der Brennhilfsmittel, der Ofenmaterialien, der Verbunde selbst und der Heizleistung des Sinterofens. Die maximalen Sintertemperaturen sind 1200, 1350 und 1400°C. Zur Variation der Haltezeiten werden 0, 120 und 480 min getestet. Als Sinteratmosphären stehen Argon, Wasserstoff, Mischungen der beiden Gase - 5% H_2 / 95% Ar (auch als Varigon bezeichnet) und 20% H_2 / 80% Ar - sowie Hochvakuum mit 10^{-5} mbar zur Verfügung.

Tabelle 3-4: Übersicht der Parameterkombinationen in den Prozessschritten

Prozess-schritt	**Suspensions-zusammen-setzung**		**Entbinderung** (auf: 1 K/min, 600°C, 120 min, ab: 1 K/min)		**Sinterung** (auf: 3 K/min, 1350°C, 120 min, ab: 4 K/min)	
Parameter	**PVA**-System	**PVA/PA**-System	**Luft**-Atmosphäre	**H_2**-Atmosphäre	**20% H_2/ 80% Ar**-Atmosphäre	**100% Ar**-Atmosphäre
Charge 1	X		X		X	
Charge 2		X		X		X

Für die weiteren Analysen werden speziell die Charge 1 und Charge 2 mit den in Tabelle 3-4 festgelegten Wärmebehandlungsparametern für den 17-4PH-YSZ-Verbund untersucht. Aus Tabelle 3-3 wird für Charge 1 wiederum die Suspension mit dem PVA- und für Charge 2 das PVA/PA-Bindersystem verwendet. Fortführend werden für Charakterisierungen nach der Entbinderung unter Luft und nach selbiger mit anschließender Sinterung in 20%H_2/80%Ar die dafür hergestellten Verbund- und Einzelfolien mit Charge 1 bezeichnet. Nach einer H2-Entbinderung untersuchte Probekörper und diese, die unter Wasserstoff entbindert und in Argon gesintert werden, wird Charge 2 als Bezeichnung verwendet. Es werden außerdem Mischvarianten für den 17-4PH- und Crofer 22APU-YSZ-Verbund betrachtet, wobei die Parameter der Wärmebehandlung miteinander kombiniert werden, um die Übergangserscheinungen zu verdeutlichen und somit den Einfluss der Parameter auf den tatsächlich beeinflussenden Prozessschritt einzugrenzen. Dafür sind keine Chargenbezeichnungen vorgesehen; die verwendeten Parameter werden an entsprechender Stelle ausführlich benannt.

3.2 Werkstoffanalysen

Für die Charakterisierung der Werkstoffe kommen prozessspezifische Messmethoden zum Einsatz. Darin inbegriffen sind die keramischen und metallischen Ausgangs- und Endprodukte sowie deren Verbunde und Zwischenprodukte; dazu zählen die entbinderten Einzel- und Ver-

bundfolien. Die Zusatzstoffe werden ebenfalls thermogravimetrisch untersucht. Anhand röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Analyseverfahren werden das Gefüge und die Zusammensetzung der Verbundkomponenten charakterisiert.
Für die beiden Stähle und deren Verbunde mit YSZ werden die Werkstoffanalysen durchgeführt. Es ergeben sich allerdings vertiefende Untersuchungen zum 17-4PH Stahl und dessen Verbunden, da die thermodynamischen Untersuchungen, die Korrosionsauslagerungen und somit auch die Gefügeanalysen nach den Auslagerungen nur noch für Verbunde mit diesem Stahl durchgeführt werden.

Thermogravimetrie
Zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur der organischen Zusatzstoffe werden mittels thermogravimetrischer (TG) Messungen die Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur des PA-Binders und PVA-Binders bei Argon-, Wasserstoff- und Luftatmosphäre bis 600°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min aufgenommen. Des Weiteren erfolgen auch Messungen mit dem Plasifikator Glycerin und eine Vergleichsmessung aller Binderkomponenten an Luft bis 600°C mit nur 1K/min Aufheizgeschwindigkeit. Es werden für die sphärischen Ausgangspulver der Stähle 17-4PH und Crofer 22APU sowie für die beiden verschiedenen Mahlstufen des Crofer-Pulvers (3.1.2) TG-Kurven an Luft aufgenommen, um die Oxidation der Metallpulver in Abhängigkeit von der Temperatur zu analysieren. Kombinierte Entbinderungsregime – Wasserstoffatmosphäre bis 600°C mit anschließender Abkühlung und zweiter Entbinderungsstufe unter Luft bis 400°C – werden an einer Verbundfolie mit Crofer 22APU untersucht.
Die thermogravimetrischen Analysen werden an dem Gerät STA 409 der Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt. Dabei wird das Probenmaterial in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt, wobei der Probenhalter mit dem Tiegel an eine Mikrowaage gekoppelt ist, der die Masseänderung während des Aufheizens registriert. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement nahe dem Tiegel gemessen.

Röntgendiffraktometrie
Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wird genutzt, um die vorhandenen Phasen im Verbund zu untersuchen. Zum anderen erfolgt die Phasenanalyse an der Stahl- und Keramikseite der gesinterten Verbunde sowie den gesinterten Einzelkomponenten. Hierbei können die beeinflussenden Parameter der Sinterung auf die Phasenausbildung betrachtet werden.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \qquad \text{Gl. 3-1}$$

Zur Phasenanalyse wird das Röntgendiffraktometer D8 Advance der Fa. Bruker AXS verwendet. Das Gerät bestrahlt die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung und detektiert die gebeugte Strahlung. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist abhängig vom Netzebenenabstand des Probenmaterials (d_{hkl}), dem Einstrahlwinkel (θ_{hkl}) und der Wellenlänge (λ) und kann mit der Bragg-Gleichung (Gl. 3-1) beschrieben werden, wobei d der materialspezifische Abstand zwischen den Gitterebenen ist [149].

Kohlenstoff- und Sauerstoffanalyse

Der Kohlenstoffgehalt wird an den 17-4PH- und Crofer 22APU-Stählen sowie an dem YSZ mittels Heißgasextraktion in einem Gerät der Firma LECO vom Typ CS666 von der Firma H.C. Starck bestimmt. Dies wird an den Ausgangs- und entbinderten Pulver durchgeführt. Es werden Einzel- und Verbundfolien der Charge 1 und 2 mittels Dreifachmessungen analysiert. Das Prinzip beruht darauf, dass nach exakter Bestimmung der Probenmasse diese mit reinem Sauerstoff katalytisch verbrannt wird. Die Verbrennungsgase werden mit einem Gaschromatographen vereinzelt und das entweichende Kohlenstoffdioxid wird quantifiziert.

Außerdem wurde an reinen sowie an entbinderten und gesinterten Stahlproben der Sauerstoffgehalt mit einer Anlage der Firma LECO vom Typ TC400 bestimmt, um die Oxidationen während der Wärmebehandlung bei verschiedenen Atmosphären zu quantifizieren. Im Gegensatz zur C-Bestimmung werden die Probekörper unter inerten Bedingungen erhitzt, sodass sich Kohlenstoffmonoxid (CO) bildet. Die Menge an CO wird bestimmt, woraus anschließend der O_2-Gehalt berechnet werden kann.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Die elementare Zusammensetzung der Stähle wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im Bruker S8 der Fa. Bruker AXS bestimmt. Bei der RFA werden die Atome einer Probe durch primäre Röntgenstrahlung angeregt. Die Elektronen der inneren Schalen werden herausgelöst und die der äußeren Schale fallen zurück, wodurch Fluoreszenzstrahlung abgegeben wird. Die Fluoreszenzstrahlung kann elementspezifisch detektiert werden. Mit dieser Methode können grundsätzlich alle Elemente zwischen Beryllium und Uran analysiert werden; jedoch ist der Fehler bei leichten Elementen wie beispielsweise C und O sehr hoch, sodass eine quantitative Aussage nicht allein durch die Messung, sondern auf Grundlage der Kenntnis der vorhandenen Phasen erfolgt. Da die RF-Signale stark von der Geometrie, Zusammensetzung und Homogenität der Proben abhängig sind, ist prinzipiell keine vollquantitative Bestimmung möglich. Durch Kalibrierung mit bekannten Materialien können halbquantitative Aussagen getroffen werden. Aufgrund der abtragenden Arbeitsweise kann die Probe auch einige µm in die Tiefe analysiert werden.

Es wird einerseits der Chromgehalt der gesinterten Stahlfolien mit denen der gasverdüsten Pulver verglichen. Die Folien werden angeschliffen (ca. 50-100µm Abtrag) und können als Festkörper direkt mit einer 8mm-Blende analysiert werden; wohingegen die Pulver auf 8 g abgewogen und mit 2 g Paraffin versetzt, zu einer Tablette gepresst und anschließend analysiert werden. Andererseits werden vergleichend gesinterte Einzel- und Verbundfolien mit 17-4PH Stahl der Chargen 1 und 2 herangezogen und der Anteil der Legierungselemente bestimmt. Als Referenz neben den Ausgangspulvern wird eine metallurgisch vergossene 17-4PH-Probe (Stahlrohr) betrachtet.

Gefügeanalyse

Die Untersuchung des Gefüges erfolgt im gesinterten Zustand für Einzel- und Verbundfolien von beiden verwendeten Stählen und nach den Auslagerungs- bzw. Korrosionsversuchen für Probekörper mit dem 17-4PH Stahl. Von den Verbund- und Einzelkomponenten aus Charge 1 und 2 werden dafür Schliffbilder vom Querschnitt der Folien angefertigt. Ebenfalls werden deren Oberflächen analysiert. Dazu werden die Probekörper in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und mechanisch poliert. Das Auflichtmikroskop Epiphot 300 der Nikon GmbH wird verwendet, um das Gefüge der Querschliffe mit bis zu 500-facher Vergrößerung zu untersuchen. Für die Gefügeuntersuchungen mittels Feldemmisionsrasterelektronen-mikroskop (FESEM) werden die Querschliffe und Oberflächen mit Kohlenstoff besputtert und im FESEM Ultra 55 der

Carl Zeiss AG im elementspezifischen BSE- (back scatterd electron) topographischen SE- (secondary electron) Kontrast betrachtet. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Zeiss Libra 200 wird für die tiefergehende Grenzflächenuntersuchung verwendet. In FESEM und TEM integriert wird die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Dieses Verfahren ähnelt dem Prinzip der RFA, jedoch werden bei der EDX die Atome durch Elektronenstrahlen angeregt.
Während die RFA auf eine Fläche bezogen wird, kann die Elementaranalyse mit EDX ortsbezogen erfolgen; dennoch werden quantitative Aussagen lediglich vergleichend herangezogen, da vor allem die Faktoren der Absorption, Fluoreszenz, Probenkippung, das angeregte Materialvolumen und die Anregungsenergie die EDX-Spektren beeinflussen.

3.3 Simulation der chemischen Thermodynamik

Berechnungen zum thermodynamischen Verhalten des 17-4PH-YSZ-Verbundes während der Wärmebehandlung werden mit dem Programm FactSage von CRCT-ThermFact Inc. & GTT-Technologies durchgeführt. Dieses beruht auf den Grundlagen der Thermodynamik und kommt zur Berechnung der Energiebilanz während der Reaktion zum Stoffschluss der Verbundkomponenten zum Einsatz. Die zu berechnende Gibbs-Energie ΔG (auch Freie Enthalpie) wird temperaturabhängig bestimmt. Somit gelten die Randbedingungen konstanter Druck und konstante Stoffmenge für die in Gleichung x dargestellte Beziehung [150].

$$\Delta G=\Delta H-T*\Delta S$$

Die Gibbs-Energie definiert sich durch die Differenz der Reaktionsenthalpie ΔH mit dem Produkt der Temperatur T und der Entropie ΔS. Mit dieser Formel im Zusammenhang der temperaturabhängigen Betrachtung lassen sich keine Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit ableiten, sondern nur, ob eine Reaktion in der vorgegebenen Richtung freiwillig ablaufen kann. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der EDX- und RFA-Analysen lässt Rückschlüsse auf die Übereinstimmung der theoretischen und praktischen Erkenntnisse zur Phasen- und Ausscheidungsbildung im Stahl und der Grenzfläche der Verbunde zu. Es kann abgeschätzt werden, welche Phasen und vergleichend in welcher Menge sie im Verbund entstehen.
Zum einen ist die Bildung von Ausscheidungen besonders im Stahl relevant; zum anderen steht die Phasenbildung in der Grenzfläche im Fokus der simulierten Ergebnisse. Die Berechnungen werden bei der größtmöglichen thermodynamischen Aktivität, bei der Maximaltemperatur während der Sinterung, durchgeführt. Aufgrund der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten wird die chemische Wechselwirkung zwischen den Werkstoffen unter diesen Bedingungen am höchsten sein und somit auch den meisten Einfluss auf die Bildung neuer Phasen haben [150]. Die Gibbs-Energie wird weiterführend als die Triebkraft der Reaktion der Elemente miteinander angegeben.

$\Delta G < 0$	exergone Reaktion; die in dieser Richtung freiwillig abläuft
$\Delta G = 0$	Gleichgewicht; Hin- und Rückreaktion finden gleichermaßen statt
$\Delta G > 0$	endergone Reaktion; läuft nur unter Energiezufuhr ab

Für die Simulation werden die im Stahl und im Zirkonoxid vorhandenen Elemente einbezogen, welche auf den Datenblättern der Ausgangspulver und den RFA-Messungen beruhen. Die einbezogenen Mengenangaben beziehen sich auf die Werte, wie sie in Tabelle 2-1 angegeben

sind. Zur Charakterisierung der Verbunde werden wiederum die für die RFA-Analysen verwendeten Referenzproben - das 17-4PH-Ausgangspulver und das metallurgisch hergestellte Rohr - herangezogen. Neben dem Ausgangspulver und einem metallurgisch hergestellten Stahlrohr wurde auch das Datenblatt des Pulverherstellers herangezogen, wenn die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes auf die Analysemethode Einfluss nahm.

3.4 Auslagerungsversuche

In Tabelle 3-5 ist der Versuchsplan zu den Auslagerungsversuchen dargestellt. Es werden ausschließlich Verbund- und Einzelfolien mit 17-4PH aus der Charge 1 und 2 untersucht. Alle Auslagerungen erfolgen an Proben mit den Maßen 20x20 mm; die Foliendicke variiert mit der Charge und der Verwendung von Verbund- oder Einzelfolien zwischen 0,15-0,5 mm. Aufgrund dessen können die Korrosionsprüfungen bzw. Auslagerungsversuche nur in Anlehnung an der entsprechenden DIN-Norm 50905 erfolgen, da standardmäßig von einer rein metallischen Probe und nicht von einem Metall-Keramik-Werkstoffverbund ausgegangen wird. Die Konzentration ist im Falle der Stoffmengenkonzentrationen in M = mol^2 / l^2 angegeben, kann aber je nach Auslagerungsart und -medium auch mit anderen Werten definiert werden. Während für das Trinkwasser die ortsspezifische Wasseranalyse angegeben ist, wird beispielsweise die Auslagerung im Autoklaven mit dem anliegenden Druck des Wasserdampfes oder für den Salzsprühnebel die in der Kammer vorherrschende Salzkonzentration angegeben. Für die flüssigen Auslagerungen in Meerwasser, Schweißsimulanz und Dulbecco´s Modified Eagle Medium (DMEM; ein Nährboden für Zellkulturen) ist die Konzentration in g/l und somit in Abhängigkeit der verwendeten Menge des Mediums dargestellt.

Tabelle 3-5: Versuchsplan der allgemeinen und anwendungsspezifischen Korrosionsauslagerungen

Substanz	Medium	Konzentration	Auslagerungsparameter	
			Temperatur	Dauer
HCl	Salzsäure	1M	25, 50, 90°C	1, 24, 48, 96, 192 h
H_2SO_4	Schwefelsäure	1M		
$C_6H_8O_7$	Zitronensäure	1M		
NaOH	Natronlauge	1M		
H_2O	deionisiertes Wasser	10^{-14}M		
	Trinkwasser	[1]		
	Wasserdampf	3 bar	134°C	4, 24 h
NaCl	Salzsprühnebel	5 %	35°C	24 h
	Meerwasser	34 g/l	25°C	1, 24, 48, 96, 192h
	Schweißsimulanz	[2]7 g/l	37°C	
DMEM	Nährboden Zellkulturen	[3]4,5 g/l		

[1] http://www.drewag.de/media/pdf/de/reinwasser_tolkewitz.pdf (2014)
[2] Natriumchlorid: 5 g/l; Harnstoff: 1 g/l; Milchsäure (> 88 Ma%): 1 g/l
[3] lt. Hersteller: high Glucose, with D-Valine, without L-Glutamine, without Sodium Pyruvate

Die Klassifizierung erfolgt in flüssigen Medien, salzhaltigen Medien und medizinisch relevanten Medien, auch wenn einige Substanzen mehrerer dieser Klassen zugehören. Aufgrund der Einteilung können die Zusammenhänge der korrosionsauslösenden Faktoren erläutert werden.

3.4.1 Flüssige Medien

Die Auslagerungen in flüssigen Medien erfolgen in Anlehnung an DIN 50905. Zu den flüssigen Medien zählen die Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Zitronensäure), die Base (Natronlauge bzw. Natriumhydroxid) und die beiden Wasserklassen (destilliertes Wasser und Trinkwasser). Pro Charge und Medium werden 10 Verbundproben und eine Referenzprobe in Form einer metallischen und keramischen Einzelfolie ausgelagert. Die Auslagerungszeiten sind 1h, 24h, 48h, 96h, 192h und die verwendeten Temperaturen 25°C, 50°C und 90°C für jeweils die gesamte Auslagerungsdauer (Tabelle 3-5). Es wird mit der höchsten Temperatur begonnen und bei Zersetzung der Verbunde die Auslagerungstemperatur herabgesetzt, bis der Verbund die komplette Dauer übersteht. Die Auslagerung erfolgt in einem geschlossenen säure- und laugenbeständigen Glas mit einem Liter des jeweiligen Mediums. In dieses kommt ein Probenhalter aus Teflon, in welchem sich die Verbundproben mit den Abmaßen 20x20 mm in den dafür vorgesehenen Vertiefungen befinden. Der Probenhalter wird auf einem Teflonring mittig in das Glas gestellt, sodass alle Proben frei umspült werden können. Mit Hilfe einer Magnetrührplatte, die sich in einem Trockenschrank befindet, und des im Telfonring befindlichen Magnetrührers, wird das flüssige Medium ständig in Bewegung gehalten. Nach der jeweiligen Auslagerungszeit werden die Proben entnommen, mit deionisiertem Wasser gespült, getrocknet und nach Aufnahme der makroskopischen Korrosionsmerkmale und der Probenmasse dem Medium wieder zugeführt. Die Gesamtdauer der Auslagerung beträgt für 6 Verbunde immer 192h; die weiteren 4 Proben werden jeweils einzeln zu jeder Auslagerungsdauer für Vergleichsuntersuchungen entnommen. Ausgewählte Proben werden anschließend im FESEM charakterisiert.
Salzsäure wird in diese Gruppe aufgrund der betrachtenden Wirkung als Säure (nicht als Salz) aufgenommen; auch wenn der Korrosionsmechanismus beruhend auf den Cl^- -Ionen vergleichbar zu den salzhaltigen Medien ist.

3.4.2 Salzhaltige Medien

In Anlehnung an die DIN 50907 erfolgt die Herstellung des künstlichen Meerwassers über das Präparat Instant Ocean von Aquarium Systems für Aquarien mit Korallenriffcharakter. Dies weist bei einer Temperatur von 23-25°C eine Salinität von 32-35% und somit eine Salzdichte von 1,023-1,025g/cm³ auf. Die Auslagerung findet bei 25°C unter gleichen Auslagerungszeiten und mit den gleichen -schritten wie in 3.4.1 statt.

Der Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227) findet in Prüfkammer mit einem Volumen von 400l statt. Die Verbundproben werden über eine Sprühdüse kontinuierlich mit Druckluft beaufschlagt, wodurch das Korrosionsmedium verteilt und eine dünne Nebelschicht auf die Proben gesprüht wird. Als Korrosionsmedium wird eine 5%-ige Natriumchloridlösung auf Wasserbasis verwendet. Die Auslagerung wird bei einer Temperatur von 35 ± 2°C über einen Zeitraum von 24 Stunden durchgeführt. Um lose Korrosionsprodukte zu beseitigen, werden die Proben nach beendeter Prüfung mit deionisiertem Wasser abgespült.

3.4.3 Medizinisch relevante Medien

Die Wasserdampfsterilisation ist eine gebräuchliche Methode in der Medizintechnik, um chirurgische Instrumente von jeglichen Mikroorganismen zu befreien. Für das Fallbeispiel der

bipolaren Schere, werden die 17-4PH-YSZ-Verbunde in Anlehnung an DIN 58946 in Wasserdampf ausgelagert. Sie müssen in einem Autoklaven mit 3 bar und bei 134°C für mindestens fünf Stunden dem Wasserdampf ausgesetzt sein. Zur Prüfung der Dauerbeständigkeit der Verbundproben, werden fünf Probekörper beider Chargen jeweils für 5 und 24 Stunden ausgelagert. Diese werden auf einer Teflonhalterung gelagert und nach abgeschlossener Auslagerung auf makroskopische und mikroskopische Auffälligkeiten untersucht. Besonderes Augenmerk liegt auf der keramischen Schicht, die unter hydrothermaler Auslagerung (vgl. 2.4.1) als die unbeständigere Komponente gilt.

Mit einer flüssigen Substanz, die als Nährboden zur Züchtung von Zellkulturen dient, wird ein in der Medizintechnik standardmäßig verwendetes Medium zur Korrosionsprüfung von chirurgischen Instrumenten genutzt, um die Verbundproben auszulagern. Das verwendete Dulbeccos Modified Eagle Medium (DMEM; Seralab Ltd., MED-250F) wird verwendet, um die körpereigenen Flüssigkeiten zu imitieren, die während eines chirurgischen Eingriffes auf das Instrument bzw. Werkzeug einwirken. Es ist angereichert mit anorganischen Salzen, Glukose, Aminosäuren und Vitaminen (Tabelle 3-5). Als weiteres synthetisch hergestelltes Medium zur Simulation körpereigener Substanzen wird eine Schweißsimulanz bzw. synthetischer Schweiß (Synthetic Urine nach DIN 53160-2) eingesetzt. Die Dauer und das Verfahren der Auslagerung verläuft wie in 3.4.1 beschrieben bei einer Temperatur von 37°C. Auch wenn die Körpertemperatur des Patienten während eines chirurgischen Eingriffs meist wenige Grad herabgesenkt wird, ist der gewählte Wert repräsentativ für die durchschnittliche Körpertemperatur eines Menschen.

3.4.4 Schnelltests

Strauss-Test

Der Strauss-Test wird in Anlehnung der DIN EN ISO 3651-2 durchgeführt und dient dem Nachweis interkristalliner Korrosion in nichtrostenden Stählen. Er ermöglicht besonders für Stähle mit einem Chromgehalt von etwa 18%, wie dem 17-4PH, den Nachweis von Chromverarmungen. Da der Chromgehalt vor allem nahe der Korngrenzen unter die Resistenzgrenze von 12% fällt, werden diese Gefügebereiche während der Prüfung aktiv und lösen sich bevorzugt auf, wohingegen die übrigen Bereiche passiviert bleiben. Der dafür benötigte Versuchsstand ist in Abbildung 3-7 dargestellt und besteht aus einer Heizplatte mit einem darauf befindlichen Ölbad in einem Aluminiumbehälter. In das Ölbad wird ein Rundkolben mit einer angeschlossenen Kühlung teilweise eingelassen und die Temperatur gleichzeitig mit einem Temperaturfühler aufgenommen.

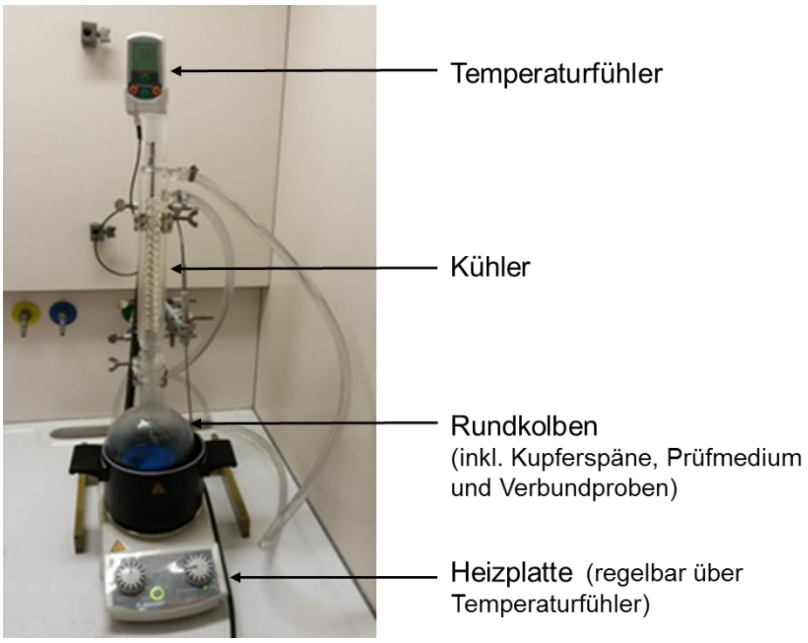

Abbildung 3-7: Versuchsaufbau Strauss-Test

In den Rundkolben werden 50 g Kupferspäne und 250 ml eines Prüfmediums gegeben. Zur Herstellung von diesem werden 100g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) in 700ml vollentsalztem Wasser gelöst. Dazu werden 100ml konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4, ρ = 1,84 g/cm³ bei 20°C) gegeben und anschließend mit vollentsalztem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Die Verbundproben werden mit einem eisenfreien Schleifpapier der Körnung 120 µm auf der Metallseite angeraut und ebenfalls in den Rundkolben gegeben. Das Prüfmedium wird bis zum Siedepunkt erhitzt und die Verbundproben 20 h in diesem Siedezustand ausgelagert. Anschließend werden die Verbundproben um 90° gebogen, mit destilliertem Wasser abgespült und auf mikroskopische Auffälligkeiten untersucht. An der gebogenen Stelle kann durch diesen Test die auftretende interkristalline Korrosion des Stahles anhand von rinnenförmigen Vertiefungen entlang der Korngrenzen beobachtet werden.

Farbtest

Für die makroskopische Bewertung der Verbundfolien wird ein Farbtest verwendet, mit dem innerhalb von 15 min eine Aussage über die Ausbildung der Passivschicht des Metalls getroffen werden kann; insbesondere darüber, an welchen Stellen die Passivschicht unzureichend ausgebildet ist. Außerdem ermöglicht dieser Test Fehlstellen in der Keramikschicht zu identifizieren. Der Nachweis erfolgt über einen Farbumschlag, wenn Fe^{2+}-Ionen mit dem gelartigen Medium in Kontakt kommen. Dazu wird eine Ausgangslösung mit 100 ml einer 0,5M Natriumchloridlösung (NaCl), 3 ml Indikator in Form einer 1%-igen Kaliumhexacyanoferrat(III) Lösung und 3g Agar-Agar hergestellt [151]. Durch die Zugabe von Agar-Agar geliert die Lösung beim Aufkochen. Anschließend wird das noch flüssige Nachweismedium in eine Polymerform gegossen, getrocknet und ausgehärtet und in 20x20 mm Stücke vereinzelt. Die Nachweis-Pads sind flexibel und lassen sich blasenfrei auf die Verbundproben aufdrücken. In Abbildung 3-8 sind die auf Probengröße zugeschnittenen Nachweis-Pads und ein Funktionsversuch zum Nachweis der Schädigung der Passivschicht an einem geschweißten Stahlteil zu sehen. Der Indikator verbindet sich mit Fe^{2+}-Ionen, die an Fehlstellen der Passivschicht herausdiffundieren, und weist dort einen blauen Farbumschlag auf. Somit ist eine genaue Bestimmung von fehlender oder mangelhaft ausgebildeter Passivschicht möglich.

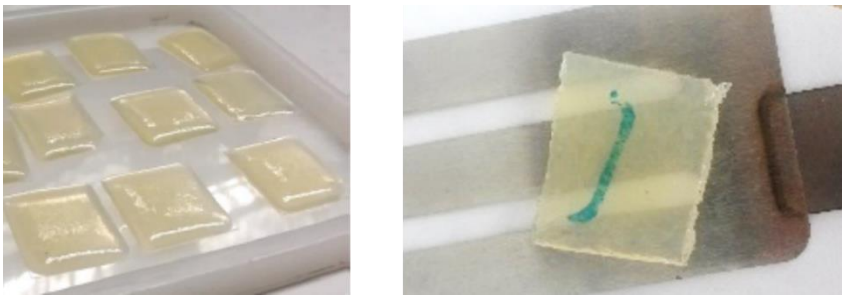

Abbildung 3-8: Nachweis-Pads für den Farbtest (links) und Nachweis der Passivschichtschädigung an einer Schweißnaht (rechts)

3.4.5 Elektrochemische Charakterisierung

Um eine Aussage über die Ausbildung der Passivschicht des Metalls geben zu können, wird eine Potentialmessung durchgeführt. Hierbei wird die zu messende 17-4PH Probe über die Arbeitselektrode (AE) mit der Gegenelektrode (GE), die aus einem platinierten Titannetz besteht, über ein Voltmeter verbunden. Als Referenzelektrode dient die Kalomelektrode. Der Versuchsaufbau ist der Abbildung 3-9 zu entnehmen. Die Probe wird mit einer Aufsetzmesszelle untersucht und als Elektrolyt dient 5 ml einer 0,1M H_2SO_4 Lösung.

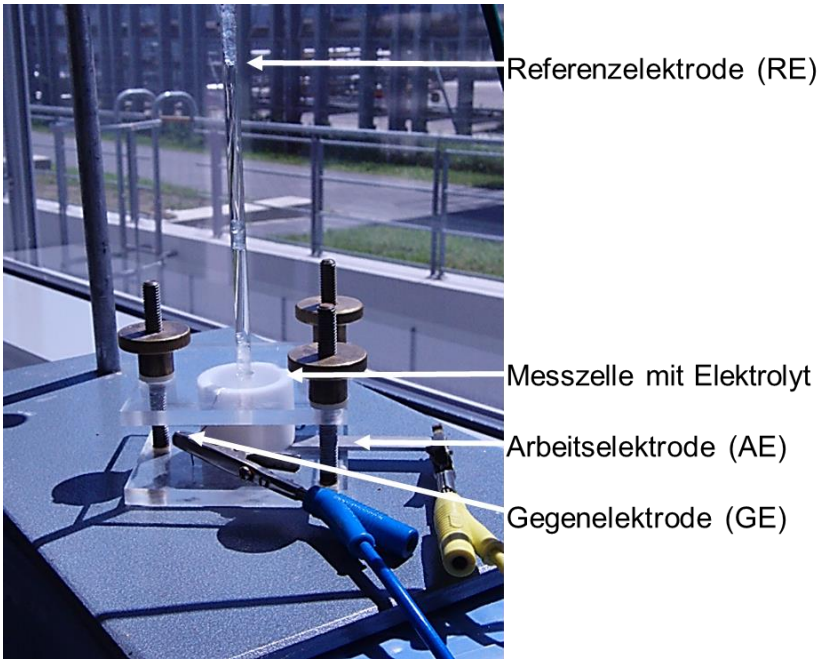

Abbildung 3-9: Aufbau für die Bestimmung des Ruhepotentials und der Zyklovoltagramme

Für den ersten Versuch wird das Ruhepotential (engl. Open Circuit Potential, OCP) gemessen, um eine Aussage zur Passivierung der Metalloberfläche zu erhalten. In einem weiteren Versuch wird ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, wobei die Proben mit einer Scanrate von 0,5mV/s in einem Bereich von -500-1500 mV untersucht werden, um die Stabilität der Passivschicht zu untersuchen. Analysiert werden die Proben des 17-4PH der Chargen 1 und 2 im Verbund und als metallische Einzelfolie. Des Weiteren wird ein Stück des schmelzgegossenen 17-4PH Rohrs untersucht.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Gefüge und Phasenanalyse

Die Gefügeeigenschaften der Einzelkomponenten Stahl bzw. Keramik und anschließend auch der daraus resultierenden Verbundkomponenten werden nach der Entbinderung und nach der Sinterung untersucht. Dazu werden die Suspensionszusammensetzungen der Charge 1 bzw. Charge 2 (Tabelle 3-3) mit den Wärmebehandlungsparametern aus Tabelle 3-4 kombiniert und die Chargen in Gegenüberstellung betrachtet. Nach der Entbinderung werden die Ausgangsstoffe und die organischen Hauptbestandteile der Folien auf den Restkohlenstoffgehalt analysiert, um nachfolgend Rückschlüsse auf die Chromcarbidbildung im Stahl und somit auf die Ausprägung der zu untersuchenden Korrosionsneigung ziehen zu können. Anhand gesinterter Probekörper wird die Auswertung der Gefügebeschaffenheit metallischer und keramischer Einzel- bzw. Verbundfolien durchgeführt und die Verbundgrenzfläche beschrieben.
Weiterführend werden elementar- und phasenanalytische Untersuchungen zur Charakterisierung der Phasenbildung und der Ausscheidungen berücksichtigt, um die Gefügezusammensetzung der jeweiligen Einzel- und Verbundfolien sowie der Verbundgrenzfläche eingehender zu analysieren. Vergleichend werden die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage herangezogen und die Phasenanalyse somit komplettiert.

Als Verbundsystem wird vordergründig 17-4PH-YSZ bewertet und Crofer 22APU als weiterer metallischer Verbundpartner vergleichend untersucht. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse soll von einem martensitischen Cr-Ni-Cu-Stahl auf einen ferritischen Cr-Stahl erfolgen und gleichzeitig die Effekte des dichtsinternden 17-4PH auf die des porös sinternden Crofer 22APU aufzeigen, wobei der Fokus der Charakterisierung auf dem 17-4PH-YSZ-Verbund liegt.

4.1.1 Einzelkomponenten

4.1.1.1 Kohlenstoff- und TG-Analysen

Für die Charakterisierung der Einzelkomponenten wird der Kohlenstoffgehalt an entbinderten Proben gemessen. Der Restkohlenstoffgehalt gibt die Menge an Kohlenstoff (C) an, die der Werkstoff nach der Entbinderung noch enthält und als potentieller Reaktionspartner für die Phasenbildung innerhalb des Werkstoffes zur Verfügung steht. Für keramische Werkstoffe spielt dieser Wert keine ausschlaggebende Rolle, da die reaktionsträgere Oxidkeramik den Kohlenstoff in ihr Gefüge aufnimmt, ohne mit diesem zu reagieren. Eine kritische Betrachtung fällt auf die Stahlkomponente, die durch den Restkohlenstoffgehalt beeinflusst wird. Auf Grundlage der Werkstoffdatenblätter weisen die beiden Stähle 17-4PH und Crofer 22APU Gehalte von jeweils maximal 0,01 Ma% Kohlenstoff auf. Für die keramische YSZ-Komponente ist keine Angabe zum Vorhandensein von elementarem oder gebundenem Kohlenstoff vorhanden, sodass davon ausgegangen werden muss, dass das YSZ-Pulver 0 Ma% Kohlenstoff enthält. In Tabelle 4-1 zeigt sich allerdings, dass sowohl das YSZ- als auch das 17-4PH-Pulver in ihrer Ausgangsform einen abweichenden Kohlenstoffgehalt von 0,028 Ma% bzw. 0,034 Ma% aufweisen. Weiterhin ist der Sauerstoffgehalt des Stahlpulvers mit 0,16 Ma% angegeben. Diese Messung erfolgt nur an reinen Stahlproben; sie können als Ausgangspulver oder Folie vorliegen. Der Sauerstoffanteil der Oxidkeramik würde die Ergebnisse der Sauerstoffmessung an Verbundproben verfälschen und ist aufgrund des hohen Eigenanteils des YSZ an Sauerstoff (O_2) für diesen Werkstoff nicht sinnvoll. Bei dem Stahlpulver verdeutlicht der O_2-Anteil von

0,16 Ma% das Vorhandensein der Passivschicht auf den Stahlpartikeln. Aufgrund der großen Oberfläche des Pulvers im Vergleich zu einem massiven Körper ist dieser Anteil dementsprechend hoch und trotz der Passivschichtdicke von wenigen nm auch eindeutig quantifizierbar. Beide Ausgangspulver, das keramische wie auch das metallische, weisen einen erhöhten C-Anteil auf, als im Datenblatt angegeben. Diese Werte und der O_2-Anteil des Stahlpulvers bilden die Grundlage für die weiteren Untersuchungen.

Tabelle 4-1: Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Ausgangspulver und entbinderten Einzelfolien

	C-Gehalt (Ma%)	**O_2-Gehalt (Ma%)**
Ausgangspulver		
17-4PH	0,034	0,16
Crofer 22APU	0,005	
AT-Pulver	0,19	
KE-Pulver	0,46	
YSZ	0,028	
Einzelfolie		
17-4PH, Charge 1	0,038	1,94
YSZ, Charge 1	0,042	
75% AT + 25% KE, Charge 1	1,4	
17-4PH, Charge 2	0,14	0,28
YSZ, Charge 2	0,9	

Als Einzelkomponenten werden außerdem Folien betrachtet, die aus nur einer Suspension, der keramischen oder metallischen, hergestellt worden sind. Um den C- und O_2-Gehalt dieser Einzelfolien zu bestimmen, werden, wie bereits beschrieben, entbinderte Folien verwendet. Wie in Abbildung 3-6 zur Erklärung der Wahl des Entbinderungsregimes dargestellt, beginnt die exponentielle Massezunahme durch Oxidationserscheinung auf der Stahloberfläche in Luftatmosphäre nicht vor 700°C. Die gewählte Maximaltemperatur liegt aufgrund dessen bei 600°C. Ebenfalls zeigen die Zusatzstoffe mit den höchsten Mengenanteilen in der Suspension bei dieser Temperatur keine weitere Masseabnahme (vgl. Abbildung 3-5).

Das Pulver des Crofer 22APU wird in dessen verschiedenen Mahlstadien betrachtet. Neben dem sphärischen Ausgangspulver sind die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Sauerstoffmessungen für die plättchenförmigen Pulver nach der Attritormahlung (AT) und für die spratzigen Pulver nach der darauffolgenden Hochenergiemahlung (KE) gegeben. Es kann festgehalten werden, dass mit fortlaufender Mahlstufe und zunehmender spezifischer Oberfläche des Pulvers auch der Kohlenstoffgehalt drastisch zunimmt, da sich zusätzliche Verunreinigungen und das zugegebene Paraffin an den Stahlpartikeln absetzen können. Als Einzelfolie wird lediglich die für die herzustellende Verbundfolie verwendete Pulvermischung aus 75 Ma% AT und 25 Ma% KE untersucht. Diese Crofer 22APU-Folie ist mit den Parametern der Charge 1 herge-

stellt worden und zeigt nach der Luftentbinderung einen deutlich erhöhten Restkohlenstoffgehalt von 1,4% im Vergleich zu dessen Ausgangspulvern. Dieser Wert ist für die Verarbeitung des Stahles nicht zulässig, da dadurch die Chromcabridbildung voranschreitet und folglich die Korrosionsstabilität herabgesetzt wird. Aufgrund dessen werden keine Korrosionsuntersuchungen mit dem Crofer 22APU durchgeführt und dessen Gefüge- und Phasenzusammensetzung nach der Wärmebehandlung lediglich vergleichend zum 17-4PH herangezogen.

Für die Charge 1 und Charge 2 werden die Einzelfolien des 17-4PH und YSZ betrachtet und entsprechend in Luft- oder Wasserstoffatmosphäre entbindert (vgl. Tabelle 3-4). Während die C-Analyse der Einzelfolien aus Charge 1 nur einen minimalen Anstieg auf 0,038 Ma% für die 17-4PH-Folie und 0,042 Ma% für die YSZ-Folie aufweisen, zeigen die der Folien aus Charge 2 unter Wasserstoffatmosphäre einen erheblichen Anstieg des Restkohlenstoffs auf 0,14 Ma% bzw. 0,9 Ma%. Dazu gegenläufig verhält sich der O_2-Gehalt der Charge 1 und 2; dieser steigt in Luftatmosphäre auf 1,94 Ma% erheblich an, während unter Wasserstoff nur eine geringe Erhöhung auf 0,28 Ma% zu verzeichnen ist.

Der O_2-Anstieg der Charge 1 in Luftatmosphäre wird durch den natürlich vorkommenden Sauerstoffanteil in der Luft von knapp 21% verursacht. Aufgrund der erhöhten Temperatur kommt es vermehrt zu Diffusionsprozessen an der Stahloberfläche und somit zur Erhöhung der Oxidationsrate. Die Oxidschicht auf der Stahloberfläche wächst an. Die geringe Erhöhung des Sauerstoffanteils bei der Entbinderung der Charge 2 unter Wasserstoff ist mit der in den Poren der Folie eingeschlossenen Luft zu erklären. Diese Luft kann nur in geschlossenen Poren vorkommen, die während des Entbinderungsprozesses kaum vorzufinden und schwer nachzuweisen sind, aber den Anstieg des Sauerstoffgehaltes hervorrufen. Eine weitere mögliche Beschreibung des Sauerstoffanstieges kann durch die Sauerstoffatome aus den organischen Verbindungen erfolgen. Werden diese erst bei höheren Temperaturen abgebaut, können sich werkstoffnahe O_2-Atome mit Elementen des Stahles verbinden, bevor sie vom umgebenden H_2-Gas reduziert werden und erhöhen somit ebenfalls minimal den Gesamtsauerstoffgehalt des Stahles.
Viel bedeutender für den Prozess ist die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes. Während der entstandene Sauerstoff bei den vorhandenen Mengen in der Sinterung wieder reduziert werden kann, bleibt der Kohlenstoff im Werkstoff bis nach der Sinterung vorhanden. Die YSZ-Folie weist im Vergleich zum dazugehörigen Ausgangspulver einen über 30-fach höheren C-Gehalt auf; die 17-4PH Folie einen mehr als 4-fachen. Diese Unterschiede können zum einen durch die verschiedenen Partikelgrößen und damit durch die gegebenen Anströmbedingungen des umgebenden Ofengases veranschaulicht werden. Bei den großen, sphärischen Partikeln der Stahlkomponente kann der Wasserstoff besser durchströmen, als durch die kleinen, spratzigen Partikel der YSZ-Schicht; der Ausbrand ist bei den gegebenen Aufheizgeschwindigkeiten schneller abgeschlossen. Zum anderen beeinflusst aber vor allem der Gesamtanteil der Zusatzstoffe diese Werte. YSZ-Suspensionen besitzen bezogen auf deren Pulvermenge 130 Ma% (Charge 1) bzw. 138 Ma% (Charge 2) Zusatzstoffe, während 17-4PH-Suspensionen nur 27 Ma% bzw. 36 Ma% beinhalten (vgl. Tabelle 3-3). Das Hauptaugenmerk liegt allerdings auf der Ursache der Erhöhung des Restkohlenstoffgehaltes im Vergleich zur Charge 1 unter Luft. Diese hat in ihrer Suspensionszusammensetzung nur den PVA-Binder, während Charge 2 aus dem Bindersystem PVA/PA besteht. Werden nun die aus den thermogravimetrischen Messungen entnommenen Werte zu den Masseanteilen der Rückstände aus Tabelle 4-2 verglichen,

zeigt sich, dass der PA-Binder unter verschiedenen Atmosphären und Aufheizgeschwindigkeiten bis 600°C immer einen höheren Anteil an Rückständen nach der Verbrennung aufweist, als der PVA-Binder unter gleichen Bedingungen.

Tabelle 4-2: Verbrennungsrückstände der Zusatzstoffe anhand thermogravimetrischer Analysen mit 5 K/min bis 600°C (vgl. Abbildung 3-5) unter verschiedenen Atmosphären

Atmosphäre	**PVA-Binder** **(Mowiol 20-98)**	**PA-Binder** **(Primal eco 8)**	**Plastifikator** **(Glycerin)**
Luft	0,30 Ma%	1,43 Ma%	1,85 Ma%
Wasserstoff	1,30 Ma%	12,03 Ma%	1,86 Ma%
Argon	4,20 Ma%	8,13 Ma%	

Es wird ersichtlich, dass die Menge der Rückstände von der gewählten Atmosphäre abhängig ist. Der mengenmäßig nächstgrößte Zusatzstoff nach den Bindern und dem Wasser, welches nach der Trocknung fast nicht mehr in der Grünfolie vorhanden ist, ist der Plastifikator, der sich durch seine hygroskopischen Eigenschaften und den Aufbau aus kurzkettigen Polymeren auszeichnet. Dieser zeigt keine Atmosphärenabhängigkeit; die Werte unter Luft und Wasserstoff bleiben mit 1,85-1,86 Ma% nahezu identisch. Der PVA-Binder und der PA-Binder weisen sehr unterschiedliche Rückstandsmengen in Abhängigkeit des beeinflussenden Parameters auf. Die niedrigsten Verbrennungsrückstände werden unter Luft mit 0,3 Ma% des PVA- und 1,43 Ma% des PA-Binders erreicht. Jedoch ist auch in dieser Atmosphäre, wie auch unter Wasserstoff und Argon, der Anteil des Rückstandes für den PA-Binder immer höher, als der des PVA-Binders. Unter Argon kann keine ausreichende Verbrennung stattfinden, da keine chemische Reaktion zwischen den organischen Bestandteilen der Zusatzstoffe und des inerten Gases hervorgerufen wird. Die Verbrennung unter Luft stellt die effektivste Redoxreaktion zwischen den Zusatzstoffen und den beteiligten Gasen dar, da für die Bildung von C-O-Verbindungen thermodynamisch günstigere Bedingungen bestehen, als für C-H-Verbindungen, welche unter Wasserstoff gebildet werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse gilt die Luftatmosphäre als das bevorzugte Entbinderungsmedium, auch wenn es, wie in Tabelle 4-1 dargestellt, den Sauerstoffanteil im Stahl erhöht. Charge 1 weist die niedrigsten Gehalte an Restkohlenstoff auf und erfüllt somit ein wichtiges Kriterium für die Herstellung einer korrosionsstabilen Stahlfolie.

4.1.1.2 Sinterschwindung

Für die Sinterung werden inerte oder reduzierende Gase verwendet, da oxidierende Atmosphären bei den Sintertemperaturen bis 1350°C aufgrund der Oxidationsneigung des Stahles nicht mehr einsetzbar sind. Um die Vergleichbarkeit der Einzel- zu den Verbundfolien zu gewährleisten, müssen die Einzelfolien ebenfalls unter gleichen Sinterbedingungen behandelt werden. Das heißt, da eine oxidierende Atmosphäre für die Stähle nicht infrage kommt, müssen die keramischen Folien ebenfalls unter nicht oxidierenden Bedingungen gesintert werden, obwohl eine Luftsinterung für YSZ das bevorzugte Verfahren wäre. Die keramische Folie zeigt nach der Sinterung eine graue Verfärbung des sonst weißen Ausgangspulvers. Dies beruht auf der teilweisen Reduktion der Oxidkeramik in Wasserstoff. In inerter Atmosphäre zeigen sich ähnliche Verfärbungen, nur sind diese wesentlich blasser als die durch die Sauerstoffreduktion hervorgerufenen. Sie rühren von Restkohlenstoff in den Keramikfolien und aus den

Verunreinigungen ihrer Umgebung her. Der nach der Entbinderung in den Folien zurückgebliebene Kohlenstoff ist unter inerten Bedingungen nicht mehr und unter reduzierenden Bedingungen kaum noch ausbrennbar. Er ist in den Gefügen verankert oder bereits chemisch in ihnen gebunden. Spätestens ab Beginn der Sinterung bei ca. 950°C für die 17-4PH-Folien bzw. 1050°C für die YSZ-Folien wird der C-Gehalt nicht weiter sinken. Im Diagramm 4-1 sind die dazugehörigen Dilatometerkurven abgebildet.

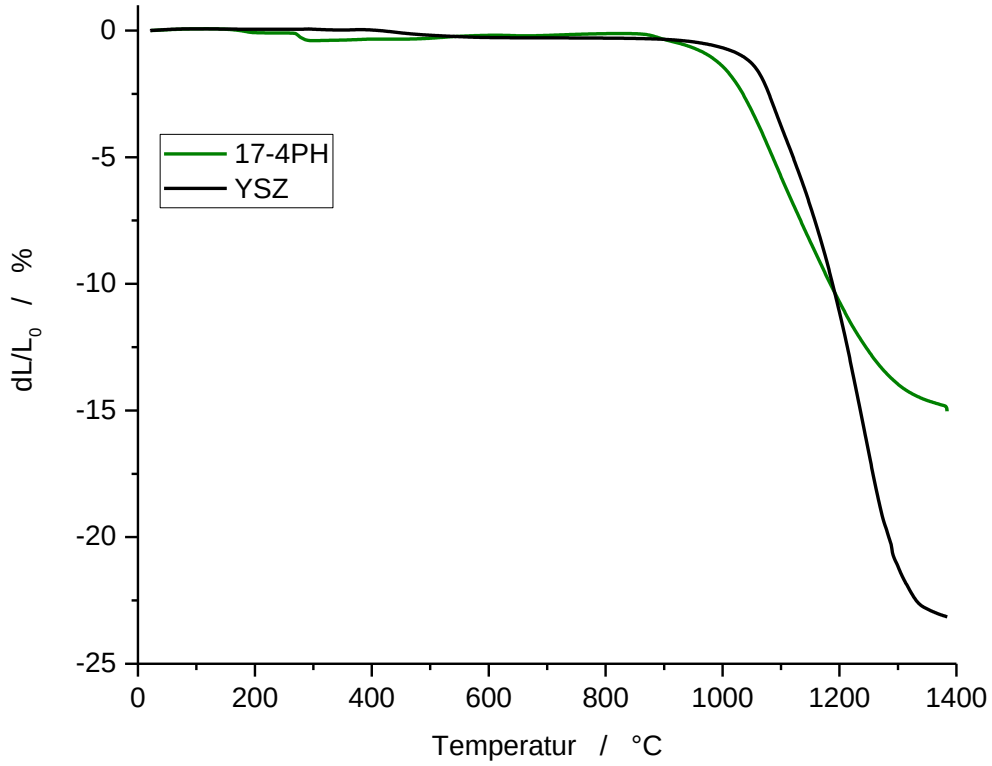

Abbildung 4-1: Dilatometerkurve der YSZ- und 17-4PH-Folie bis 1400°C

Die keramische und metallische Folie besitzen neben dem versetzten Sinterbeginn auch verschiedene Gesamtschwindungen von 23,9% für die YSZ- und 15,6% für die 17-4PH-Folie. Diese Unterschiede sind durch die Dichtedifferenzen der Grünfolien und die Partikelgrößen der beiden Ausgangsstoffe zu erklären, die fast zwei Größenordnungen auseinander liegen. Weiterhin sintert die YSZ-Folie bei den für Charge 1 festgelegten Regimeparametern nahezu dicht, während der Pulverstahl nicht vollständig verdichtet, worin ebenfalls ein Teil der Schwindungsdifferenzen begründet werden kann.

4.1.1.3 Gefüge

In Abbildung 4-2 sind die gesinterten Einzelfolien der Charge 1 und 2 dargestellt. Die beiden linken Bilder zeigen überblickshaft das YSZ-Gefüge und die rechten sowie das mittlere Bild den 17-4PH Stahl. Beide Suspensionen sind mit einer Gießhöhe von 500µm vergossen worden. Die Unterschiede in der Foliendicke im gesinterten Zustand kommen zum einen durch die höhere Sinterschwindung der Keramik zustande und sind zum anderen in dem höheren Feststoffanteil der metallischen Suspension begründet.

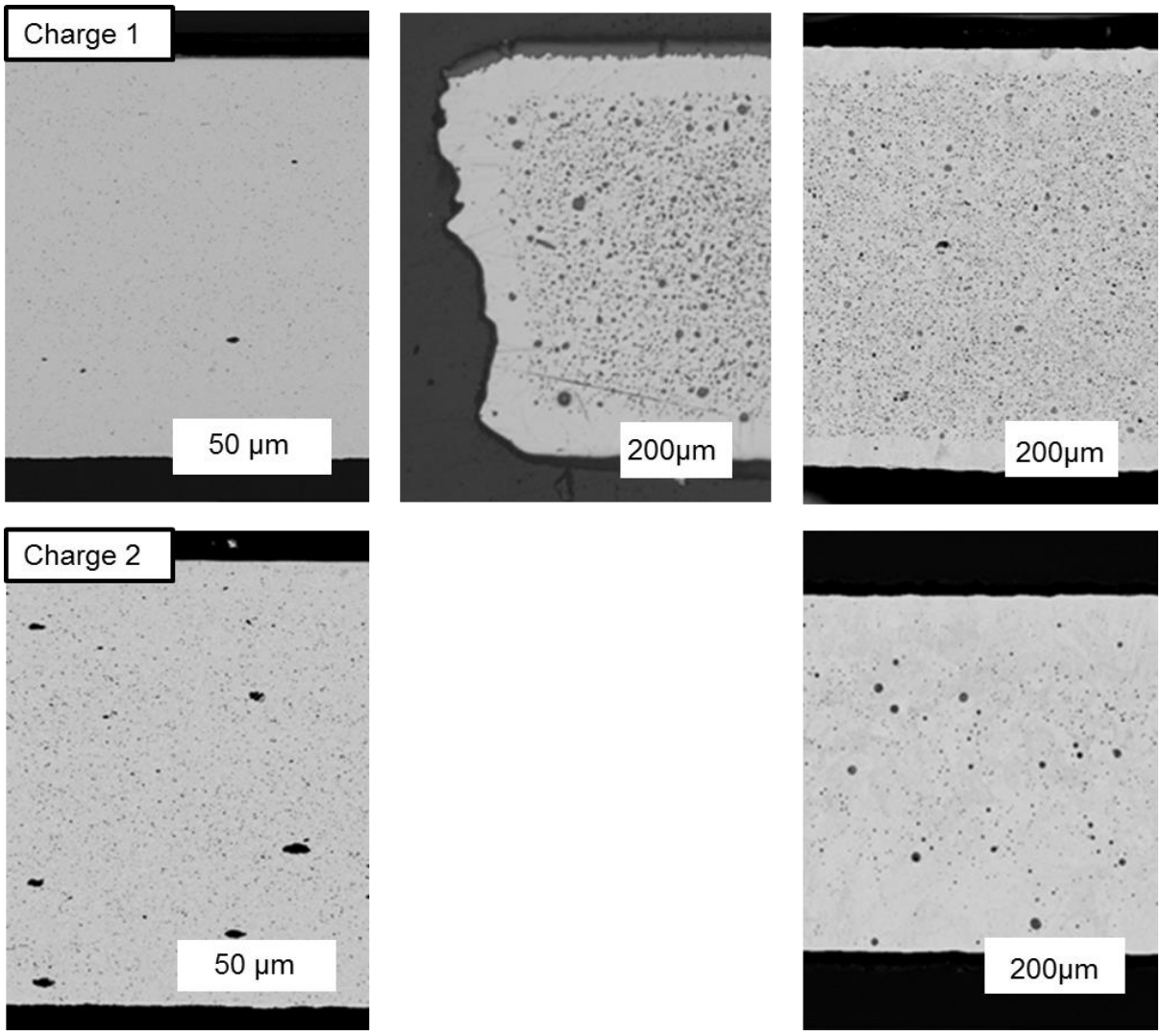

Abbildung 4-2: FESEM-Aufnahmen im BSE-Kontrast von Charge 1 (oben) und 2 (unten) der gesinterten YSZ-Folien (links), 17-4PH-Folien (rechts) sowie dem Randbereich des Stahlfolien-Querschliffes (mitte)

In den FESEM-Aufnahmen kann der Einfluss der verschiedenen Wärmebehandlungsregime erklärt werden. Für das YSZ ist eine höhere Porosität in Charge 2 zu verzeichnen, die aufgrund der Verwendung von Wasserstoffatmosphäre während der Entbinderung existiert. Bei Sinterung einer H_2-entbinderten YSZ-Probe in der 80%Ar/20%H_2 Sinteratmosphäre, wie sie in Charge 1 genutzt wird, nimmt die Porosität ebenfalls zu. Nur die in Luft entbinderten YSZ-Folien weisen bei Sintertemperaturen bis 1350°C eine hohe Dichte mit ausschließlich geschlossenen Poren auf. Der zurückbleibende Kohlenstoff nach der Wasserstoffentbinderung führt zur unvollständigen Verdichtung des keramischen Gefüges, da die eingelagerten C-Atome die Sinterung behindern. Die Eigenschaften der YSZ-Keramik, wie die Durchschlagfestigkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit oder die Funktion als Diffusionsbarriere, nehmen ab.

Im Stahl zeigen sich je nach Verwendung der Wärmebehandlungsparameter ebenfalls Gefügeveränderungen. Für Charge 1 ist ein sehr porös wirkendes Gefüge erkennbar. Diese Poren

sind allerdings fast vollständig gefüllt. Während der Wärmebehandlung bilden sich neue Phasen und Ausscheidungen, die bevorzugt in den nach der Entbinderung zurückgebliebenen Poren zu finden sind. Aufgrund dieser Tatsache ist auch die Stahlschicht nahezu dicht.
Durch die Luftentbinderung hinterlassen die ausgebrannten Zusatzstoffe Poren im Laminat. Dies gilt für die Keramikschicht genauso, wie für die Metallschicht oder auch jedes andere per Folienguss hergestellte Material. Die Poren werden in der Keramikschicht durch die Diffusionsprozesse während der Sinterung und der damit einhergehenden Schwindung vollständig verschlossen. Der Stahl reagiert im Gegensatz dazu schon während der Entbinderung ab ca. 400-450°C mit dem Sauerstoff aus der Luftatmosphäre zu Oxiden (Chrom- und Manganoxide), die die bestehende Passivschicht ausbauen und somit als dicke Schicht die Porenwände belegen. Während der Sinterung werden so die Diffusionsprozesse zwischen den Stahlpartikeln behindert, sodass die Poren nicht durch die Sinterung verschlossen werden, sondern mit Oxiden gefüllt vorliegen. Auch während der Sinterung unter reduzierender Atmosphäre können die sich gebildeten Oxide in den geschlossenen Poren noch weiter aufgebaut werden, indem der eingeschlossene Sauerstoff mit den Legierungselementen reagiert, bis er vollständig aufgebraucht ist.
Weiterhin sind dichte, ausscheidungsfreie Randbereiche, wie auch im mittleren Bild, zu sehen. Nach der Entbinderung in Luft bilden sich wie beschrieben ausgeprägte Oxidschichten auf den Partikeln. Nun kommt während der Sinterung der reduzierende Wasserstoff an die 17-4PH-Folie und dringt durch die offenporigen Al_2O_3-Brennhilfsmittel an die Stahloberfläche und von dort aus in das Stahlinnere ein. Der Wasserstoffanteil der Sinteratmosphäre kann die entstandenen Oxide im Stahl wieder reduzieren. Abhängig vom Gasfluss und der Gasmenge sowie der Dicke der umliegenden oxidkeramischen Brennhilfmittel, kommt es zu verschiedenen Eindringtiefen des Wasserstoffs in den Stahl. Wenn die Sinterung einsetzt, verschließen sich die bereits reduzierten Poren an den oberflächennahen Stahlbereichen und lassen somit keinen weiteren Wasserstoff ins Stahlinnere. Dort füllen sich die dann zurückbleibenden Poren, die noch sauerstoffhaltige Atmosphäre enthalten, mit dem anwachsenden Oxidschichten, bis sie vollständig ausgefüllt sind. Es entsteht ein dichtes Gefüge aus gesinterten Stahlpartikeln und oxidgefüllten Poren. Dahingegen weist Charge 2 viel weniger Ausscheidungen auf, die vereinzelt vor allem als gefüllte sphärische Poren auftreten.

In Anbetracht aller Untersuchungen zeigen die Einzelkomponenten unabhängig von der Sinteratmosphäre ein porenfreies Gefüge nach der Entbinderung unter Luft. Die Suspensionszusammensetzung und Wärmebehandlungsparameter der Charge 1 gelten als favorisiert, auch wenn die starke Neigung zur Oxidation der Legierungselemente im Stahl vorliegt. Das steht wiederum im Kompromiss zur funktionsfähigen YSZ-Folie, die unter gleichen Bedingungen das angestrebte, dichte Gefüge aufzeigt. Die niedrigen Restkohlenstoffgehalte sprechen ebenfalls für die gewählten Parameter der Charge 1.
Die Unterschiede in den beiden Chargen beruhen nur auf dem beeinflussenden Parameter der Entbinderungsatmosphäre. Werden die Entbinderungs- mit den Sinterparametern kombiniert, so ist in jedem Fall die Entbinderungsatmosphäre der ausschlaggebende Faktor zur Ausbildung des 17-4PH- und YSZ-Gefüges. YSZ-Folien, die in Luft entbindert werden, zeigen ein homogeneres, dichteres Gefügebild, als gleich behandelte Folien, die unter H_2-Atmosphäre entbindert werden. Bei den 17-4PH-Folien zeichnet sich das gegensätzliche Verhalten ab.

4.1.2 Werkstoffe im Verbund

Im Folienverbund liegt der Fokus auf der Ausbildung der Grenzfläche und dem damit verbundenen Stoffschluss. Vergleichend werden die Einzelfolien herangezogen, um die bisherigen Erkenntnisse auf den Verbund anzuwenden. Weiterhin werden zusätzliche Untersuchungen des Gefüges eines Crofer 22APU-YSZ-Verbundes durchgeführt, um die Übertragbarkeit innerhalb der Werkstoffgruppe der nichtrostenden Stähle zu verdeutlichen. Wie in 2.3.3 beschrieben, ist die verwendete Crofer 22APU-Folie aufgrund der durch Modifizierung erzielten Pulvermischung (75%AT + 25% KE) in ihrem Schwindungsverhalten an die YSZ-Folie angepasst. Die beiden Komponenten können mit beliebiger Schichtdicke miteinander co-gesintert werden. Anhand der bisherigen Erkenntnisse lässt sich allerdings feststellen, dass die Pulvermodifizierung der Crofer 22APU-Pulver zu weiteren Herausforderungen, wie Eigenschaftsänderung des Stahles durch Erhöhung des Restkohlenstoffgehaltes, kaltumformende Prozesse, Spannungsinitiierung oder Erhöhung der Oxidationsrate an der vergrößerten Oberfläche, führt. Für die Verbundbildung von 17-4PH und YSZ wird eine dicke Stahlschicht von ≥500 µm mit einer dünnen keramischen Schicht von wenigen µm im gesinterten Zustand verbunden, um die Schwindungsdifferenz zu dem sphärischen 17-4PH-Pulver ausgleichen zu können. Es kann aufgrund der reinen z-Schwindung solcher dünner Schichten auf eine Pulvermodifizierung zur Schwindungsanpassung für die Untersuchungen verzichtet werden. Wenn aufgrund dessen die YSZ-Schicht dicht ist, sind somit alle Anforderungen wie Durchschlagfestigkeit, chemische Beständigkeit oder Hochtemperaturfestigkeit erfüllt. Es werden vordergründig nicht modifizierte 17-4PH-YSZ-Verbunde charakterisiert und pulvermodifizierte Crofer 22APU-YSZ-Verbunde vergleichend herangezogen.

4.1.2.1 Kohlenstoffmessung

In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der Kohlenstoffmessungen für die Verbundfolien im Vergleich zu den Einzelfolien und dem Ausgangspulver des 17-4PH-Stahles und der YSZ-Keramik wiedergegeben.

Tabelle 4-3: Kohlenstoffgehalt der Ausgangspulver sowie entbinderten Einzel- und Verbundfolien des 17-4PH-YSZ-Verbundes

	Ausgangs-pulver	**Einzelfolien**		**Verbundfolien**	
		Charge 1	Charge 2	Charge 1	Charge 2
C-Gehalt (Ma%)	0,028-0,034	0,038-0,042	0,14-0,9	0,036-0,039	0,14-0,24

Auch in den Verbundfolien zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Kohlenstoffrestgehalte von der gewählten Entbinderungsatmosphäre. Die Charge 1 weist einen nur geringfügig erhöhten Kohlenstoffrestgehalt von 0,036-0,039 Ma% auf, der für die Erhaltung der Korrosionsbeständigkeit der Verbundfolien tolerierbar ist. Die deutliche Erhöhung des C-Gehaltes für Charge 2 ist für die Verbundfolien, ähnlich zu den Einzelfolien, zu verzeichnen. Der Minimalwert liegt bei 0,14 Ma%, während der Maximalwert der Verbundfolie von 0,24 Ma% von dem der YSZ-Einzelfolie mit 0,9 Ma% stark abweicht. Da der Wert von der keramischen Einzelfolie stammt, die

nur mit einem geringen Anteil an der Verbundbildung teilnimmt, wird der maximale Restkohlenstoff des Verbundes von dem Stahlsubstrat dominiert und dieser wirkt sich positiv auf den Gesamtgehalt aus.

4.1.2.2 Gefüge

M/K-Verbund

Nach der Sinterung verhalten sich die Werkstoffe im Verbund der Charge 1 auch sehr ähnlich zu den untersuchten Einzelkomponenten. Aufgrund des porösen Brennhilfsmittels gelangt das Gas auch an die Oberfläche der Stahlschicht und von dort aus in dessen Inneres. Die nach der Entbinderung ebenfalls poröse YSZ-Schicht bietet kaum Reaktionsmöglichkeiten zur Reduktion, sodass die H_2-Atome direkt in das Stahlgefüge eindringen können. Die Co-Sinterung bewirkt eine verbesserte Verdichtung der YSZ-Schicht im Gegensatz zu der dazugehörigen YSZ-Einzelfolie unter denselben Bedingungen (Abbildung 4-3). Mögliche Erklärungen dafür sind Legierungselemente des Stahles, wie Fe, Mn oder Ni, die als Sinterhilfsmittel die Verdichtung begünstigen oder die entstehenden Sinterspannungen, die auf die unterschiedlichen Schwindungen der beiden Werkstoffe zurückzuführen sind und zu einer geringeren Porosität in der keramischen Komponente führen.

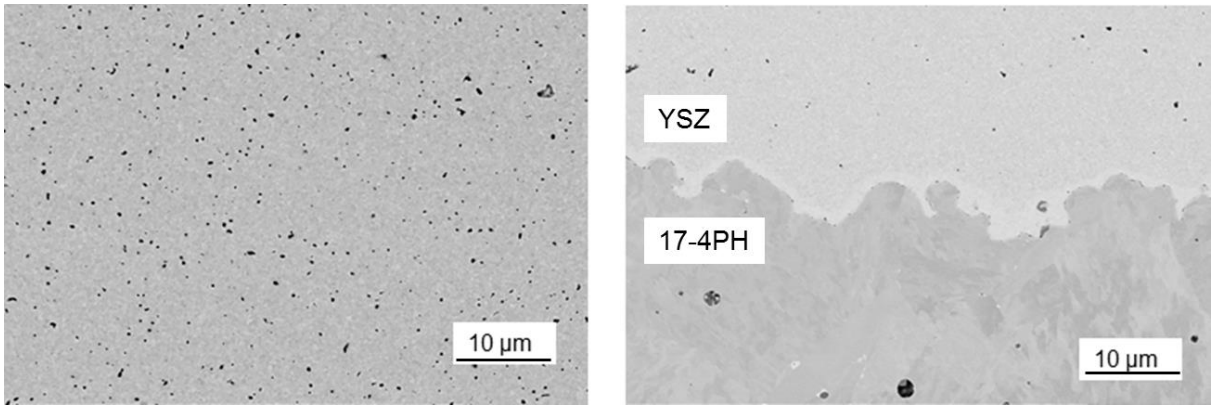

Abbildung 4-3: Querschliff der YSZ-Einzelfolie (links) und -Schicht (rechts) im Verbund mit 17-4PH

Weiterhin können bei der Verbundbildung die Effekte der Wärmebehandlungsatmosphären auf das Verbundgefüge mit denen der Einzelfolien verglichen werden. Besonders bei dem Einfluss der Entbinderungsparameter können Parallelen gezogen werden. In Abbildung 4-4 zeigen sich im Vergleich der Verbunde nach einer Luftentbinderung und einer Wasserstoffentbinderung die gleichen Texturmerkmale in der metallischen und keramischen Komponente.

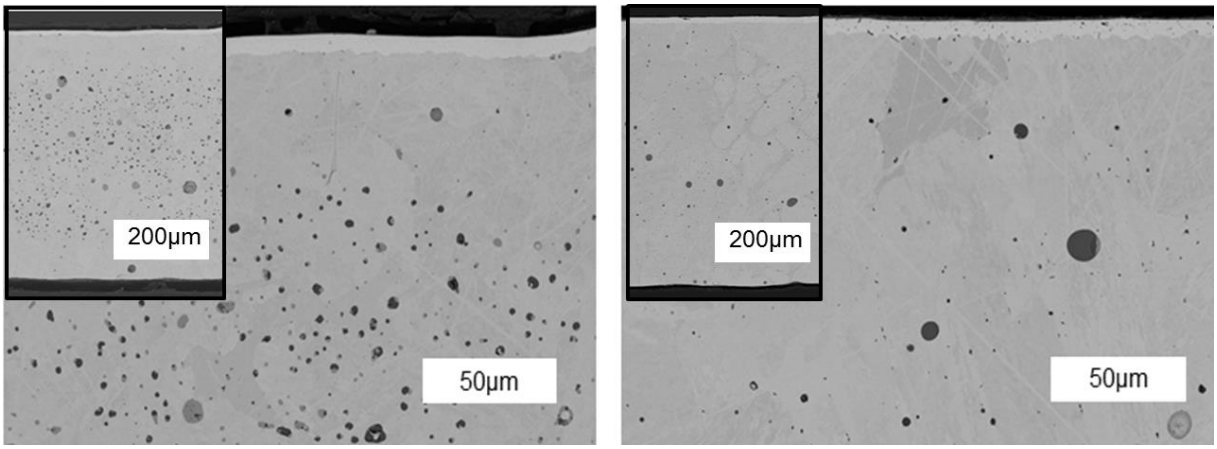

Abbildung 4-4: Einfluss der Entbinderungsatmosphäre Luft (links) bzw. Wasserstoff (rechts) auf das Gefüge der 17-4PH-YSZ-Verbunde

Für die dargestellten Verbunde ist die Sinteratmosphäre 20%H_2/80%Ar eingesetzt worden, um den Einfluss der Entbinderungsatmosphäre hervorzuheben. Wie in Abbildung 4-2 für die Einzelfolien beschrieben, lassen sich in den Verbunden unter gleichen Sinterbedingungen dieselben Bildungsmechanismen für die Gefüge der Komponenten nachvollziehen. Während nach der Luftentbinderung eine dichte, homogene YSZ-Schicht hergestellt werden kann, weist die keramische Schicht nach einer Entbinderung in Wasserstoff viele Poren auf. Dahingegen zeigt das metallische Substrat vergleichbar zu den Einzelfolien in Luft ein inhomogeneres Gefüge mit gefüllten Poren. In Wasserstoff sind weitaus weniger Ausscheidungen, die eine sphärische Form aufzeigen und ein insgesamt homogeneres Substratbild ergeben, zu sehen. Für beide Verbundkomponenten ergeben sich spezifische Gefügemerkmale in Abhängigkeit der Entbinderungsatmosphäre und unabhängig von der Prozessierung als Einzel- oder Verbundfolie. Das unterstützt die Annahme, dass vorrangig die Entbinderungsatmosphäre und nicht die Sinteratmosphäre für die Texturierung der Werkstoffe verantwortlich ist.

M/K/M-Verbund

Das Anfertigen von Musterbauteilen für die bipolare Schere mit 17-4PH erfolgt über die Herstellung von M/K/M-Verbunden, die ebenfalls eine dichte YSZ-Schicht mit einem kraft- und formschlüssigen Verbund zu beiden metallischen Schichten aufweist, wie in Abbildung 4-5 dargestellt.

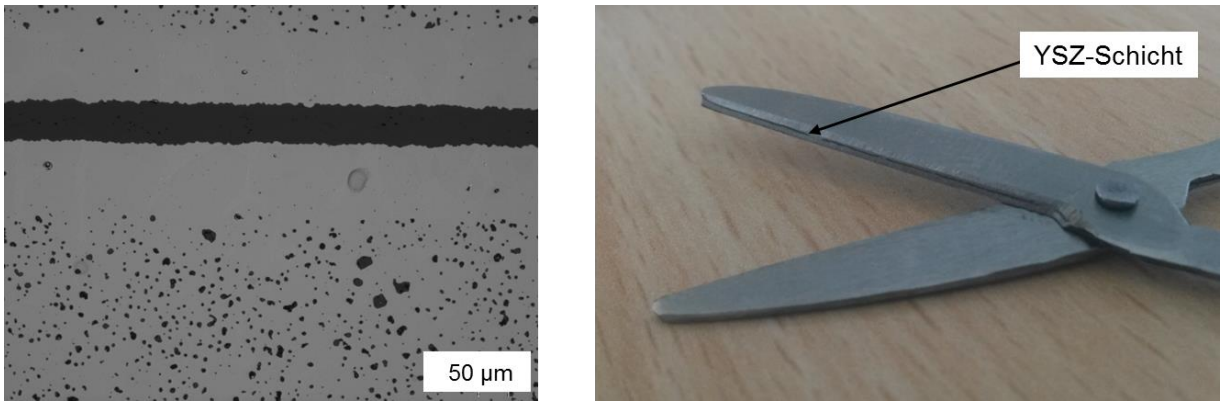

Abbildung 4-5: FESEM-Aufnahme eines M/K/M-Verbundes (links) und Demonstrator der bipolaren Schere (rechts) mit isolierender YSZ-Schicht

Die wie Charge 1 gefertigten symmetrischen M/K/M-Verbunde stellen die typischen Ausscheidungen im Stahlinneren sowie die dichten Randbereiche dar. Auch in mehrschichtigen Laminaten zeigen sich die für der Einzelfolie charakteristischen Merkmale der Stahl- und YSZ-Schicht, sodass davon ausgegangen werden kann, dass werkstoffliche Veränderungen, die durch die Verbundbildung an der Grenzfläche auftreten, sich nicht auf die Eigenschaften der Komponenten auswirken, sondern nur direkt an der Verbundgrenzfläche auftreten.

4.1.2.3 Verbundgrenzfläche

Der Einfluss der Sinterparameter wird vor allem durch die Verbundbildung deutlich. Diese beeinflussen die Ausbildung, Beschaffenheit und Homogenität der Verbundgrenzfläche. In Abbildung 4-3 ist bereits die formschlüssige Verbindung zwischen dem 17-4PH-Substrat und der YSZ-Schicht sichtbar. Bei der Verbundbildung in Abhängigkeit der Sinterparameter sind zwischen dem 17-4PH- und Crofer 22APU-Stahl einige Gemeinsamkeiten, aber vorrangig unterschiedliche Mechanismen zu erkennen, die auch aufgrund der Substratbeschaffenheit hervorgerufen werden. Während anwendungsspezifisch für den 17-4PH ein dichtes Gefüge angestrebt wird (Medizintechnik: bipolare Instrumente), ist der Crofer 22APU mittels der Partikelmodifizierung hochporös (Energietechnik: metallgetragene Brennstoffzelle). Eine Zusammenfassung gleicher Sinterparameter und die Auswirkungen auf das Verbundgefüge sind in Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 dargestellt. Für die Crofer 22APU-YSZ-Verbunde wurde neben der Ar- und 20%H_2/80%Ar-Atmosphäre ebenfalls Varigon getestet.

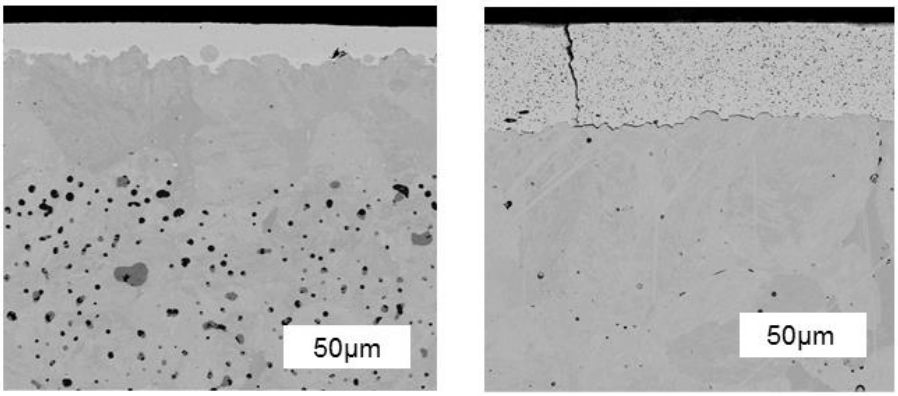

Abbildung 4-6: 17-4PH-YSZ-Verbunde der Charge 1 (links) und 2 (rechts)

Die Sinterung in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre ergibt eine dichtere YSZ-Schicht unabhängig von der Entbinderatmosphäre (vgl. Abbildung 4-4) im Gegensatz zur Ar-Sinterung. Wenn nach einer Entbinderung eine Sinterung in Argon folgt, verstärkt sich die Porenbildung in der YSZ-Schicht und es kommt zu Rissen und Delaminationen. Die keramischen Partikel besitzen durch den veränderten Sintermechanismus unter Sauerstoffentzug in der Atmosphäre eine niedrigere Triebkraft zur Verringerung ihrer Oberflächenenergie, sodass es bei gleicher Maximaltemperatur zu einer höheren Porosität im YSZ-Gefüge kommt.

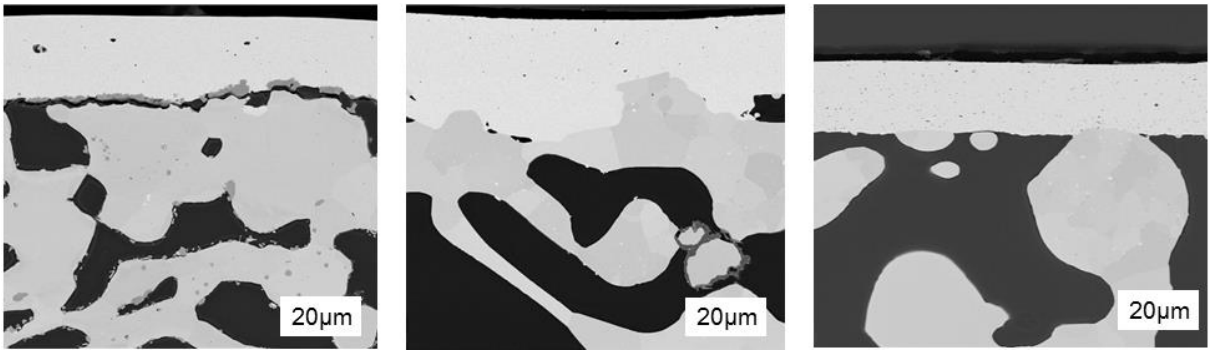

Abbildung 4-7: Crofer 22APU-YSZ-Verbunde nach einer Sinterung in (von links nach rechts) Argon, Varigon und 20%H_2/80%Ar

Alle dargestellten Crofer 22APU-YSZ-Verbunde sind bis zum ersten Wärmebehandlungsschritt analog der Charge 1 mit dem PVA-Bindersystem und unter Luft entbindert worden. Für die Sinterung kamen drei verschiedene Atmosphären zum Einsatz. Nach der Argon-Sinterung zeigen sich wie auch bei den Verbunden mit dem martensitischen Stahl Delaminationen zur YSZ-Schicht, die allerdings nicht durch eine erhöhte Porosität, sondern durch die vermehrte Bildung von Ausscheidungen hervorgerufen werden. Ein ähnliches Gefüge kann auch nach der Sinterung in einem Vakuum mit 10^{-5} mbar beobachtet werden. Mit zunehmendem Wasserstoffanteil in der Atmosphäre nehmen auch die Ausscheidungen ab, dafür aber die Porosität in der keramischen Schicht zu, was ein gegensätzliches Verhalten zum 17-4PH Stahl darstellt. Das optimale Verhältnis von H_2 zu Ar wird mit der Varigon-Mischung erreicht.

4.1.3 Phasenbildung und Ausscheidungen

Werden die Einflussparameter der Suspensionszusammensetzung, der Phasenzusammensetzung und der Legierungselementverluste der Einzelfolien mit den 17-4PH-YSZ-Verbundfolien verglichen, so ergeben sich ähnliche Ergebnisse. Die Erkenntnisse aus den Einzelfolien sind auf die Verbundfolien übertragbar; die Ausbildung einer Grenzflächenphase ist für die Eigenschaftsänderungen im Verbund maßgeblich verantwortlich. Dies gilt sowohl für die 17-4PH- als auch für die Crofer 22APU-YSZ-Verbunde.

4.1.3.1 Stahl

Element- und Phasenanalyse

In Abbildung 4-8 ist die röntgenographische Analyse der sphärischen Ausgangspulver und Einzelfolien der Stähle anhand von Diffraktogrammen aufgezeigt. Die 17-4PH Folie ist repräsentativ für Charge 1 und 2 und beide Stähle sind ebenfalls repräsentativ als Einzel- und Verbundfolie dargestellt.

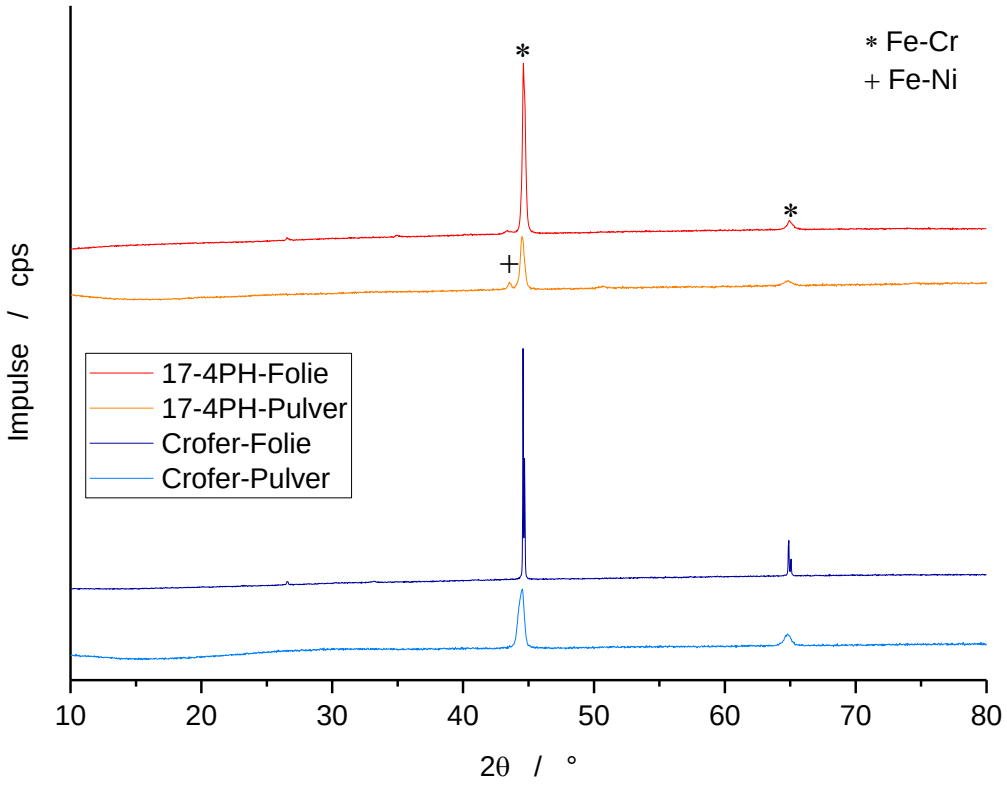

Abbildung 4-8: Diffraktogramme des Crofer 22APU- und 17-4PH-Pulvers sowie der dazugehörigen gesinterten Folien

Beide Stahlkomponenten weisen untereinander ein nahezu identisches Diffraktogramm des Pulvers und der gesinterten Folie auf. Die Intensitätsunterschiede rühren von der Kristallitgröße und der verschiedenen Oberflächenqualität der untersuchten Proben ab; die Oberfläche der Folie ist ebener und die Kristallite sind nach der Sinterung etwas größer, was zu einer schmaleren Reflexbreite führt. Neben dem Eisen-Chrom-Hauptreflex zeigt der 17-4PH Stahl noch einen Nebenreflex, der als Eisen-Nickel-Verbindung identifiziert werden kann. Es sind weder möglicher Restkohlenstoff noch die in der elektronenmikroskopischen Auswertung nachgewiesenen Ausscheidungen detektierbar. Dies liegt einerseits an der Nachweisgrenze von ≥1 Ma% und andererseits an der geringeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die nur lokal und an nahe der Stahloberfläche befindlichen Kristallen gebeugt wird. FESEM-Aufnahmen weisen auf Ausscheidungen im Stahlinneren hin.

Eine andere auf Röntgenstrahlung basierende Methode ist die Röntgenfluoreszensanalyse, die durch Abtragung des Probenmaterials die Werkstoffzusammensetzung auch in tieferliegenden Bereichen analysiert. In Abbildung 4-9 sind die Ergebnisse der RFA-Analyse des 17-4PH Stahls dargestellt. Neben dem Ausgangspulver und den Einzelfolien der beiden Chargen sind ein metallurgisch gegossener Stahlkörper und die Angaben des Datenblattes als Referenzwerte mit in die Auswertung einbezogen. Legierungselemente mit geringem Masseanteil, wie Niob und Molybdän, werden nicht mit abgebildet; ihre Anteile sind für alle aufgeführten Messungen annähernd gleich.

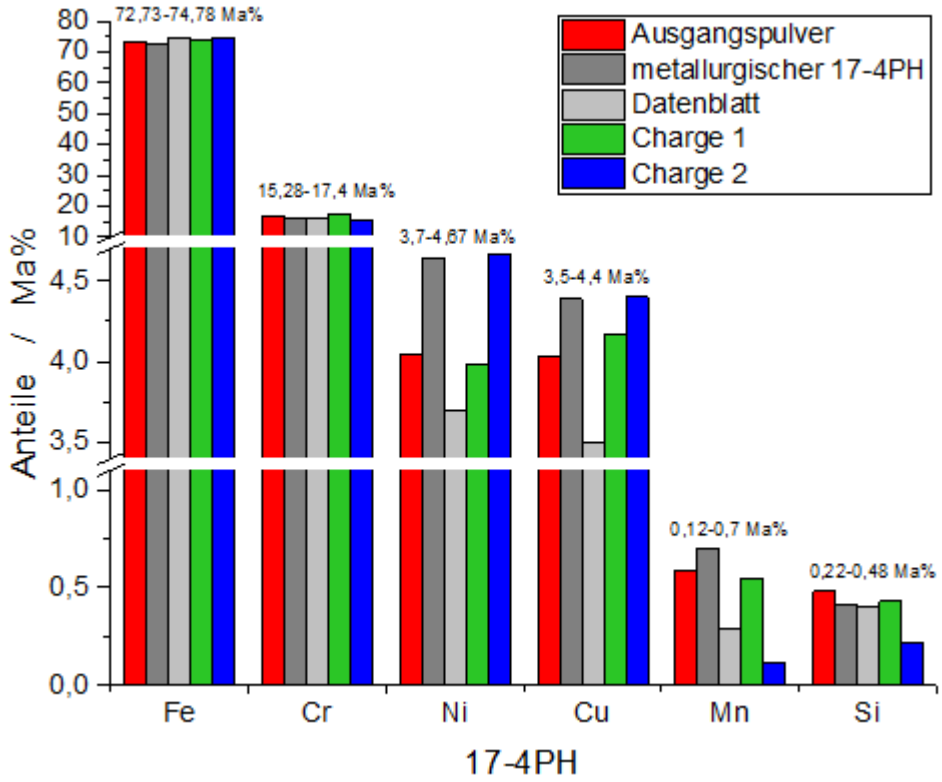

Abbildung 4-9: RFA-Analyse des 17-4PH Ausgangspulvers, eines metallurgischen Probekörpers, Verbundproben der Charge 1 und 2 sowie Werte aus dem Datenblatt

Es kann festgehalten werden, dass die Angaben des Datenblattes sich deutlich von denen der kommerziell erhältlichen, metallurgisch hergestellten Stahlprobe unterscheiden. Wiederum gibt es prägnante Unterschiede der eben genannten Daten zu denen des Ausgangspulvers. Ein Grund dafür ist die Herstellungsweise des Pulvers über die Gasverdüsung. Das Aufschmelzen und schnelle Erstarren des Stahles während des Prozesses führt zur Veränderung des Stahlgefüges. Die niedrigschmelzenden Elemente wie Cu und Ni können sich separieren oder als ausgeschiedene Phase inhomogen verteilt im Gefüge vorliegen; dies ist in der herkömmlichen Stahlerzeugung nicht der Fall. Als Vergleichswert wird fortführend das Ausgangspulver herangezogen, da es die real verwendete Grundlage für die Einzelfolien darstellt.

Die Anteile aller Elemente sind auf 100% normiert, sodass der Eisengehalt wie für Charge 1 und 2 mit abnehmendem Legierungsgehalt ansteigt. Der Chromgehalt ist mit 17,4 Ma% für Charge 1 am höchsten; dahingegen hat Charge 2 den niedrigsten Cr-Gehalt von 15,28 Ma%. In beiden Fällen ist die Resistenzgrenze von 12% nicht erreicht, jedoch ist die Menge des Cr, welcher als Chromoxid oder -carbid im Stahl vorliegt nicht quantifizierbar, sodass für die Legierungszusammensetzung keine eindeutige Aussage über den Cr-Gehalt getroffen werden kann.
Für die Legierungselemente Mangan und Silicium liegt im Vergleich zum Ausgangspulver bei Charge 1 ein geringer Verlust vor. Charge 2 hat mit 0,12 Ma% Mn und 0,22 Ma% Si die niedrigsten Anteile dieser Legierungselemente. Ein prinzipieller Verlust an Mangan ist nach der Sinterung zu verzeichnen. Die Brennhilfsmittel verfärben sich, indem die Stahlfolien rosafarbene bis hin zu grünlichen Abdrücken hinterlassen, die die Form der gesinterten Einzelfolie besitzen. Dies lässt schlussfolgern, dass die Verunreinigung des Brennhilfsmittels und somit der Austritt bestimmter Elemente aus der Probe erst nach Abschluss der Sinterung und somit

nahe der Maximaltemperatur auftreten. Die Schwindung muss abgeschlossen sein, da ansonsten ein größerer Abdruck mit den Abmaßen der Grünfolie zurück bliebe. Der Schmelzpunkt von Mangan liegt bei 1246°C. Bei der Sinterung kommt es zu diffusionsgesteuerten Prozessen, bei denen sich das Mangan separieren, aufschmelzen und aus dem Stahl austreten kann. Es kommt aber ebenfalls zur Verbindung mit den im Stahl vorhandenen Elementen, wie Sauerstoff und Chrom. Da Silicium im Stahl den gelösten Sauerstoff bindet, ähnlich wie auch Mangan gelösten Schwefel bindet, hat dessen Verlust auch gleichermaßen Auswirkungen auf die Stahleigenschaften. Die Festigkeit und Zähigkeit des Stahles nehmen ab.
Der hohe Verlust dieser beiden Elemente kann in Übereinstimmung mit Abbildung 4-4 erläutert werden. Charge 1 besitzt im Stahlinneren sowohl Mn- als auch Si-reiche Phasen, die außer in den Randbereichen homogen verteilt sind und von dem analysierten Abtrag der RFA mit erfasst werden. Die FESEM-Aufnahme von Charge 2 zeigt keine Mn-Verbindungen, sondern nur wenige, inhomogen verteilte Si-reiche Phasen, die sich sehr zentral im Stahlinneren befinden und somit nicht erfasst werden. Dadurch ist der Si-Verlust erklärbar. Die Differenz des Mangananteils ergibt sich durch die Diffusion aus dem Stahl. Aufgrund dass Charge 1 annähernd gleiche Werte für die Ni- und Cu-Anteile wie das Ausgangspulver aufweist, ist die Erhöhung in Charge 2 wieder in dem Ausgleich zu den Verlusten der anderen Legierungselemente (Cr, Mn, Si) begründet. Charge 1 weist im Gegensatz zu Charge 2 höhere Anteile an Chrom, Silicium und Mangan in der gesinterten Stahllegierung auf.

Für den Crofer 22APU-Stahl sind die Variationen Ausgangspulver (unmodifiziert), Entbinderung (Temperaturen: 400, 600°C; Atmosphären: Luft, Wasserstoff) und anschließende Sinterung (Temperaturen: 1200, 1400, 1450°C; Atmosphären: Argon, Varigon) in verschiedenen Kombinationen charakterisiert worden, um eine Änderung der Legierungselementzusammensetzung analysieren zu können. Aufgrund der höheren Schmelztemperatur (vgl. Tabelle 2-1) kann dieser Stahl bei höheren Temperaturen gesintert werden. Die RFA ergibt keine signifikanten Veränderungen zwischen dem Ausgangspulver und untersuchten Verbund- und Einzelfolien gleicher Suspensionszusammensetzung (Charge 1), aber unterschiedlicher Entbinderungs- und Sinterparameter. Im Ausgangspulver ist im Gegensatz zum gegebenen Datenblatt zusätzlich 0,18 Ma% Nickel enthalten, welches konstant in allen untersuchten Proben vorkommt. Auch bei hohen Temperaturen von bis zu 1450°C findet keine Chrom-Abdampfung statt. Der Cr-Gehalt liegt zwischen 22,4-23,0 Ma%. Es kann kein Kohlenstoff in den untersuchten Crofer 22APU-Proben quantifiziert werden.

Querschliffanalysen
In Abbildung 4-10 wird anhand detaillierter FESEM-Aufnahmen das 17-4PH-Stahlgefüge der Chargen 1 und 2 verdeutlicht. Dazu werden weiterhin die Ergebnisse der elektronendispersiven Röntgenspektroskopie aufgezeigt und die detektierten Elemente absteigend nach ihrem Anteil in der markierten Phase aufgelistet.

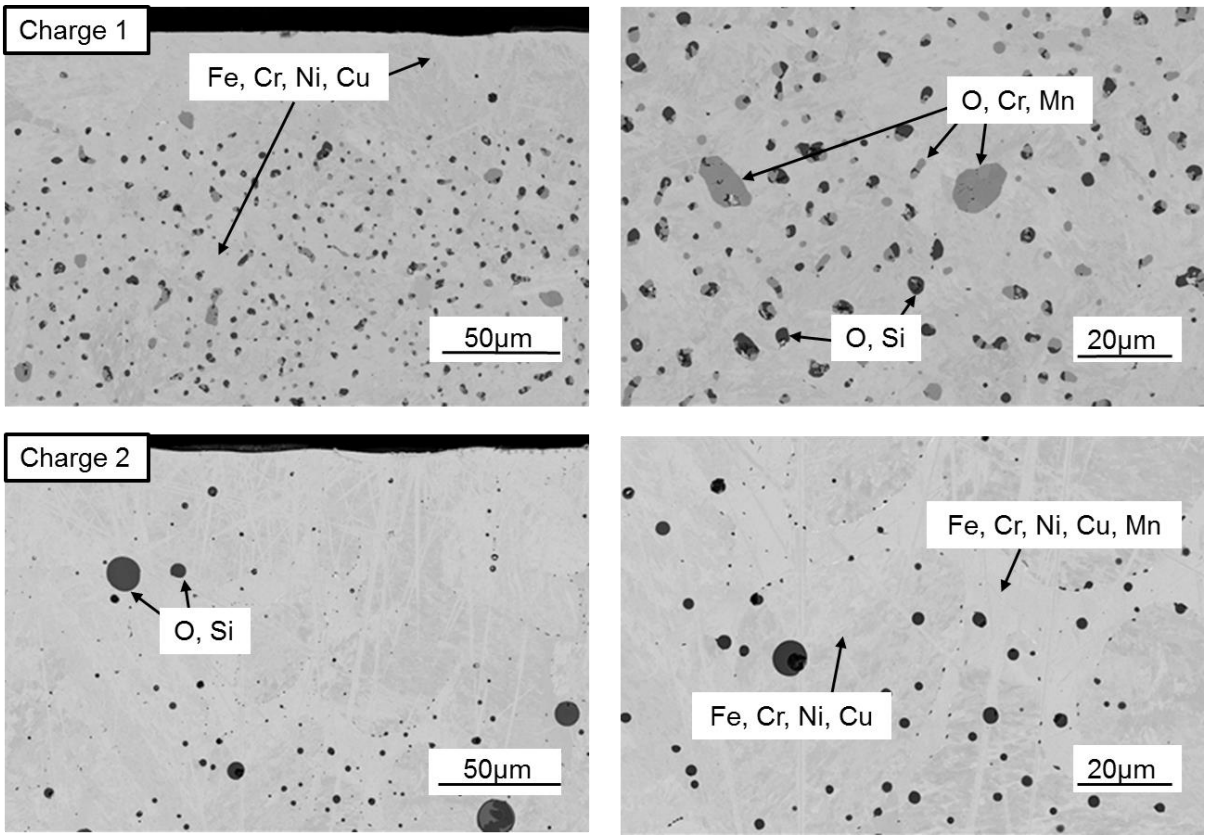

Abbildung 4-10: FESEM-Aufnahmen von oberflächennahen (links) und inneren (rechts) Bereichen der 17-4PH Folienquerschliffe der Charge 1 (oben) und 2 (unten)

Die Matrixphase ist durch die Hauptelemente Fe, Cr, Ni und Cu gekennzeichnet und ist für Charge 1 in den Randbereichen sowie auch im Stahlinneren gleich. In Charge 2 gibt es diese Aufteilung nicht, aber es zeigt sich eine Separierung unterschiedlicher Phasen innerhalb des Stahlgefüges. Die aus hell- und dunkelgrauen Bereichen bestehende Matrixphase ist mit einer rein hellgrauen Phase durchzogen, welche zusätzlich einen geringen Anteil an Mangan aufweist. Beide Phasen sind an den Korngrenzen durch feine Porenketten, die mit Ausscheidungen gefüllt sind und eine sphärische Form aufweisen, getrennt. Im Gefüge der Charge 1 treten vorrangig die Elemente Sauerstoff, Chrom und Mangan auf, die unregelmäßig geformte Poren ausfüllen. Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um Cr-, Mn- oder komplexere Cr_xMn_y-Oxide handelt. In beiden Chargen sind weiterhin Sauerstoff und Silicium identifizierbar, welche sich aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften und des quantitativen Verhältnisses von ca. 2:1 zur SiO_2-Phase ausgeschieden haben. Aufgrund des geringen Si-Gehaltes im Stahl (vgl. Abbildung 4-9), wird dieser in Charge 2 vermutlich komplett zu SiO_2 umgesetzt.

Abbildung 4-11 zeigt die Phasenbildung und Ausscheidungen im Crofer 22APU-Gefüge. Auch hier sind die Elemente anteilig aufgelistet. Die typischen Cr-Mn-Oxidspinelle für diesen Stahl zeichnen sich durch eine immer wiederkehrende Zusammensetzung von 39-40 Ma% O_2, 32-55 Ma% Cr und 18-19 Ma% Mn aus.

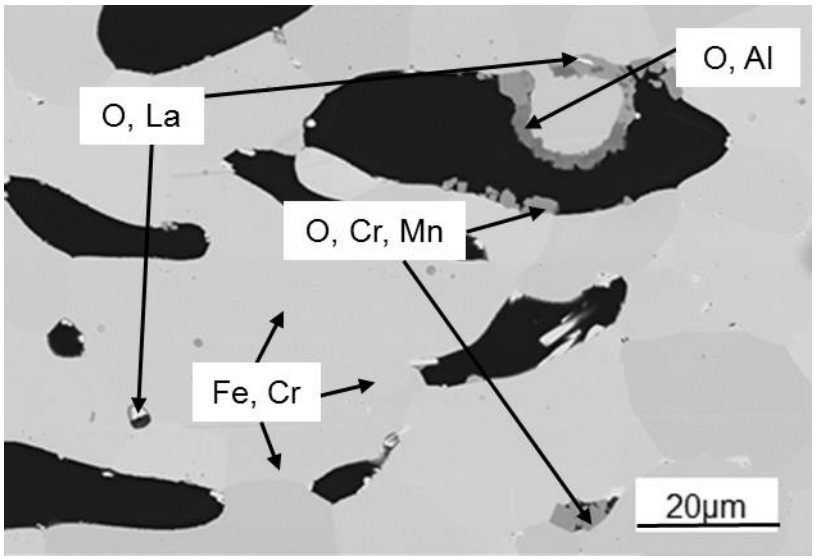

Abbildung 4-11: FESEM-Aufnahmen der inneren Bereiche eines Crofer 22APU-Folienquerschliffs

Im Crofer 22APU-Stahl kommen für alle Wärmebehandlungsparameter die gleichen Ausscheidungen im Inneren vor. In dieser beispielhaft gewählten Aufnahme sind alle auftretenden Phasen vorhanden. Es handelt sich um eine Crofer 22APU-Einzelfolie, die nach einer Luftentbinderung unter Argon gesintert worden ist. Wie bereits in 4.1.2.3 für die Verbundfolien erläutert, steigt die Menge der Ausscheidungen mit fallendem Wasserstoffanteil in der Sinteratmosphäre. Neben der Fe-Cr-Matrixphase sind vor allem Cr-Mn-Oxide auffindbar, die sich teils auch inhomogen in die Porenzwickel des hochporösen Gefüges einlagern. In den wasserstoffgesinterten Gefügen sind diese nicht vorhanden; dort sind neben der Matrixphase lediglich die La-O-Verbindungen, die sich stöchiometrisch stabil wahrscheinlich als La_2O_3 interkristallin oder transkristallin ausscheiden, vorhanden. Alle anderen Phasen scheiden sich interkristallin, also entlang der Korngrenzen, nach Sinterung in Ar-Atmosphäre aus. Es kann durch prozessbedingte Verunreinigungen vereinzelt auch zur Bildung von Al_2O_3 an Crofer 22APU-Partikeln kommen.

Oberflächenanalysen

Weiterführend werden in Abbildung 4-12 die Oberflächen beider Chargen betrachtet und die Phasen analysiert. In kleiner Vergrößerung wirken beide Stahloberflächen des 17-4PH homogen, jedoch ist bereits bei Charge 2 eine hellere Phase zu erkennen, die sich nadelförmig verzweigt über die gesamte Aufnahme ausbreitet.

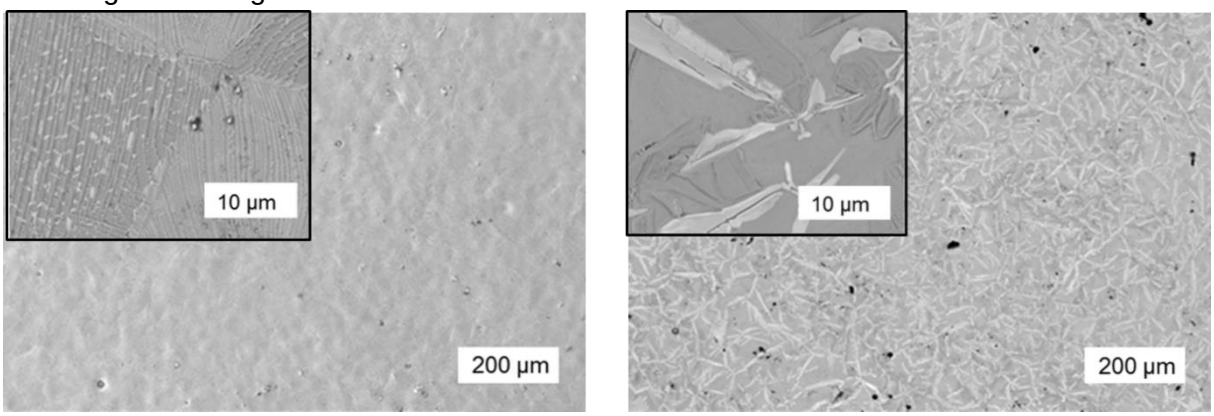

Abbildung 4-12: Oberflächen der 17-4PH Einzelfolien der Charge 1 (links) und 2 (rechts)

Bei näherer Betrachtung lässt sich festhalten, dass auch in Charge 1 zwei Phasen nebeneinander existieren. Die dunkleren Körner sind mit Niob angereichert, welches sich durch die feinverteilten hellen Ausscheidungen zeigt. Die anderen Körner beinhalten kein Niob; es kann allerdings ein geringer Anteil Silicium in dieser Phase nachgewiesen werden, sodass nicht der komplette Legierungsanteil an Silicium in den gefüllten Poren oxidiert ist, sondern es auch noch teilweise in der Stahlmatrix vorhanden ist. Die helle blätter- oder nadelförmige Phase, die sich verzweigt und weitestgehend miteinander verbunden über die Stahloberfläche der Charge 2 zieht, ist ebenfalls Niob, welches sich aufgrund der Menge wahrscheinlich vollständig in dieser Form ausgeschieden hat. Vereinzelt sind außerdem dunkle Phasen entlang der Nb-Ausscheidungen zu finden, die sich als hochchromhaltig auszeichnen. Es handelt sich dabei vorrangig um Chromcarbide, welche die Korrosionsbeständigkeit negativ beeinflussen, sowie Chromoxide bzw. Chromoxicarbide, was mittels EDX nicht eindeutig differenziert werden kann.

4.1.3.2 Keramik

Die röntgenographische Analyse der Ausgangspulver und Folien für die keramische YSZ-Komponente ergibt die in Abbildung 4-13 dargestellten Diffraktogramme. Das für die YSZ-Folie gezeigte Diffraktogramm ist repräsentativ für die Einzelfolie und die entsprechende keramische Schicht im Verbund, da sich neben der veränderten Porosität keine Unterschiede in der Phasenbildung feststellen lassen.

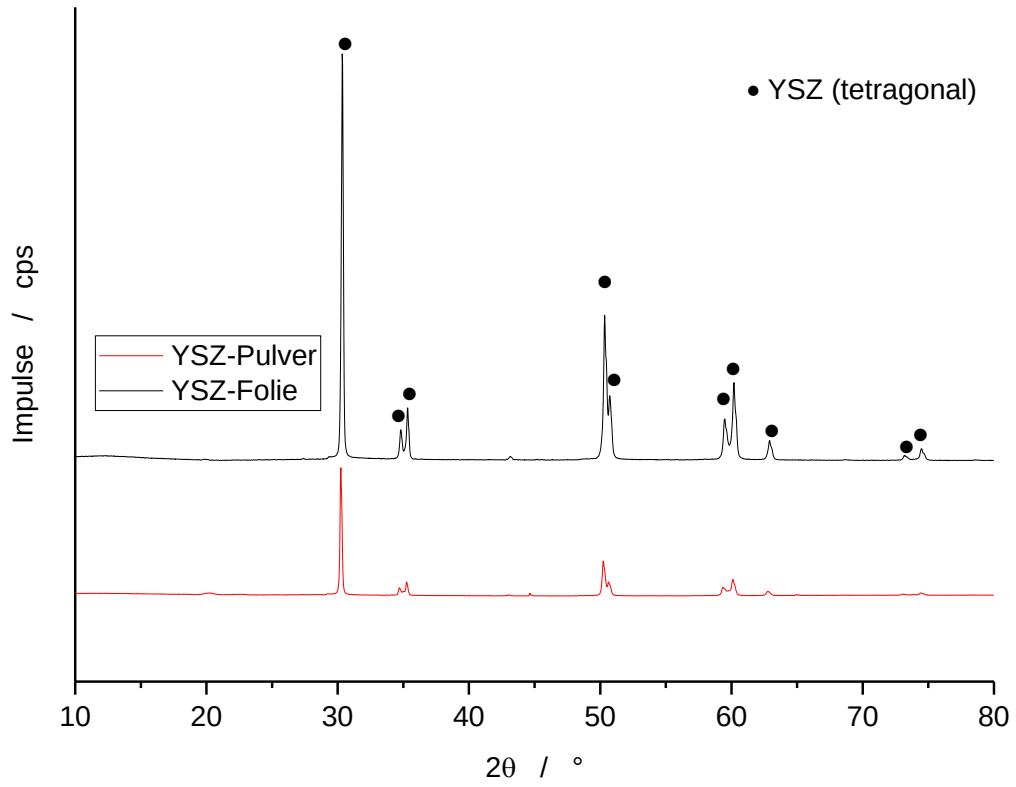

Abbildung 4-13: Diffraktogramme des YSZ-Pulvers und der gesinterten YSZ-Folie

Das YSZ-Pulver weist die gleiche Phasenzusammensetzung wie die gesinterte Folie aus dem Ausgangspulver auf. Es ist ausschließlich tetragonales, 3 mol% Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid vorhanden. Die YSZ-Seite des Verbundes sollte vordergründig auf die Ausbildung von

monokliner Phase untersucht werden, um sie mit der YSZ-Einzelfolie zu vergleichen und damit Rückschlüsse auf mögliche Eigenspannungen im Verbund ziehen zu können. Es kann keine monokline Phase nachgewiesen werden; die YSZ-Schicht des Verbundes besteht wie deren Einzelfolie aus rein tetragonalen ZrO_2. Es gibt folglich keine spannungsinduzierte Phasenumwandlung.

4.1.3.3 Grenzfläche

Die Grenzfläche des 17-4PH-YSZ-Verbundes zeichnet sich durch eine homogene Verbindung der keramischen und metallischen Schicht aus (vgl. Charge 1 in Abbildung 4-3 bis 4-5), die einen formschlüssigen Verbund ermöglicht, in dem die feinen YSZ-Partikeln die Zwischenräume der groben Stahlpartikeln vollständig ausfüllen. Es sind keine kritischen Risse oder Delaminationen zwischen beiden Schichten erkennbar. In Abbildung 4-14 kann zusätzlich eine Grenzflächenphase identifiziert werden, die wie in diesem Querschliff der Charge 1 sehr häufig zu sehen ist, in anderen allerdings nicht vorhanden oder nur sporadisch auffindbar ist. Sie tritt direkt am Übergang zwischen metallischer und keramischer Schicht auf und ist im BSE-Kontrast durch die dunkelgraue Färbung deutlich identifizierbar.

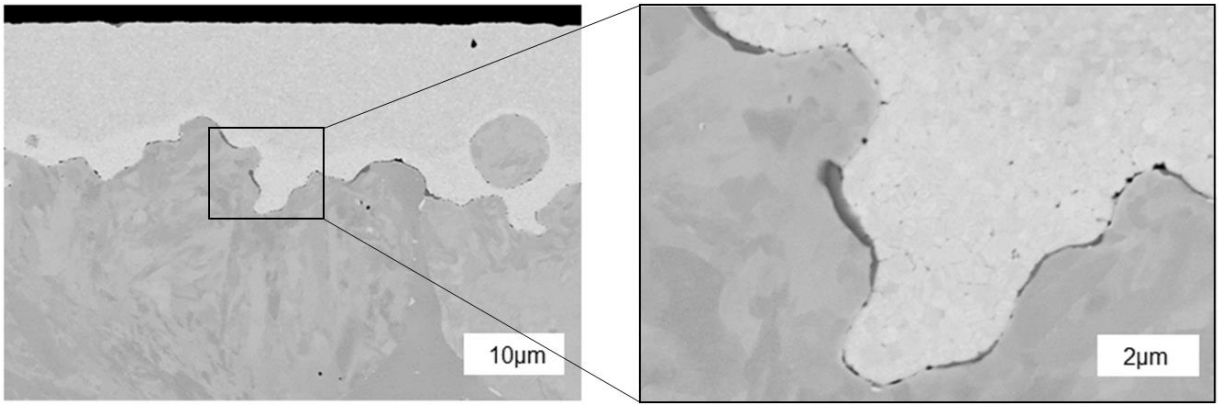

Abbildung 4-14: Grenzfläche eines 17-4PH-YSZ-Verbundes (Charge 1) mit Grenzflächenphasen

Mittels EDX wird die entstandene Grenzflächenphase elementspezifisch charakterisiert. Neben den Hauptelementen der beiden Werkstoffkomponenten Fe und Zr sind durch die qualitative Analyse weiterhin Sauerstoff, Chrom, Mangan, Silicium, Nickel, Kupfer und Kohlenstoff detektierbar. Die Nebenelemente sind absteigend nach dem massemäßigen Anteil in der Grenzflächenphase aufgelistet. Eine quantitative Auswertung sowie die stöchiometrische Zusammensetzung der Phasen erfolgt nicht anhand der EDX-Spektren, da die Ungenauigkeit der Methode vor allem aufgrund der durch die Anregungsbirne der Röntgenstrahlung detektierten Elemente keine zuverlässige Aussage darüber zulässt. Der Kohlenstoffanteil kann der vorangegangenen Besputterung der Probenoberfläche zugeschrieben werden, wegen derer die Detektion von Kohlenstoff im Verbund nur bedingt möglich ist. Es ist außerdem anzunehmen, dass es sich bei den Phasen um Oxide, vorrangig bestehend aus den Legierungselementen, eventuell aus Elementen der YSZ-Schicht und dem zurückbleibenden Sauerstoff aus der Entbinderungsatmosphäre, handelt. Es kann daher weiterführend davon ausgegangen werden, dass sich ähnliche Phasen wie im Stahlinneren bilden. EDX-Mappings, die im TEM angefertigt werden und in Abbildung 4-15 dargestellt sind, bestätigen die Bildung von Cr-Mn-Oxiden und SiO_2 sowie weiteren Kupferausscheidungen an der Grenzfläche. Weiterhin kön-

nen sich auch sehr dünne Grenzflächenschichten ausgebildet haben, die durch die Auflösungsgrenze bisher nicht ermittelt werden konnten und analog zu den oxidischen Schutzschichten der Stähle nur in einer nm-Schicht vorhanden sind.

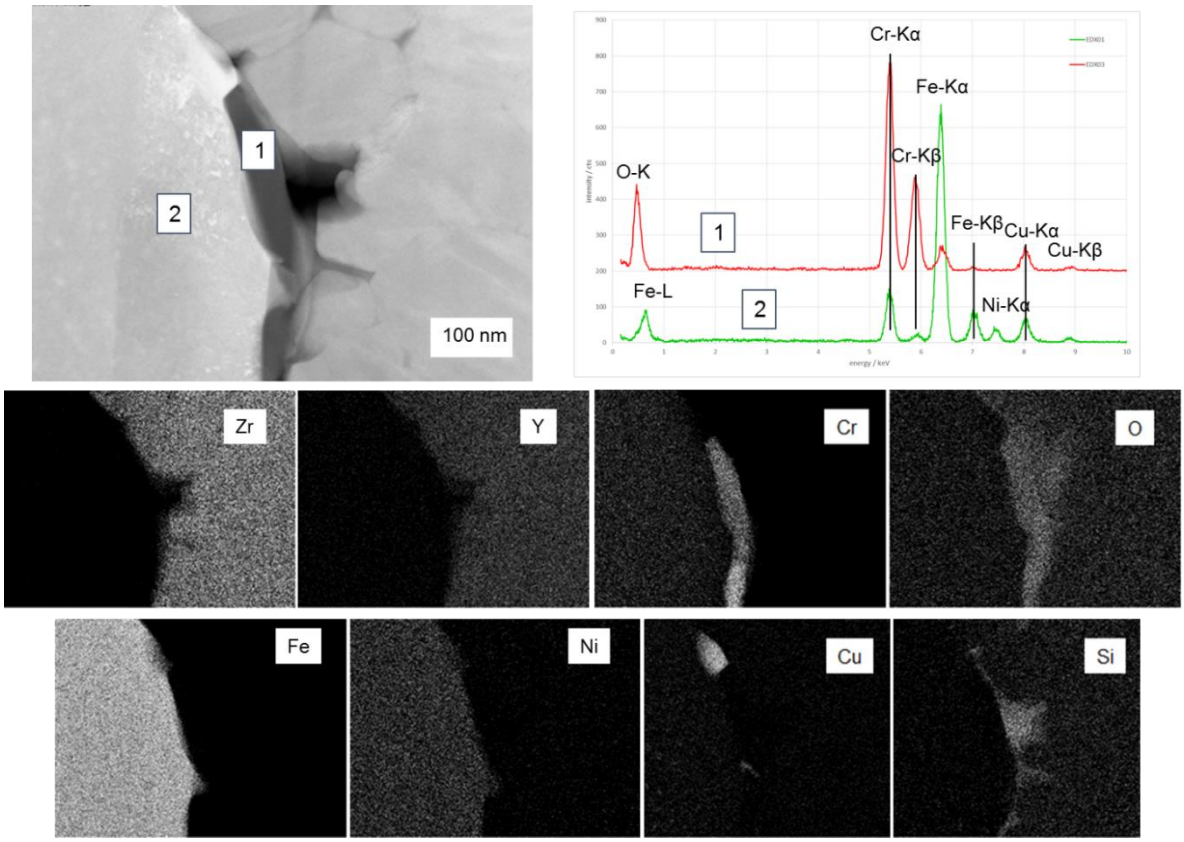

Abbildung 4-15: TEM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der 17-4PH-YSZ-Grenzflächenphase

Zur Verteilung der Phase über die komplette Grenzfläche kann aufgrund der FESEM- und EDX-Ergebnisse für den 17-4PH-YSZ-Verbund keine belastbare Aussage getroffen werden. Nach Prüfung der Haftzugfestigkeit rissen die Verbunde in der keramischen Schicht und auch mit anderen Verfahren ist es nicht gelungen, den Verbund an der Grenzfläche zu trennen.
Mittels eines Trennverfahrens, welches mit hochfrequenten Wellen arbeitet und bei der Firma Adensis GmbH entwickelt wurde, können allerdings die Crofer 22APU-YSZ-Verbunde mit dem porösen Stahlsubstrat direkt an der Grenzfläche geteilt werden. Wie bereits in Abbildung 4-7 dargestellt, bilden sich unter bestimmten Prozessbedingungen mehr oder weniger stark ausgebildete Grenzflächenphasen für dieses Verbundsystem aus. In Abbildung 4-16 sind nun die Oberflächen der an der Grenzfläche getrennten Crofer 22APU- bzw. YSZ-Schicht aufgezeigt. Die Herstellung erfolgte anlog Charge 1.

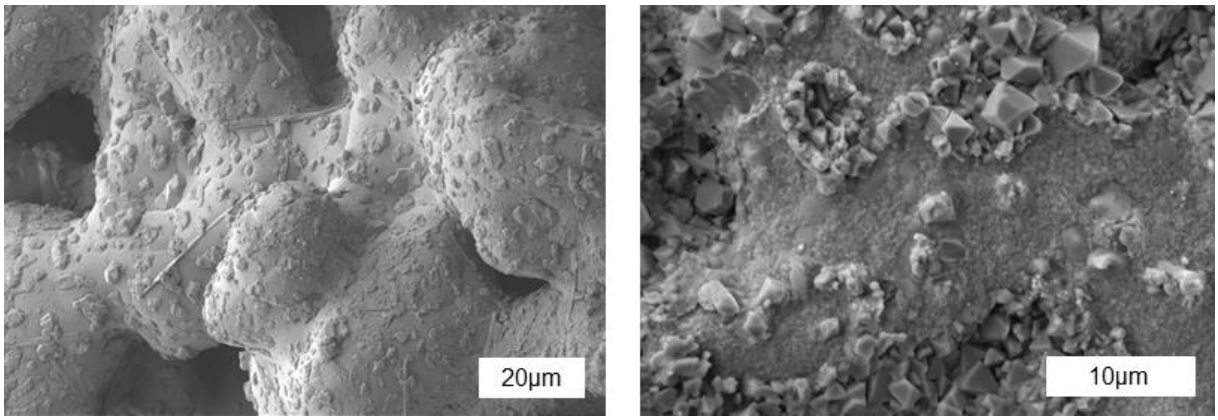

Abbildung 4-16: REM-Aufnahme der Grenzfläche anhand der Crofer 22APU-Oberfläche (links) und der YSZ-Oberfläche (rechts) nach Trennung über hochfrequente Schockwellen

Auch wenn der Querschliff einer vergleichbaren Probe keine eindeutigen Grenzflächenphasen aufweist, ist bei Betrachtung der Oberflächen beider Schichten eine homogene Verteilung von Kristalliten über die komplette Grenzfläche zu sehen, die für beide Schichten gleichermaßen vorhanden ist. Die Übertragung dessen auf das andere Verbundsystem ist naheliegend.

Die EDX-Analyse bestätigt die in der Literatur beschriebenen Cr-Mn-Oxide, die sich bei dem verwendeten Crofer 22APU-Stahl ausbilden und auch in der Einzelfolie im Inneren des Substrates aufzufinden sind. Als Lanthanoxide können die nadelförmigen Ausscheidungen identifiziert werden, die nur auf der Stahloberfläche aufzufinden sind. Alle weiteren, auf der keramischen und metallischen Oberfläche befindlichen Ausscheidungen, bilden die Grenzflächenphase und bestehen aus Cr-Mn-Oxiden.

In den Verbunden mit dem martensitischen Cr-Ni-Cu-Stahl 17-4PH und dem ferritischen Crofer 22APU lassen sich Grenzflächenphasen mit ähnlicher Zusammensetzung nachweisen, die für eine stofflichen Verbindung zu der Keramikschicht sprechen. Das Auftreten und die Verteilung der Phase entlang der Grenzfläche sind wahrscheinlich auf den gleichen Ausscheidemechanismus zurückzuführen. Die quantitative Phasenanalyse soll fortführend vertieft werden.

4.1.3.4 Thermodynamische Berechnungen

Für die thermodynamischen Berechnungen wird das Programm FactSage verwendet. Das via EDX detektierte Lanthanoxid des Crofer 22APU-YSZ-Verbundes kann stöchiometrisch als La_2O_3 quantifiziert werden. Die vorkommenden Cr-Mn-Oxide erweisen sich aufgrund der in Abbildung 4-17 dargestellten freien Reaktionsenthalpien nicht als chemisch verbundenes System, sondern als Cr_2O_3 und Mn_3O_4, die fast gleichwertig nebeneinander vorliegen. Die Spinellbildung ist charakteristisch für den Crofer 22APU und kann mittels der theoretischen Berechnungen nicht auf den 17-4PH-YSZ-Verbund übertragen werden. Alle weiteren aufgeführten Ergebnisse belaufen sich auf die Berechnungen der Phasenzusammensetzung des 17-4PH-YSZ-Verbundes.

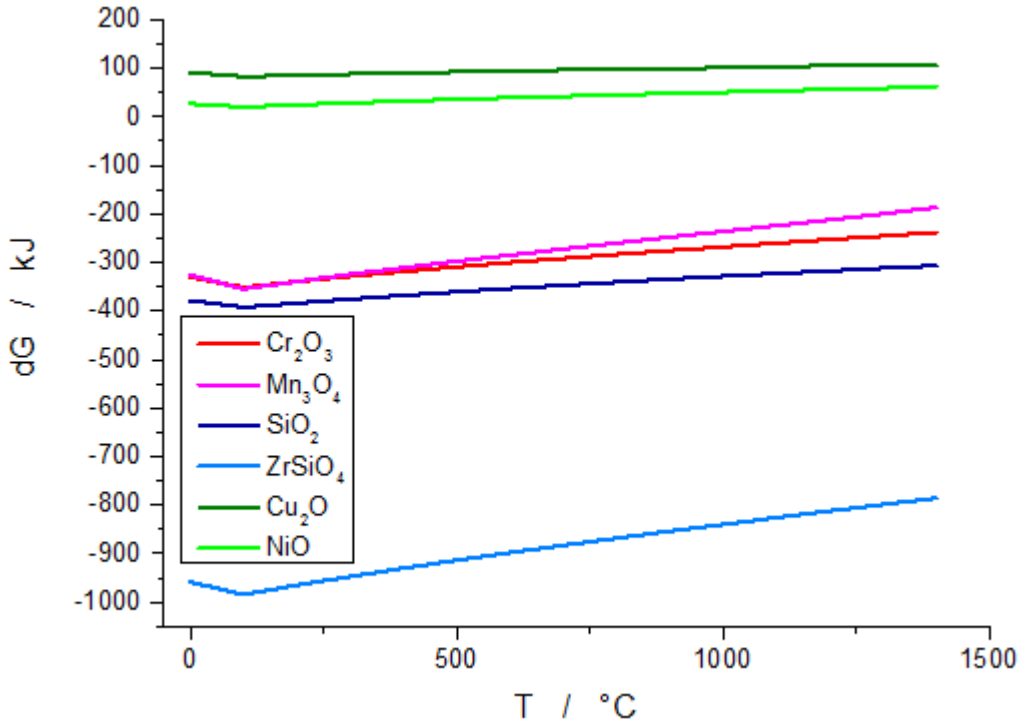

Abbildung 4-17: Oxidbildung in Wasserstoffatmosphäre bis 1400°C

Die Bildung der Phasen, basierend auf Legierungsbestandteilen, welche sich als Oxide im 17-4PH und an der Grenzfläche wiederfinden, ist in wasserstoffreicher Atmosphäre über der Temperatur bis 1400°C aufgetragen. Es werden die Oxide gezeigt, die die höchste Gibbs Energie besitzen, sich also thermodynamisch unter den gegebenen Bedingungen bilden werden und stabil sind. Die anderen möglichen Phasen, die sich durch die vorhandenen Elemente bilden könnten, sind nicht benannt, da sich ihre Gibbs Energien im positiven Wertebereich befinden. Die für ihre Bildung nötige Reaktion wird folglich unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch nicht stattfinden und diese Phasen wären nicht stabil. Es ist durch der Berechnung der Gibbs Energie zu schlussfolgern, dass $ZrSiO_4$, SiO_2, Cr_2O_3 und Mn_3O_4 die stabilen Phasen darstellen, welche sich zuerst bilden werden. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Berechnung alle möglichen Elemente einbezogen worden sind, ist das Zirkounsilikat ($ZrSiO_4$) mit seiner höchsten negativen Gibbs Energie allerdings auch nur als Grenzflächenphase aufzufinden, da im Bulkmaterial des Stahls sonst keine Zr-Atome vorhanden sind. Zirkonsilikat zeichnet sich durch seine hochfesten, temperatur- und chemikalienbeständigen Eigenschaften aus und wirkt somit nicht als negativer Einflussfaktor in der Verbundbildung. Weiterhin lassen sich auch Chrom- und Manganoxid an der Grenzfläche nachweisen. Wie bereits die Ergebnisse aus den EDX-Analysen zeigen, werden sich im Stahlinneren die anderen Oxide - SiO_2, Cr_2O_3 und Mn_3O_4 - bilden. Ebenfalls bestätigt sich, dass es keine oxidischen Verbindungen mit Eisen, Nickel, Kupfer oder weiteren Legierungselementen gibt. Die über FactSage berechneten Gibbs Energien unterstützen die EDX Ergebnisse. Die Zirkonoxidschicht ist stabil und zeigt keine chemischen Veränderungen, während die Stahlschicht und die Grenzfläche sich durch Phasenneubildung nach der Sinterung auszeichnen.
Aufgrund der Tatsache, dass die Betrachtung unter Sinterbedingungen bis 1400°C in Wasserstoffatmosphäre stattfindet, ist auch der Abfall der dargestellten Kurven bis ca. 100°C zu erklären. Die Anwesenheit von Wasserstoff im System verlangt immer ein Gleichgewicht zu Wasser in der Reaktion. Ab 100°C siedet Wasser, geht in den gasförmigen Zustand über und verändert dadurch den Reaktionsablauf.

In Zusammenhang mit den in Tabelle 4-1 und 4-2 aufgeführten Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen der Binderkomponenten und der Kohlenstoffbestimmung der entbinderten Verbundproben sind in Abbildung 4-18 die Gibbs Energien von Chromcarbid und –oxid in oxidierender und reduzierender Atmosphäre aufgezeigt. Die Bildung von Chromcarbid ist weitestgehend atmosphärenunabhängig, wird also nur durch die Menge des zurückbleibenden Restkohlenstoffs beeinflusst.

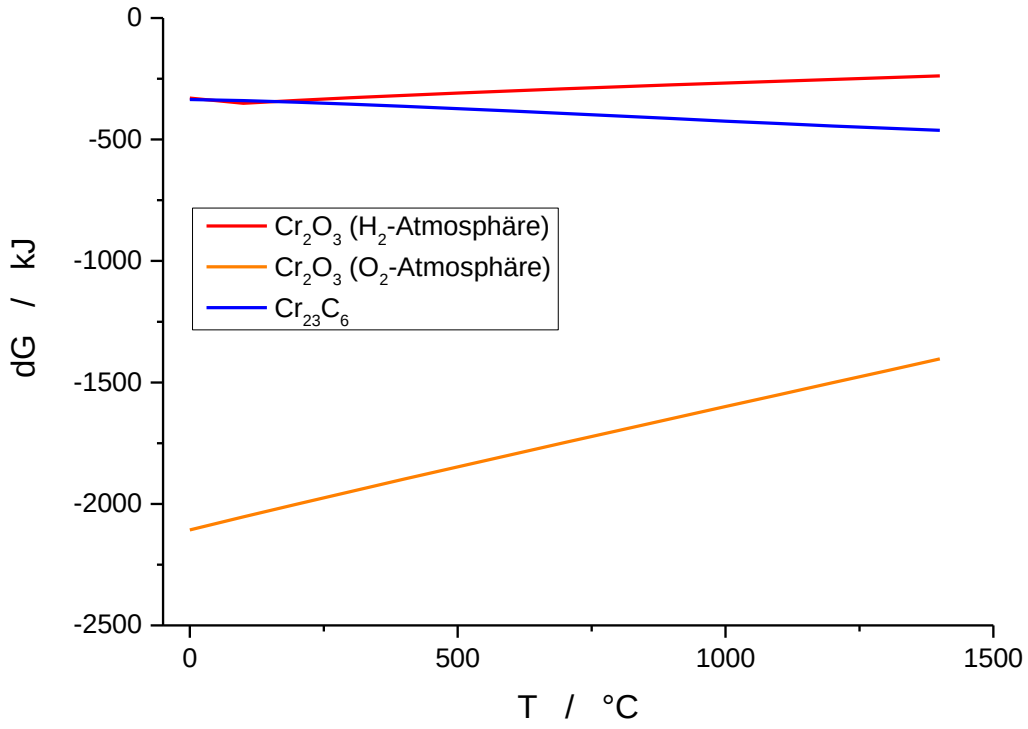

Abbildung 4-18: Bildung von Chromcarbid und Chromoxid in unterschiedlichen Atmosphären

Die Chromcarbidbildung existiert schon bei niedrigen Temperaturen und liegt im Bereich der Gibbs Energie der Chromoxidbildung in Wasserstoffatmosphäre. Mit steigender Temperatur nimmt die negative freie Reaktionsenthalpie des $Cr_{23}C_6$, das Chromcarbid mit der höchsten Gibbs Energie, weiter zu. Im Vergleich mit den FESEM-Aufnahmen und EDX-Analysen zeigt sich, dass diese Phasenbildung vordergründig von der Menge an Restkohlenstoff im Verbund abhängt und somit auch nur in Charge 2 Chromcarbid gefunden werden konnte. Es konnte außerdem nur auf der Oberfläche des Stahles, nicht aber im Querschliff nachgewiesen werden. Die beiden größten Einflussfaktoren sind die Kettenlänge bzw. Menge der Rückstände nach Verbrennung des Binders und die verwendete Entbinderungsatmosphäre. Das dadurch an der Stahloberfläche partiell entstehende Chromcarbid (vgl. Abbildung 4-12) wird sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben der Charge 2 auswirken.

Ebenfalls bestätigen sich die in 4.1.3.1 beschriebenen Beobachtungen mit den berechneten Daten. In Abhängigkeit von der verwendeten Entbinderungsatmosphäre existieren die beiden möglichen Reaktionsgleichungen

$$2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2 \qquad \text{(Gl. 4-1)}$$

$$2Cr + 3O_2 = Cr_2O_3 \qquad \text{(Gl. 4-2)}$$

um Chromoxid zu bilden. Theoretisch wird in Abbildung 4-18 ein Temperaturanstieg bis 1400°C angenommen, obwohl die Entbinderung lediglich bis 600°C durchgeführt wird. Für die Sinterung in Wasserstoff ist allerdings relevant, dass der lineare Anstieg der Gibbs Energie weiterhin vorhanden bleibt, was eine sich verringernde Neigung zur Bildung von Cr_2O_3 mit steigender Temperatur zur Folge hat. Dieser Kurvenanstieg ist ebenfalls für die Reaktion in Luftatmosphäre zu sehen. Die Gibbs Energie ist aber über dem gesamten Temperaturbereich um das ca. fünffache höher, was auch die vermehrte Oxidbildung während der Luftentbinderung von Charge 1 erklärt (vgl. Abbildung 4-10).

Eine mögliche Alternative, um die während der Luftentbinderung entstehende Oxidbildung durch gezielte Reduktionsprozesse wieder rückgängig zu machen, ist die Sinterung in Vakuum. Bei einer in Abbildung 4-19 theoretisch berechneten Partialdruckkurve in der für Charge 1 verwendeten Sinteratmosphäre von 20% H_2 und 80% Argon einer einfachen Fe-Cr-Legierung zeigt sich, dass eine Reduktion der in den Poren befindlichen Oxide nicht einfach möglich ist.

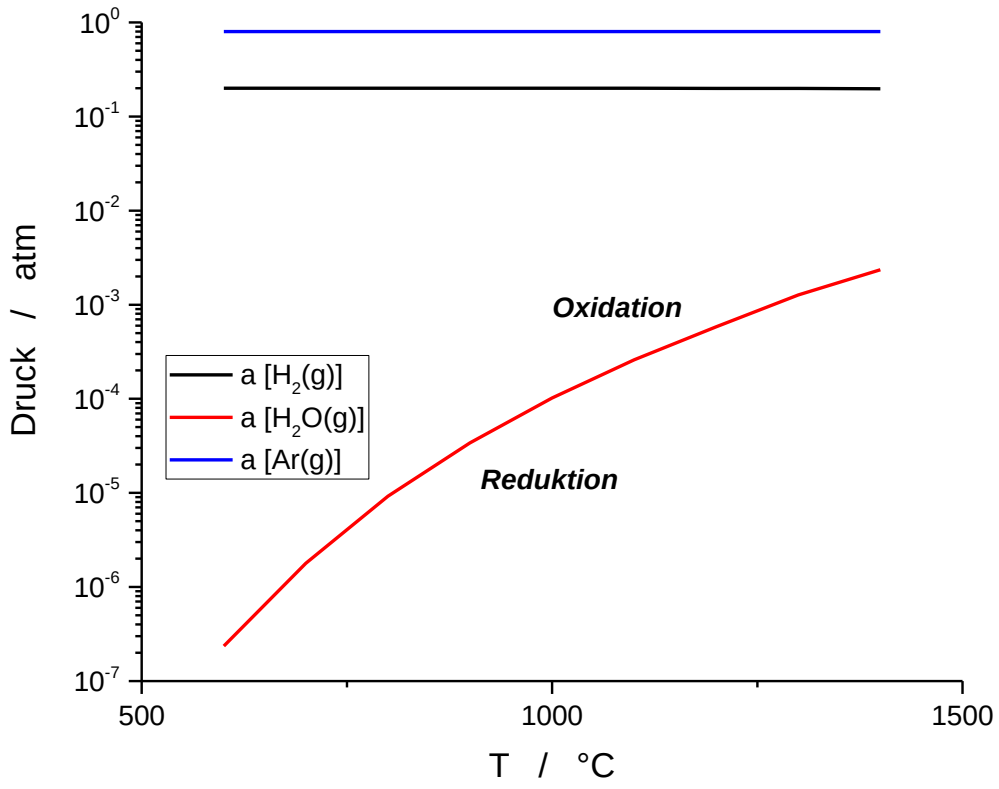

Abbildung 4-19: Wasserdampfpartialdruck in 20%H_2/80%Ar einer Fe-Cr-Legierung

Wenn der Wasserdampfdruck oberhalb der H_2O Linie liegt, kommt es zu der in Gleichung 4-1 aufgeführten Reaktion; unterhalb der Linie verläuft die Reaktion dementsprechend entgegengesetzt. Das heißt, bei einem Partialdruck von 100 ppm Wasser wäre eine Reduktion erst weit

oberhalb 1000°C möglich. Ab dieser Temperatur beginnen allerdings die Werkstoffe zu sintern, sodass sich die Poren schließen, bevor eine Reduktion stattfinden kann.

Durch gezielte Verwendung von Vakuum kann die Reduktion theoretisch bei einem anliegenden Ofenvakuum von 10^{-4} atm auf 1000°C herabgesetzt werden. Die Reduktionsprodukte könnten somit kontinuierlich aus dem Stahlinneren abgesaugt werden. Dies konnte anhand der Sinterergebnisse allerdings nicht bestätigt werden, da entweder der Sauerstoffanteil im Vakuum noch zu hoch war, die Sinterung schon zu weit fortgeschritten war oder die bereits gebildeten Oxide bei diesen Temperaturen thermodynamisch stabiler sind, sodass keine Reduktionsreaktion stattfinden kann.

4.2. Korrosionsergebnisse

Die Korrosionsuntersuchungen werden ausschließlich an asymmetrischen 17-4PH-YSZ-Verbundproben durchgeführt. Dafür werden die Grün-in-Grün gegossenen Folienverbunde, die für die Stahlschicht eine Grünschichtdicke von 970 µm bzw. im gesinterten Zustand ca. 500 µm und keramikseitig 170µm bzw. ca. 20µm aufweisen, verwendet. In Anhang A1 bis A11 sind die Tabellen mit den Masse- und Volumenänderungen aller Korrosionsversuche dargestellt.

4.2.1 Makroskopische Korrosionserscheinungen

Mittels des Schnelltests werden die Verbundproben beidseitig auf das Vorhandensein von Eisenoxid geprüft. Die blauen Verfärbungen in Abbildung 4-20 weisen Eisen(II)-Ionen nach, die an der metall- oder keramikseitigen Oberfläche vorhanden sind.

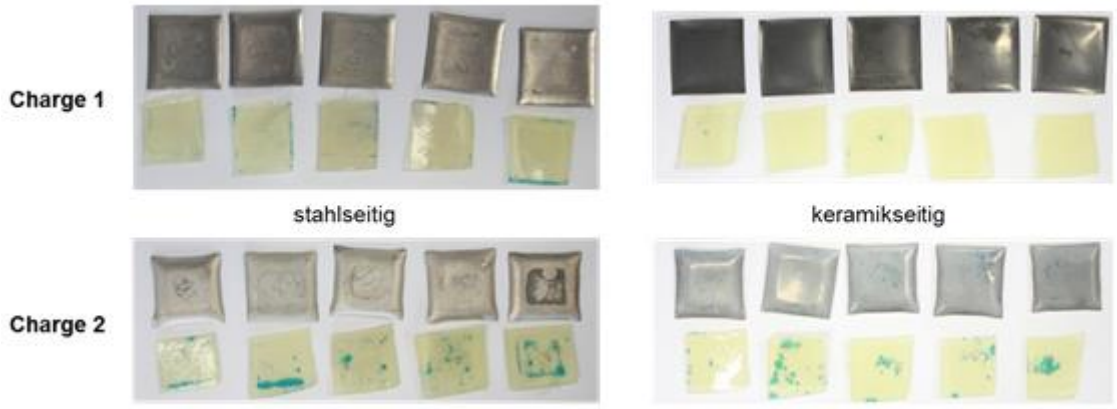

Abbildung 4-20: Schnelltests an 5 Verbundproben der Charge 1 und 2

Direkt nach der Sinterung kann bei den Stahl-YSZ-Verbunden die Reaktion zwischen den Eisenionen und dem in dem Schnelltest-Pad enthaltenen Kaliumpermanganat hervorgerufen werden. Es ist erkennbar, dass neben der stärkeren Probenkrümmung der Charge 2 sowohl stahl- als auch keramikseitig eine größere Fläche verfärbt ist und somit auch mehr Stellen an der Probenoberfläche korrodieren. Offene Porosität, Delaminationen und Rissbildung in der keramischen Schicht sorgen für das Austreten von Eisen(II)-Ionen. Trotz einiger Mikrorisse der YSZ-Schicht von Charge 1, scheint die erhöhte Porosität in der von Charge 2 einen stärkeren Einfluss auf diesen Effekt zu haben. Anhand dieses Schnelltests kann davon ausgegangen werden, dass Charge 1 eine höhere Korrosionsstabilität aufweist.

Die in Abbildung 4-21 dargestellten Übersichten verdeutlichen die makroskopischen Korrosionserscheinungen der Metall-Keramik-Werkstoffverbunde nach einer bis 192h Auslagerungsdauer in verschiedenen wässrigen Medien. Charge 1 und 2 unterscheiden sich optisch durch

die Graufärbung der keramischen Schicht, die auf die verschiedenen Wärmebehandlungsatmosphären zurückzuführen ist. Während Charge 1 in Wasserstoff gesintert wird, kommt für Charge 2 neben der Argonsinterung nur Wasserstoff bei der Entbinderung zum Einsatz. Die dadurch hervorgerufene Sauerstoffreduktion des ZrO_2 im YSZ führt zu einer dunklen Verfärbung der keramischen Seite.
Für die Korrosionsversuche werden Teflonhalter eingesetzt, die Nuten als Halterung der Verbundproben besitzen. In diesen Nuten kann sich das Korrosionsmedium ansammeln, was nach Entnahme der Probekörper zu den festgesetzten Zeiten zu einer verlängerten Korrosionsbelastung im unteren Bereich der Verbunde führt. Aufgrund dessen wirken diese Bereiche makroskopisch stärker angegriffen als die restliche Verbundprobe. Durch Bohrungen in den Haltenuten kann dieser Effekt vermindert oder verhindert werden.
Ein weiteres Merkmal der asymmetrisch aufgebauten Verbunde ist die Wölbung, die aufgrund der bei diesen 17-4PH-YSZ-Proben verwendeten Partikel entsteht. Die Verbundschichten weisen eine Schwindungsdifferenz von 4-26% auf, wobei die keramische Schicht eine höhere Gesamtschwindung besitzt. Da die sphärischen Ausgangspulver der metallischen Komponente in ihrer Schwindung nicht an die keramische Seite angepasst sind, können die Werkstoffe lediglich aufgrund des Schichtdickenverhältnisses miteinander gesintert werden. Im Gegensatz zu den grünen 40µm YSZ-Schichten zeigen die 170µm eine stärkere Wölbung nach der Sinterung, die mit zunehmender YSZ-Schichtdicke und Verbundprobengröße ebenfalls verstärkt wird.

Anhand des in Tabelle 3-5 aufgestellten Versuchsplanes werden die Korrosionsversuche in wässrigen Medien durchgeführt. Neben Säuren und Basen, bei denen eine Konzentration von 1M eingestellt worden ist, wird ein Deionat zum Vergleich der Verbundkorrosion im Trinkwasser herangezogen. In Abbildung 5-2 sind deutliche Unterschiede zwischen beiden Chargen nach einer Auslagerung bei 90°C erkennbar.

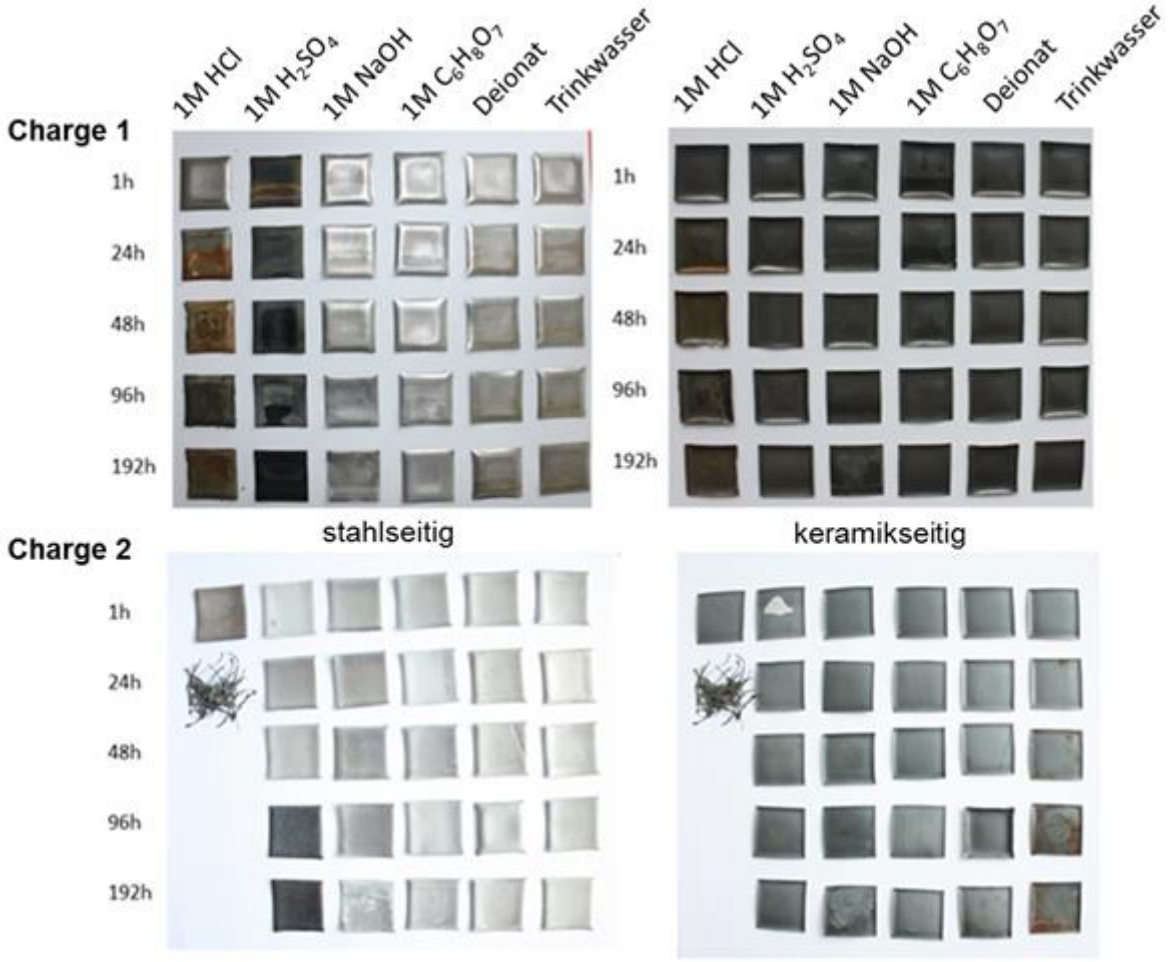

Abbildung 4-21: Verbundproben der Charge 1 und 2 nach Korrosionsversuchen in wässrigen Medien bei 90°C

Charge 1 ist durch einen geringen Angriff der keramischen Schicht gekennzeichnet. Veränderungen in der Schichtstruktur sind nur bei den Proben aus HCl und NaOH bzw. erst nach 192h erkennbar. Während die Stahlseite nach den Korrosionsversuchen in Wasser und den schwachen Säuren und Basen ihren metallischen Glanz beibehält und äußerlich keine Korrosionserscheinungen aufweist, hat sich die Stahloberfläche nach der Auslagerung in den starken Säuren sichtlich verändert. Der metallische Glanz ist gänzlich verloren gegangen und die Oberfläche ist gekennzeichnet durch rostrote bis schwarze Verfärbungen. Für Charge 2 kann die Auswertung für die Korrosionserscheinungen bei 90°C in HCl nur eingeschränkt erfolgen, da sich die Verbundproben nach 24h auflösen. Die Probenreste bestehen ausschließlich aus der Keramikschicht; die Stahlschicht ist nicht mehr vorhanden. In Schwefelsäure bleibt im Gegensatz zur Charge 1 der metallische Farbton der Stahlschicht bis hin zu 48h Korrosionsdauer erhalten. Erst danach entsteht eine dunkle, matte Verfärbung. Alle Proben der Charge 2 zeigen eine matte Oberfläche; der typische metallische Glanz ist nicht vorhanden. Die hellere Keramikseite weist zu Beginn der Auslagerungen keine Korrosionserscheinungen auf. Es ist zu beobachten, dass Verbunde deren Keramikschicht rissig ist, mit zunehmender Auslagerungsdauer rostrote Verfärbungen ausbilden. Besonders nach der Auslagerung in Trinkwasser sind vermehrt Korrosionserscheinungen an der Oberfläche der YSZ-Schicht sichtbar. Die Stahlseite hingegen zeigt keine Anzeichen von Korrosion. Es kann angenommen werden, dass zum einen die inhomogene YSZ-Schicht mit Poren und Mikrorissen zu diesem Erscheinungsbild

führt und zum anderen die an der Stahloberfläche nachgewiesenen Chromcarbide insgesamt zu einer stärkeren Korrosion der Charge 2 führen.
Ein vergleichbares Phänomen zeigt sich bei den Verbundproben beider Chargen nach der Auslagerung in Schweißsimulanz (Abbildung 4-22) und ebenfalls beim Salzsprühnebeltest. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass die in diesen Medien vorhanden Chlorid-Ionen die stärksten Korrosionserscheinungen hervorrufen. Das Trinkwasser enthält im Gegensatz zum Deionat eine Vielzahl von Ionen, die in ihrer Konzentration aber wesentlich geringer sind, als in den entsprechend konzentrierten Medien. Die metallisch graue aber matte Stahloberfläche und die Keramikschicht mit rostroten Verfärbungen vorrangig an Rändern und Rissen ist ein markantes Merkmal für die Auslagerung in chloridhaltigen Medien. Insgesamt zeigt Charge 2 eine stärkere Neigung zur Ausbildung dieser Erscheinung als Charge 1, da diese bei den niedrigen Cl^--Konzentrationen im Trinkwasser keine Anzeichen für die keramikseitig sichtbare Korrosion zeigt.

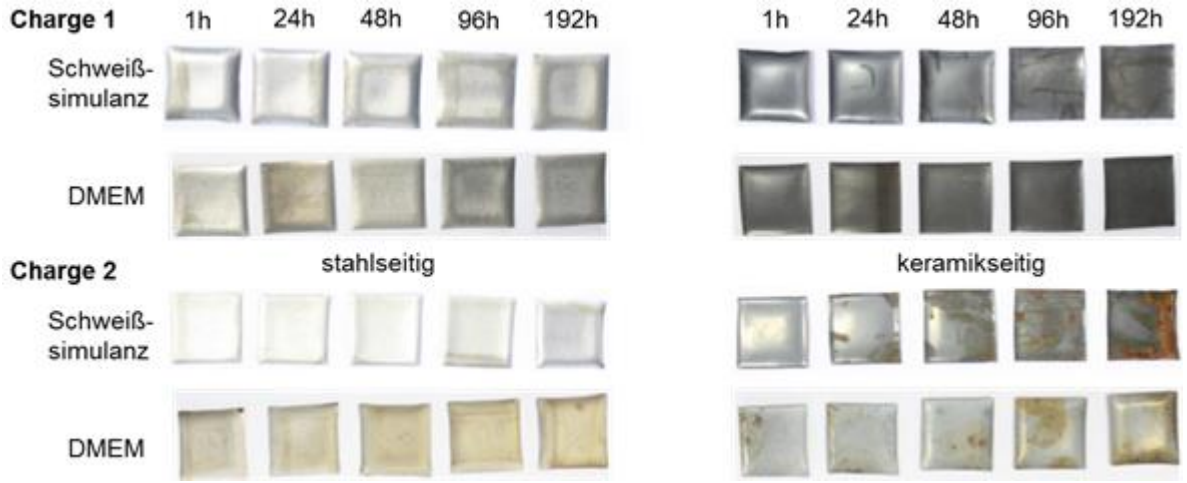

Abbildung 4-22: Verbundproben der Charge 1 und 2 nach Korrosionsversuchen in Schweißsimulanz und DMEM bei 37°C

Als anwendungsspezifische Korrosionsuntersuchungen werden in Abbildung 4-22 die Verbundproben jeweils stahl- und keramikseitig nach der Auslagerung in Dulbeccos Modified Eagle Medium (DMEM) und einer Schweißsimulanz dargestellt. Auch in diesen Fällen erscheint die Charge 2 stärker korrodiert. Die Chloridionen, die sich als gelöstes Salz im Schweiß befinden, sorgen für den Angriff der grenzflächennahen Verbundbereiche, während die Stahloberfläche bei der erhöhten Konzentration und unter diesen Temperaturen äußerlich sehr gut standhält. Im synthetisch hergestellten Schweiß sind weiterhin körpereigene Stoffe in geringem Maße in Form von Harnstoff und Milchsäure enthalten. Durch Verwendung von DMEM wird der Korrosionsangriff durch vergleichbare Substanzen, die in ihrer Variation und Konzentration erhöht sind, noch verstärkt. Neben anorganischen Salzen wie KCl, NaCl oder $CaCl_2$ tragen auch eine Vielzahl von Aminosäuren, Vitaminen und andere Substanzen wie Glukose zur fortschreitenden Korrosion der Stahlseite bei. Die typische rostrote Färbung ist in beiden Chargen unterschiedlich stark ausgeprägt; Charge 1 wirkt korrosionsstabiler.

4.2.2 Auswertung der Masse- und Volumenänderung

Die Masse- und Volumenänderungen werden nach jeder angegebenen Auslagerungsdauer aufgenommen. Während der angegebene Wert vor Korrosionsbeginn aus 10 Proben ermittelt wird, stehen nach 192h nur noch 5 Proben zur Verfügung, da nach jeder Messung eine Probe

entnommen wird. Die ermittelte Volumenänderung ist in Anhang A1 bis A11 aufgeführt. Aufgrund der manuellen Messmethodik und der Probengeometrie ist diese stark fehlerbehaftet, weshalb im Folgenden die Masseänderung zur vergleichenden Beurteilung der Korrosionsuntersuchungen dient.

4.2.2.1 Salzsäure

Da die Auslagerung von Charge 2 in 90°C 1M HCl nach 24h abgebrochen werden musste, werden in Abbildung 4-23 vergleichend die Masseänderungen nach der Auslagerung bei 25°C herangezogen, um eine signifikante Reduktion der Probenmasse darstellen zu können.

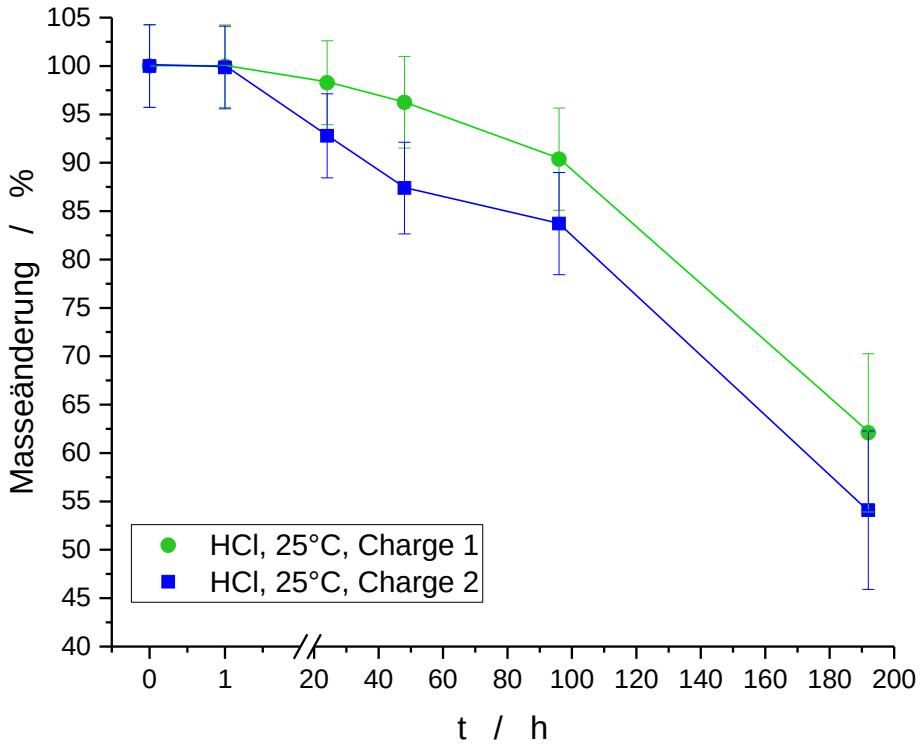

Abbildung 4-23: Masseänderung der Charge 1 und 2 nach dem Korrosionstest in 1M HCl bei 25°C über 192h

Bei beiden Chargen ist ein kontinuierlicher Masseverlust zu verzeichnen. Die hohe Konzentration an Chlorid-Ionen greift den Stahl an und baut dessen Material ab. Nach 24h ist eine Massedifferenz von ca. 5,5% zwischen den Verbundproben der beiden Chargen zu verzeichnen, wobei Charge 2 die höhere Abtragung aufweist. Die Abtragsraten weichen ab diesem Zeitpunkt bis zur Gesamtdauer von 192h nur noch wenig voneinander ab. Die Standardabweichung nimmt aufgrund der abnehmenden Probenzahl und dem probenspezifischen Masseverlust mit steigender Auslagerungsdauer zu. Zum Auslagerungsende beträgt die Differenz ca. 8%. Die Verbundproben der Charge 1 haben dann einen Gesamtmasseverlust von 38%, Charge 2 von 46% erfahren.
Um den Nachweis zu erbringen, dass die Korrosion in chloridhaltigen Medien vordergründig an der Stahlschicht des Verbundes erfolgt, werden zudem gesinterte Referenzfolien des 17-

4PH und des YSZ der gleichen Auslagerung unterzogen. In Abbildung 4-24 sind die Ergebnisse der Messreihe im Vergleich zu den Verbundproben dargestellt. Diese sowie die Referenzproben sind auf Basis der Suspensionszusammensetzung und des Wärmebehandlungsregimes der Charge 2 hergestellt worden.

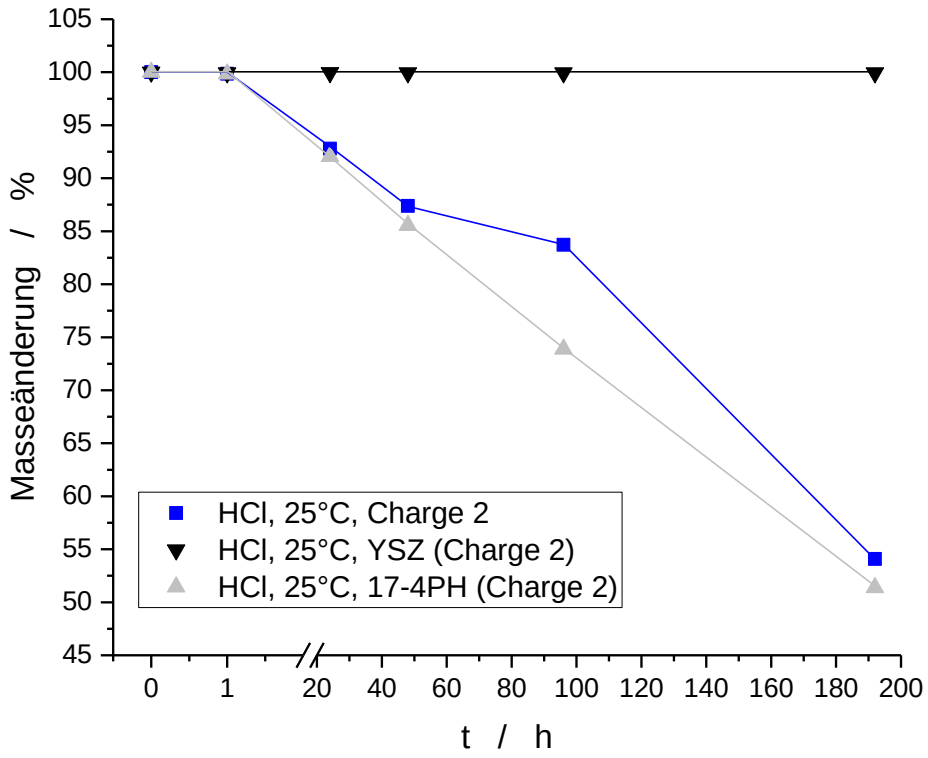

Abbildung 4-24: Masseänderung der 17-4PH und YSZ Referenzfolie sowie der Verbundfolie der Charge 2 nach 192h in 1M HCl bei 25°C

Die YSZ-Referenzprobe zeichnet sich durch eine konstante Masse aus, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine oder mit dieser Methode nicht messbare Korrosion erfolgt. Auftretende Schwankungen können aufgrund systematischer Fehler erklärt werden. Für die 17-4PH-Referenzprobe ist ein nahezu linearer Abfall der Masse zu verzeichnen. Die Verbundprobe ist durch stärkere Schwankungen gekennzeichnet, hält sich im Kurvenverlauf aber an den linearen Masseverlust der Stahlprobe. Im Mittel beträgt die Differenz zwischen Stahl- und Verbundprobe nur wenige Prozent, wobei die Verbundprobe gleichbleibend einen geringeren Masseverlust aufweist. Dies ist aufgrund der massestabilen YSZ-Schicht des Verbundes zu erklären. Es ist anzunehmen, dass die keramische Schicht im Verbund ebenso wie die YSZ-Einzelschicht, welche als Referenz dient, nicht korrodiert und somit die absolute Gesamtmasse des Verbundes erhöht. Aus diesen Ergebnissen kann kein Einfluss der Co-Fertigung auf die Verbundbildung nachgewiesen werden, da die Ergebnisse der Referenzmaterialien mit denen des Werkstoffverbundes übereinstimmen. Es ist keine Abweichung der Werkstoffeigenschaften nach der Verbundbildung nachweisbar.
Ebenfalls werden Referenzproben, die mit den Prozessparametern der Charge 1 hergestellt wurden, unter den gleichen Auslagerungsbedingungen untersucht und mit der Charge 2 in Abbildung 4-25 verglichen.

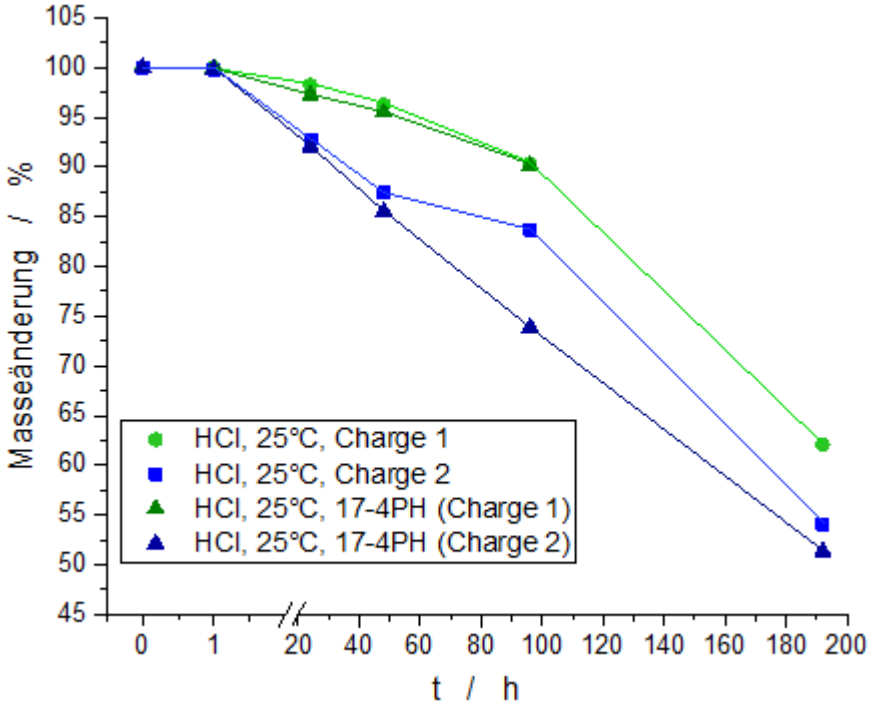

Abbildung 4-25: Vergleich der Masseänderung von Charge 1 und 2 sowie deren 17-4PH Referenzfolien nach 192h in 1M HCl bei 25°C

Für die Referenz- und Verbundprobe der Charge 1 ergibt sich ein ähnliches Bild wie für Charge 2. Die punktuellen Messungen liegen dicht beieinander; die Verbundprobe hat den geringeren Masseverlust. Die Differenz zwischen den gemessenen Werten der Stahlreferenz und des Verbundes beträgt im Gegensatz zu Charge 2 nur maximal 1%. Der geringere Korrosionsangriff auf den Stahl wirkt sich dahingehend auch auf die absolute Masse des Verbundes aus. Ebenfalls ist der nicht ideale lineare Verlauf der Proben der Charge 1 auffällig, der durch eine niedrigere Abtragsrate bis zur Auslagerungsdauer von 92h gekennzeichnet ist. Da diese Abweichung sowohl für den Verbund als auch für die Stahlreferenz auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass auch für Charge 1 keine Beeinflussung der Eigenschaften der Werkstoffkomponenten durch die Verbundbildung hervorgerufen wird. Die unterschiedlichen Korrosionsraten und Gesamtmasseverluste nach der Auslagerung sind auf die Herstellungsparameter, die Suspensionszusammensetzung und die Wärmebehandlung, zurückzuführen.

4.2.2.2 DMEM und Schweißsimulanz

Beim Vergleich der Chargen unter anwendungsspezifischen Bedingungen in DMEM und Schweißsimulanz (Abbildung 4-26) können ebenfalls höhere Masseverluste der Charge 2 nach Abschluss der Auslagerung festgestellt werden.

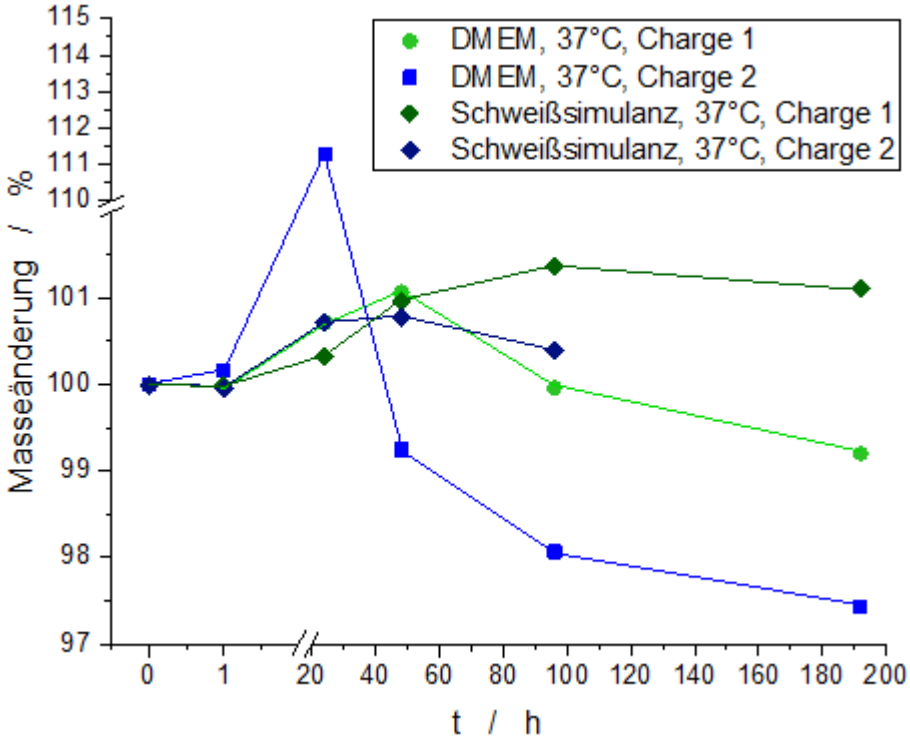

Abbildung 4-26: Vergleich der Masseänderung von Charge 1 und 2 in DMEM und Schweißsimulanz bei jeweils 37°C und 192h

Für beide Chargen lassen sich Tendenzen in den Messwerten ablesen – zum einen kommt es nach einer frühen Massezunahme zu einer langsamen Masseabnahme und zum anderen führt die Auslagerung in DMEM zu einem größeren Korrosionsabtrag als in der Schweißsimulanz. Bei Charge 2 ist außerdem der Messwert mit einer Zunahme der Masse von über 12% nach 24h auffällig. Dieser kann aufgrund von Ablagerung, die durch unzureichende Reinigung der entnommenen Proben verursacht wird, entstehen. Um dies zu klären, ist eine mikroskopische Analyse der Probenoberfläche notwendig, die in Kapitel 4.2.4 aufgegriffen wird. Ebenfalls ist die anfängliche Massezunahme, die für alle Verbundproben auftritt, zu klären. Eine Passivierung wie es bei der Schweißsimulanz der Fall ist, ist nicht üblich, weshalb in diesem Fall ebenfalls die Ablagerung der Mineralien, Proteine oder anderer Bestandteile des Mediums nahe liegen.

4.2.2.3 Schwefelsäure

Ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche Korrosionsverhalten der ausgewählten Chargen ist in Abbildung 4-27 dargestellt. Da alle Verbundproben bei 90°C in Schwefelsäure bis zur finalen Auslagerungsdauer den korrosiven Bedingungen standhalten, kann eine vergleichende Betrachtung der Messwerte für verstärkte korrosive Umgebungsbedingungen durch deutlich erhöhte Temperatur unter diesen Bedingungen stattfinden.

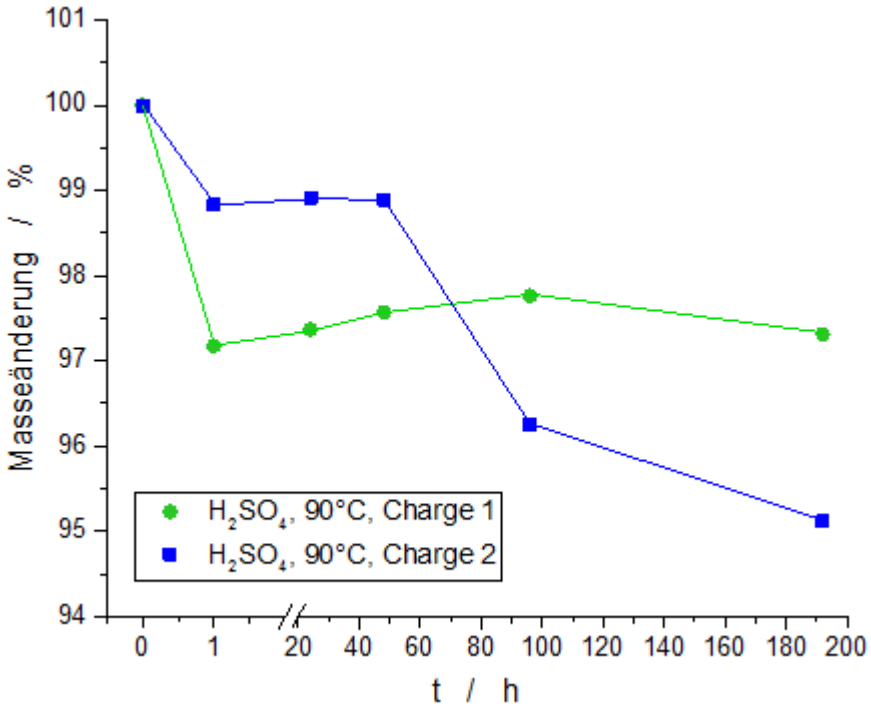

Abbildung 4-27: Masseverlust der Charge 1 und 2 nach Auslagerung in 1M H_2SO_4 bei 90°C für 192h

Während Charge 1 zu Beginn der Auslagerung einen vergleichsweise hohen Masseverlust von knapp 3% aufweist, verliert die Verbundprobe der Charge 2 lediglich knapp 1% ihrer Masse. Im Verlauf der Auslagerung ändern sich die Korrosionsraten, es kommt zu einer Massezunahme in beiden Verbunden und nach der Auslagerung liegt für Charge 1 ein Masseverlust von 2,7%, für Charge 2 von knapp 5% vor. Nach dem starken Korrosionsabtrag nach einer Stunde Auslagerung kommt es bei beiden Verbunden zur Massezunahme bis zur Entnahme nach 48 bzw. 96h. In beiden Fällen liegt eine werkstoffbedingte Passivierung aufgrund der Bildung von Eisen (II)-sulfat vor. Die Verschiebung des Abschlusses der Passivierung ist wiederum herstellungsbedingt, wie auch der charakteristische Verlauf der Messpunkte beider Chargen. Auf die beeinflussenden Prozessparameter und die Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten des Verbundes wird in Kapitel 4.2.4 näher eingegangen.

Bei 25°C in Schwefelsäure zeigt sich ein ähnliches Bild für beide Chargen (Anlage 1). Es kommt zur Abtragung des Stahles durch Korrosion, anschließend zur Passivierung bevor die Korrosion durch langsameren Masseverlust voranschreitet. Als weiterer Korrosionsparameter wird eine mittlere Auslagerungstemperatur von 50°C eingeführt. Im ersten Abschnitt von Abbildung 4-28 ist die Auslagerung bis 96h von insgesamt 20 Verbundproben der Charge 1 dargestellt. Danach werden die Proben geteilt und jeweils in dem bisher verwendeten Medium (1. Medium) bzw. in einem Medium (2. Medium) gleicher Zusammensetzung, welches frisch eingesetzt wird, weiter bis zu 288h ausgelagert.

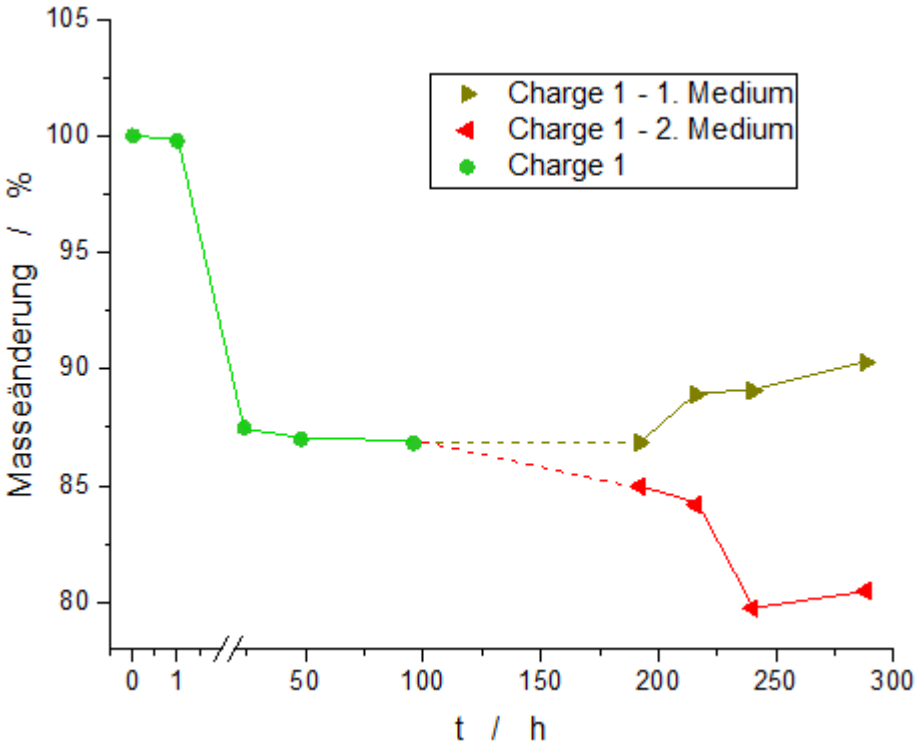

Abbildung 4-28: Einfluss der Sättigung des Mediums auf die Korrosionsrate in 1M H_2SO_4 bei 50°C

Schon in der ersten Auslagerungsphase wird ein Unterschied zwischen dem Korrosionsverhalten der Verbundproben von Charge 1 bei 90°C bzw. 50°C deutlich (vgl. Abbildung 4-27). Der anfängliche Korrosionsschub verzögert sich und ist erst nach 24h mit 12,5% Masseverlust erkennbar. Darauffolgend ist bis zum Medienwechsel eine Stagnation der Korrosionsrate zu verzeichnen; es kann keine eindeutige Passivierung nachgewiesen werden. Nachdem die Probenmenge geteilt wird, ergibt sich unter Verwendung des bisherigen Mediums eine stetig ansteigende Verbundmasse, die auf die verspätet einsetzende Ausbildung der Passivschicht hindeutet. Die Anreicherung der Sulfat-Ionen im 1. Medium führt zum Passivieren des Stahls mit einer $FeSO_4$-Schicht. Dahingegen zeigen die Verbundproben, die mit der frischen Schwefelsäure in Kontakt kommen, eine fortschreitende Korrosion, ohne Passivschichtbildung. Die Erneuerung des Mediums führt zu einem stärkeren Korrosionsabtrag. Der Wechsel in die frische Schwefelsäure ist mit der Entnahme und Reinigung der Proben in destillierten Wasser verbunden. Die bis dahin aufgebaute monomolekulare Eisenhydroxidschicht wird entfernt und kann im 2. Medium, welches nicht mit Sulfat-Ionen übersättigt ist, wiederum $Fe(OH)_2$ bilden und somit Masse abtragen. Eine tiefergehende Analyse der Passivierung und der Oxidationsreaktionen während der korrosiven Belastung des Verbundes und besonders der Stahlschicht erfolgt mittels elektrochemischer Messreihen.

4.2.3 Elektrochemische Korrosion

Für alle Messungen der elektrochemischen Korrosion wird 0,1M H_2SO_4 als Elektrolyt verwendet. Die Versuche finden bei Raumtemperatur statt. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden die Ruhepotentiale und die Zyklovoltammogramme von den Verbunden und reinen Stahlfolien der Charge 1 und 2 sowie der schmelzmetallurgisch hergestellten 17-4PH Referenzprobe herangezogen.

4.2.3.1 Ruhepotentiale

Die aufgenommenen Ruhepotentiale sind in Abbildung 4-29 dargestellt. Das Potential der Proben wird über mehrere Stunden aufgenommen. Aufgrund der Verwendung einer instabileren Aufsatzmesszelle entstehen bei einigen Messungen Schwankungen innerhalb der Kurven. Die Messzelle dient der gezielten Aufnahme der gemessenen Werte auf der Stahlseite, ohne einen direkten Einfluss der Keramikschicht in den Verbunden hervorrufen zu können. Diese kann sich nur indirekt durch Änderungen der Stahlzusammensetzung aufgrund der Bildung von Grenzflächenphasen auswirken.

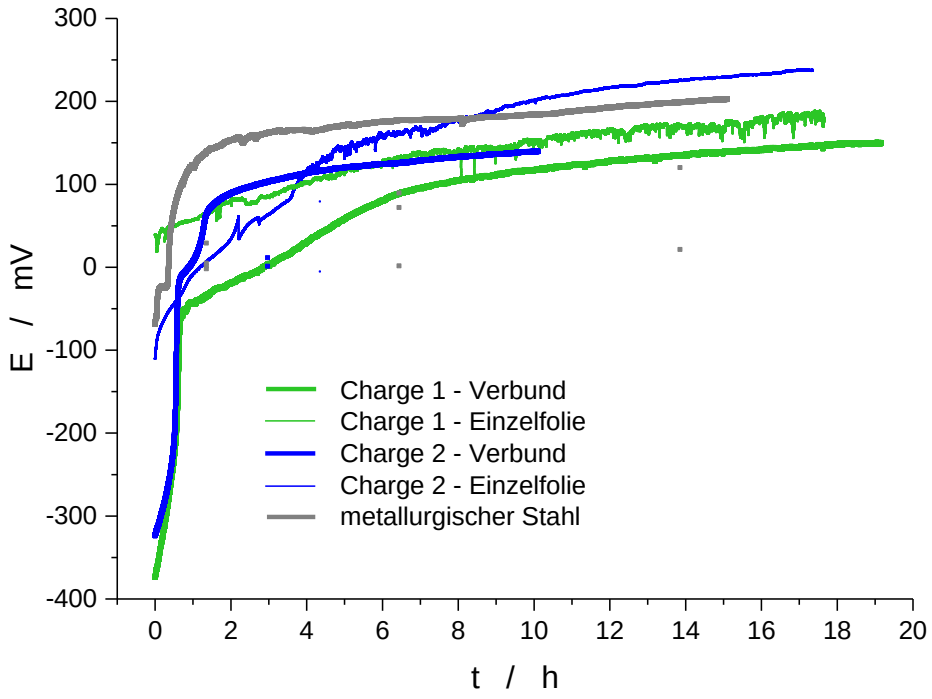

Abbildung 4-29: Ruhepotentiale der Verbunde und Einzelfolien der Charge 1 und 2 sowie eines schmelzmetallurgischen 17-4PH

Es ist zu vermerken, dass sich die Ruhepotentiale aller Proben auf dem gleichen Niveau bewegen; alle aufgenommenen Potentiale liegen zwischen 140-240 mV. Das höchste Potential mit ca. 180 mV wird dabei bei dem metallugischen Stahl gemessen; nur die einzelne Stahlfolie der Charge 2 schneidet nach mehr als 8h diese Kurve und steigt zum Ende der Messung weiter an. Die Einzelfolien beider Chargen zeigen tendentiell größere Schwankungen im Kurvenverlauf als die restlichen Proben. Schon nach etwa einer Stunde hat

sich das Ruhepotential des metallurgischen Stahles eingestellt, während die Verbund- und Einzelfolien dieses erst später erreichen oder einen stetigen Anstieg bis zum Ende der Messung aufweisen. Diese Unregelmäßigkeiten deuten auf eine Veränderung des Stahles hinsichtlich seines Gefüges, der Phasenzusammensetzung oder auch auf heterogene Körner und Korngrenzen hin und können für eine stärkere Korrosionsneigung der foliengegossenen Proben im Gegensatz zur metallurgischen 17-4PH Probe stehen. Betreffend der Korrosionsreaktionen kann aus den Messungen der Ruhepotentiale keine konkrete Veränderung in den Proben abgelesen werden.

Um eine Zufallsmessung ausschließen zu können, sind weitere Ruhepoteniale an mehreren Stellen der untersuchten Proben aufgenommen worden. An vier Messpunkten sind die in Abbildung 4-30 dargestellten Kurven für weiterführende Analysen entstanden.

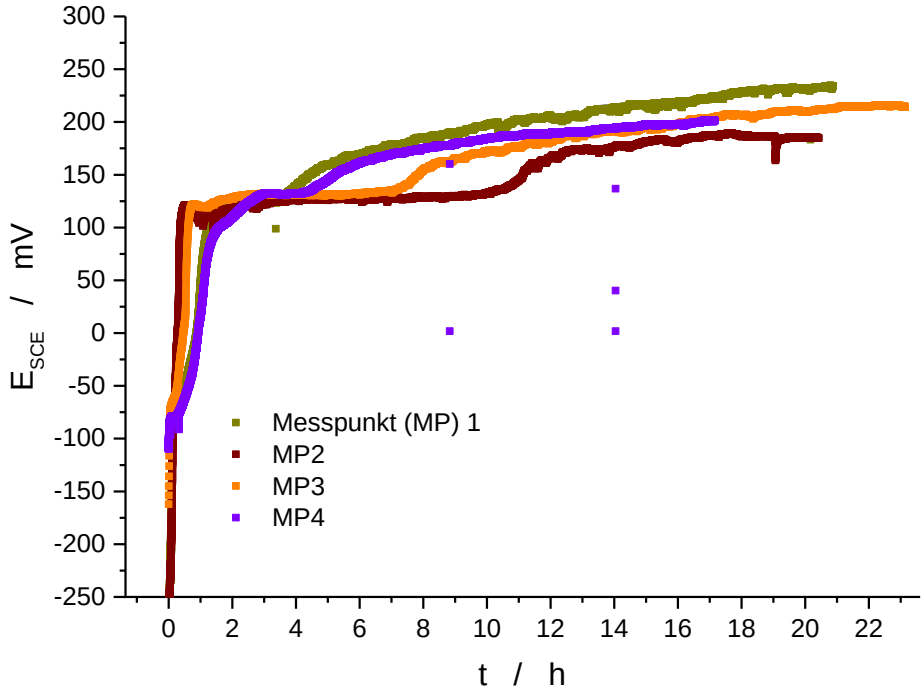

Abbildung 4-30: Verbundprobe der Charge 2 mit den Ruhepotentialen von vier Messpunkten

Die Potentiale der Messpunkte liegen dicht beieinander bei 125 mV, bevor nach unterschiedlich langer Messung ein erneuter Anstieg der Potentiale auf 174-415 mV zu verzeichnen ist. Diese Erscheinung deutet wiederum auf werkstoffliche Veränderungen im Stahl hin und kann auf verringerte Korrosionsstabilität hinweisen.
Um die aufgestellten Annahmen zu unterlegen findet fortführend die Auswertung der Zylovoltamogramme statt, die flächenbezogen die stattfindenden Korrosionsreaktionen des Stahlen abbilden.

4.2.3.2 Zyklovoltammogramme

Für die Zyklovoltammogramme werden ebenfalls die bereits betrachteten Proben gegenübergestellt. In Abbildung 4-31 sind die Hysteresekurven für die Verbunde und Stahl-Einzelfolien der Chargen 1 und 2 sowie die des metallurgischen Stahles gezeigt. Der flächenabhängige

Wert der Stromdichte hängt stark von der Porosität und Rauheit der Oberfläche ab. In diesem Zusammenhang bildet auch die kleine, durch die Aufsatzmesszelle begrenzte, Fläche einen hohen Einflussfaktor auf die Ausbildung der Hysteresekurve.

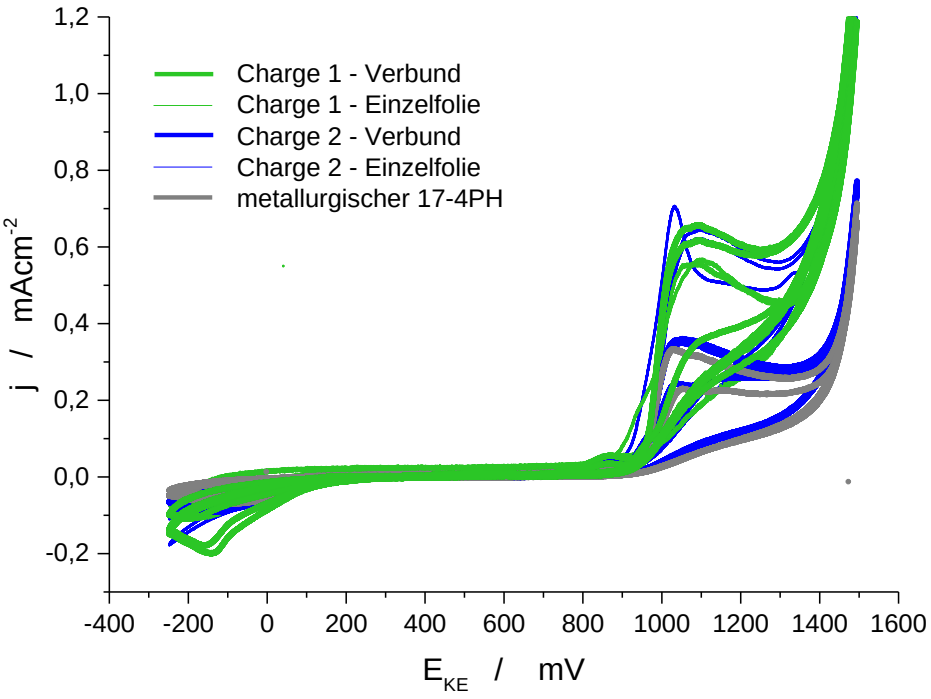

Abbildung 4-31: Zyklovoltammogramme der Verbunde und Einzelfolien der Charge 1 und 2 sowie eines schmelzmetallurgischen 17-4PH

Der erste Oxidationspeak, der in dem Bereich zwischen 0-900 mV erscheinen müsste und die Eisenoxidation verdeutlicht, ist bei allen Proben und in allen aufgezeichneten Zyklen nicht zu sehen. Es findet keine Korrosion statt. Das erste Maximum der Kurven zeigt die Chromat-Bildung ($CrO4^{2-}$), bei der Cr_2O_3 bzw. CrOOH zu Chromat-Ionen (Cr^{III} zu Cr^{V}) umgewandelt werden, welche bei den Chrom-Nickel-Stählen ab ca. 900 mV üblich ist. Der anschließende Abfall ist eine 2. Passivität des Stahles, die geringer ist, als die erste Chromoxidbildung. Die unterschiedlichen Maxima, die sich im Bereich von 0,2-0,6 $mAcm^{-2}$ befinden, können mit unterschiedlichen Ansätzen erklärt werden und stellen keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben dar. Sie weisen darauf hin, dass im gleichen Zeitraum unterschiedliche Ladungsmengen umgesetzt werden. Diese Ladungsmengen werden anhand der Integrale der Kurven veranschaulicht. Innerhalb der untersuchten stahlseitigen Proben kann sich die Stromdichte um das 2-3fache unterscheiden. Der niedrigste Wert ist für den metallurgischen Stahl zu verzeichnen. Bei dieser Chromatbildung kommt es ebenfalls zur Umsetzung von Fe und auch Cu oder Ni können in Lösung gehen. Die höheren Ladungsmengenanteile der Folien lassen sich somit wieder auf ein inhomogeneres Gefüge, als es im metallurgischen Stahl vorhanden ist, zurückführen und weisen auf Ausscheidungen oder ungleichmäßige Legierungselementverteilung in den Körnern bzw. entlang der Korngrenzen hin. Eine weitere Ursache sind die bereits erwähnten Oberflächeneigenschaften, die aufgrund von Rauheit, Poren und Rissen deutlich die Stromdichte beeinflussen. Diese sind aufgrund des Herstellungsverfahrens bei den Folien ausgeprägter, da im Gegensatz zur metallurgischen Stahlprobe keine Nachbehandlung der Oberfläche stattfand.

Anhand des Messpunktes 1 der Verbundprobe aus Charge 2 sind in Abbildung 4-32 drei Zyklen des Zyklovoltammogrammes dargestellt. Die Messung fand nach sechsmonatiger Lagerung der selben, bereits untersuchten Probe (vgl. Abbildung 4-31) bei Raumtemperatur in Luft statt. Weiterhin ist der Messpunkt 1 mittels eines Lichtbildes nach Aufnahme der Zyklen zu sehen. Diese zeigt die rostrote Färbung nach der lokalen Korrosion der Probe durch die elektrochemische Abtragung mittels einer Aufsatzmesszelle.

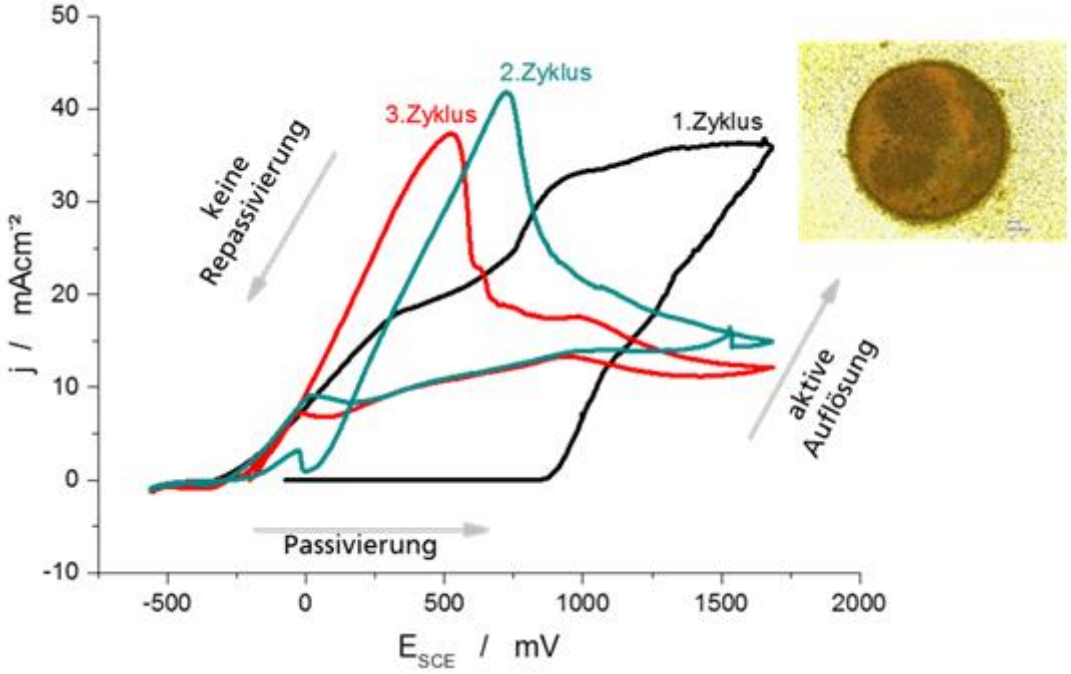

Abbildung 4-32: Zyklovoltammogramm der Verbundprobe der Charge 2 an Messpunkt 1

Nach der Passivierung im ersten Zyklus kommt es zur aktiven Auflösung des Stahles und anschließend findet keine Repassivierung statt. Die Zyklen 2 und 3 zeigen keine Passivierung und zeichnen sich durch die immer wiederkehrende aktive Auflösung des Materials aus. Es findet eine elektrochemisch induzierte Abtragung des Stahles statt. Die Verbundprobe der Charge 2 verliert nach Auslagerung in Raumklima nach einer gewissen Zeit, die nicht exakt bestimmt werden kann, ihre korrosionsstabilen Eigenschaften. Diese Erscheinung ist nur für die Charge 2 nachweisbar und kann bei den Proben der Charge 1 und des metallurgischen Stahles nicht nachvollzogen werden. Sie zeigen auch nach gleicher Auslagerungsdauer im Raumklima keine Veränderungen zu den ersten Messungen.

4.2.4 Gefüge nach den Auslagerungsversuchen

Für die Gefügeuntersuchungen nach den Auslagerungsversuchen dienen die in 4.1.1 und 4.1.2 beleuchteten Ergebnisse der Stahl-YSZ-Verbunde nach der Sinterung. Die Referenzaufnahmen werden mit den Gefügebildern der Verbundproben nach Auslagerung in den in 3.4.1-3.4.3 beschriebenen korrosiven Medien verglichen. Dazu werden ausgewählte Parameter betrachtet, unter denen Korrosionseffekte aufgetreten sind und die dadurch eine Vergleichbarkeit innerhalb der beiden Chargen 1 und 2 sowie zu den Referenzproben zulassen. Als Referenzen dienen außerdem gesinterte Einzelfolien aus 17-4PH oder YSZ, die in ihren Eigenschaften den reinen Werkstoff kombiniert mit der Formgebungsmethode des Foliengießens veranschaulichen.

4.2.4.1 Querschliffuntersuchungen

In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft Querschliffe nach verschiedenen Korrosionstests dargestellt. Es werden 17-4PH-YSZ-Verbunde sowie die Einzelfolien des metallischen und keramischen Materials aus Charge 1 und 2 betrachtet.
Da es nach der Auslagerung bei 90°C in Salzsäure zur kompletten Auflösung der Metall- und Verbundproben der Charge 2 kam, können nur die Auswirkungen der 192h dauernden Korrosionsbelastung in **Schwefelsäure** für den Vergleich der Chargen herangezogen werden. Die FESEM-Bilder im elementspezifischen BSE-Kontrast in Abbildung 4-33 zeigen vergleichend zu den in 4.1.2-4.1.3 diskutierten Referenz-Verbundproben der Chargen 1 und 2 keine Veränderungen in der Gefügezusammensetzung.

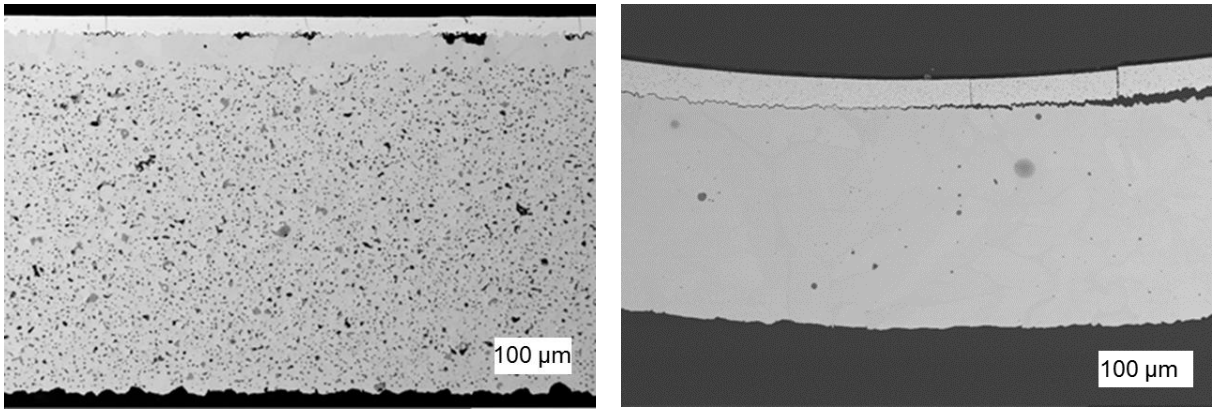

Abbildung 4-33: Verbundproben der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach der Korrosionsauslagerung in H_2SO_4 (192h, 90°C)

In diesen Überblicksaufnahmen ist allerdings erkennbar, dass die Korrosion besonders in Grenzflächennähe und in der metallischen Schicht fortschreitet. Während vor allem bei Charge 1 die Verbundproben einen dichten Randbereich der Stahlschicht aufweisen (vgl. Abbildung 4-4), ist dieser nach der Auslagerung in Schwefelsäure aufgrund des korrosiven Abtrags der Stahlseite nicht mehr vorhanden. Ebenfalls ist eine verstärkte Ausflösung des Stahles im grenzflächennahen Bereich zu sehen. Diese findet vorrangig an den Stellen statt, an denen Risse in der YSZ-Schicht entstanden sind. Es kann anhand dieser Aufnahmen nicht mehr eindeutig festegestellt werden, ob die Risse während der Sinterung oder des Korrosionstests entstanden sind. Aufgrund der Referenzaufnahmen, die vereinzelt Risse zeigten, kann davon ausgegangen werden, dass eine Vielzahl der entstandenen Risse durch die Korrosionsbelastung in die keramische Schicht eingebracht wurden. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei Charge 2, wo zusätzlich zu der schon nach der Sinterung vorhandenen Delamination der beiden Schichten, es im rechten Bereich der Verbundprobe zur Rissbildung in der keramischen Schicht und zur vollständigen Ablösung der keramischen Schicht kommt. Auch wirkt die gegenüberliegende Stahloberfläche viel schroffer und die Stahlschicht merklich dünner als die entsprechende Referenz-Verbundprobe aus Abbildung 4-4.
Ein Korrosionsangriff ist folglich bei beiden Chargen unter diesen Auslagerungsbedingungen erkennbar. Es kann auch die Annahme der Rissbildung während der Korrosionsauslagerung bestätigt werden, wenn die Verbundprobe der Charge 1 in Abbildung 4-34 bei lediglich 25°C in Schwefelsäure und bei gleicher Belastungsdauer betrachtet wird.

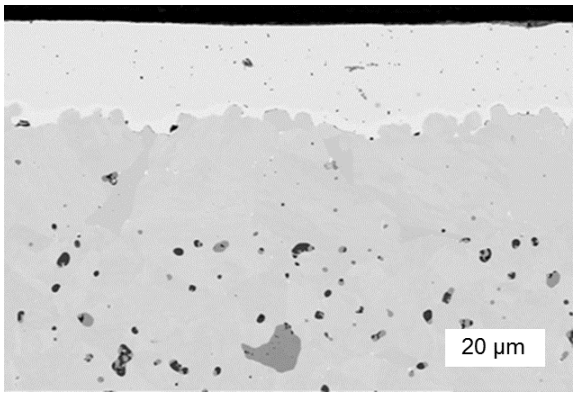

Abbildung 4-34: Verbundprobe der Charge 1 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 25°C)

Die Rissbildung in der keramischen Schicht ist nicht vorhanden und somit kann auch keine Auflösung des Stahles an der Grenzfläche stattfinden. Eine rissfreie YSZ-Schicht wirkt als Korrosionsschutz für die Stahlschicht und behindert jeglichen korrosiven Angriff am 17-4PH. Ausgehend von der in diesem Fall betrachteten Probe, liegt es nahe, die vermehrte Rissbildung auf die erhöhte Temperatur oder einer Kombination der starken Säure und der Temperaturerhöhung zurückzuführen. Es kommt zur Überlagerung von hydrothermaler Korrosion und dem korrosiven Angriff aufgrund der im Medium befindlichen Ionen.

In den Abbildungen 4-35 und 4-36 sind wiederum die Grenzflächen der Chargen 1 und 2 nach der Auslagerung in **DMEM** bzw. **Schweißsimulanz** dargestellt.

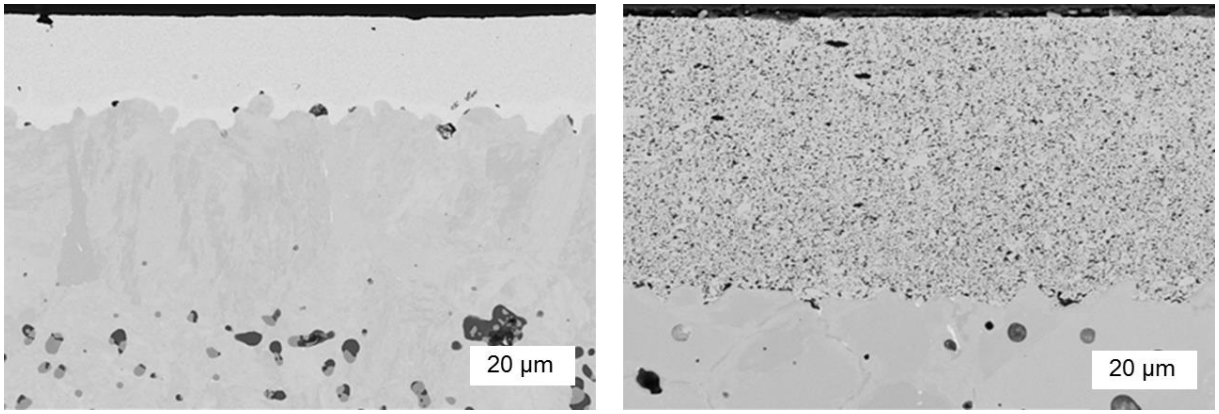

Abbildung 4-35: Verbundproben der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach Auslagerung in DMEM (192h, 37°C)

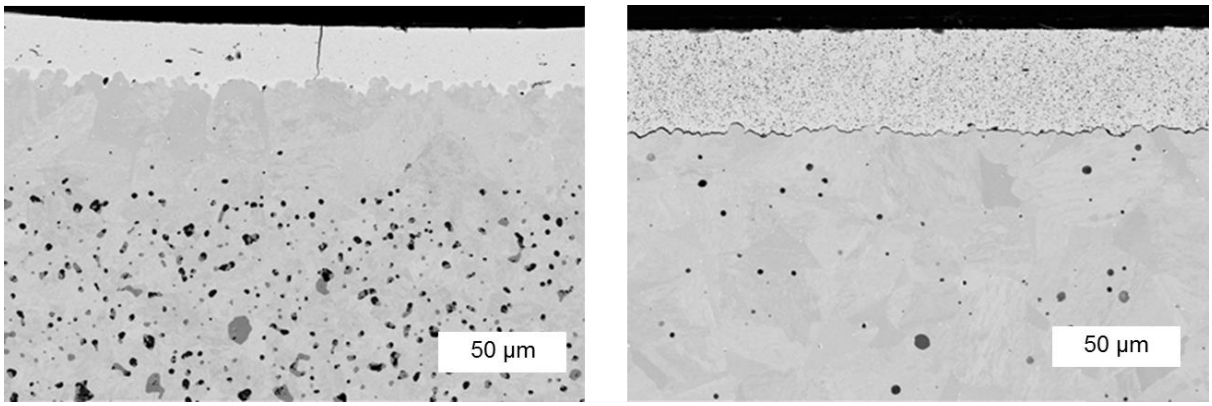

Abbildung 4-36: Verbundproben der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach Auslagerung in Schweißsimulanz (192h, 37°C)

Für die BSE-Aufnahmen liegen in den beiden Abbildungen unterschiedliche Vergrößerungen vor. Da sich in diesen Medien ebenfalls keine Veränderungen in der Gefügezusammensetzung zeigen, können wiederum nur strukturelle Unterschiede festgestellt werden. Während sich nach dem Korrosionstest in DMEM keine Veränderungen gegenüber den Referenzverbunden zeigen, ist nach Auslagerung in Schweißsimulanz bei gleicher Temperatur ein Riss in Charge 1 und eine Delamination der Keramikschicht in Charge 2 zu sehen. Da kein Stahlabtrag in der Nähe der Grenzfläche zu verzeichnen ist, kann in diesen Fällen davon ausgegangen werden, dass die beiden beobachteten Effekte bereits während der Sinterung entstanden sind.
Der Abtrag in Grenzflächennähe erfolgt somit durch korrosionsinduzierte Risse in der keramischen Schicht, deren Entstehung vordergründig durch erhöhte Temperatur hervorgerufen wird. Als sekundärer Faktor nehmen aggressive, im Medium befindliche Ionen, wie Cl^- oder SO_4^{2-}, Einfluss auf den Korrosionsangriff des Stahles an der Grenzfläche.

Weitere Querschnittsanalysen sind in den Abbildungen 4-37 bis 4-38 aufgezeigt. Dabei werden Verbund- und Stahlfolien der Charge 1 nach der Korrosion in **Salzsprühnebel** oder **Wasserdampf** verglichen. Weiterhin wird eine keramische Einzelfolie nach der hydrothermalen Belastung in Wasserdampf betrachtet.

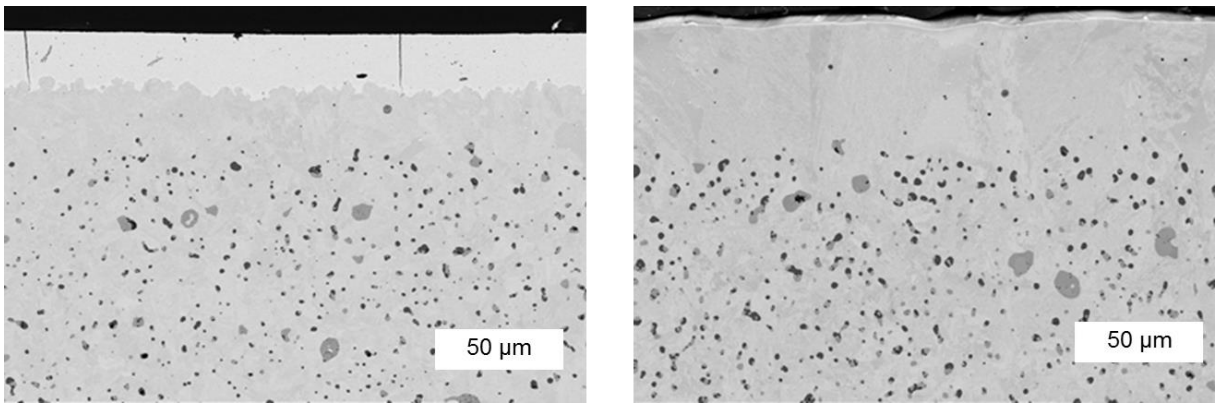

Abbildung 4-37: Verbundprobe (links) und Stahlfolie (rechts) der Charge 1 nach Auslagerung in Salzsprühnebel (24h, 35°C)

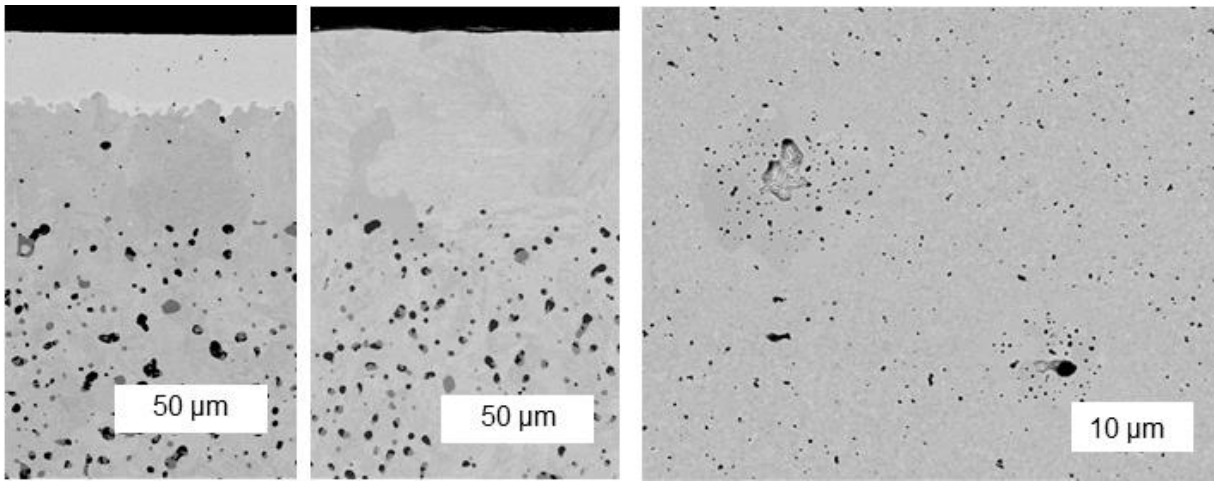

Abbildung 4-38: Verbundprobe (links), Stahl- (Mitte) und YSZ-Einzelfolie (rechts) der Charge 1 nach Auslagerung in Wasserdampf (24h, 134°C)

Bei beiden Korrosionstest lassen sich keine strukturellen Veränderungen oder Änderungen im Gefüge feststellen. Die Risse in der Keramikschicht nach der Auslagerung im Salzsprühnebel sind bereits während der Sinterung entstanden und haben keine Auswirkungen auf den korrosiven Angriff des darunterliegenden Stahles. Auch gibt es in beiden Medien keinen Abtrag der reinen Stahlfolien, was an dem noch vorhandenen ausscheidungsfreien Randbereich und der glatten Oberfläche deutlich wird. Lediglich die keramische Einzelfolie weist Veränderungen nach der Korrosionsbelastung in Wasserdampf auf. Befinden sich größere Poren im keramischen Gefüge, so sind Kornvergröberungen um diese herum zu erkennen. Diese Volumenzunahme der Körner ist auf die hydrothermale Empfindlichkeit von tetragonal teilstabilisierten YSZ und die damit verbundene Umwandlung in monoklines ZrO_2 zurückzuführen. Das Phänomen ist allerdings nur bei den Einzelfolien zu sehen, welche grundlegend mehr Porosität als die YSZ-Schicht im Verbund aufweisen (vgl. Abbildung 4-3). Eine fortführende Beurteilung zur hydrothermal bedingten Umwandlung des Zirkonoxides findet bei der Auswertung der Phasenanalyse in 4.2.4.3 statt.

4.2.4.2 Oberflächenuntersuchungen

Anhand der Oberflächen der Verbund- und Einzelfolien der 17-4PH-YSZ-Verbunde lassen sich deutlichere Unterschiede und Gefügeveränderungen beobachten. Nach der Auslagerung in **Schwefelsäure** bei 90°C und über 192h zeigen sich in Abbildung 4-39 zwei unterschiedliche Phasen auf der Stahlseite des Verbundes. Diese sind ebenso in Abbildung 4-40 bei Charge 2 zu erkennen; sie bilden sich allerdings unterschiedlich aus.

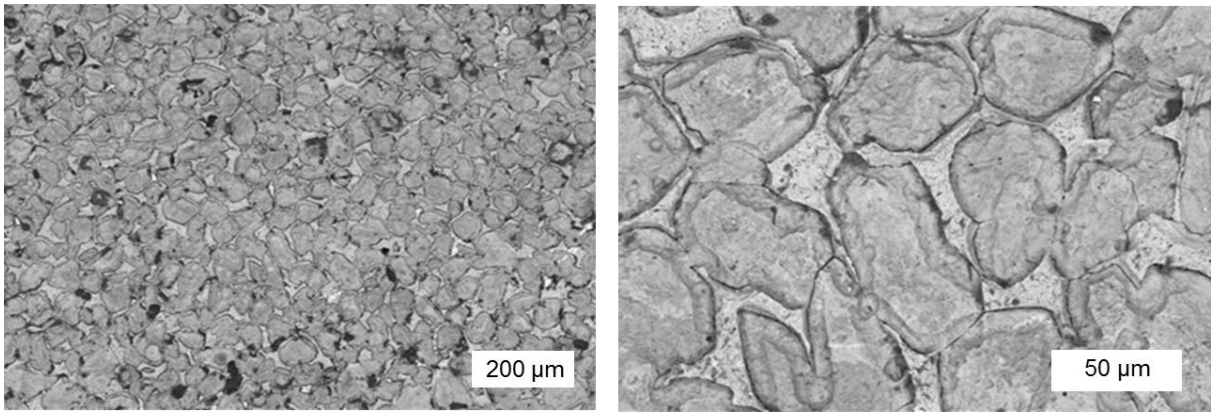

Abbildung 4-39: Verbundproben der Charge 1 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 90°C)

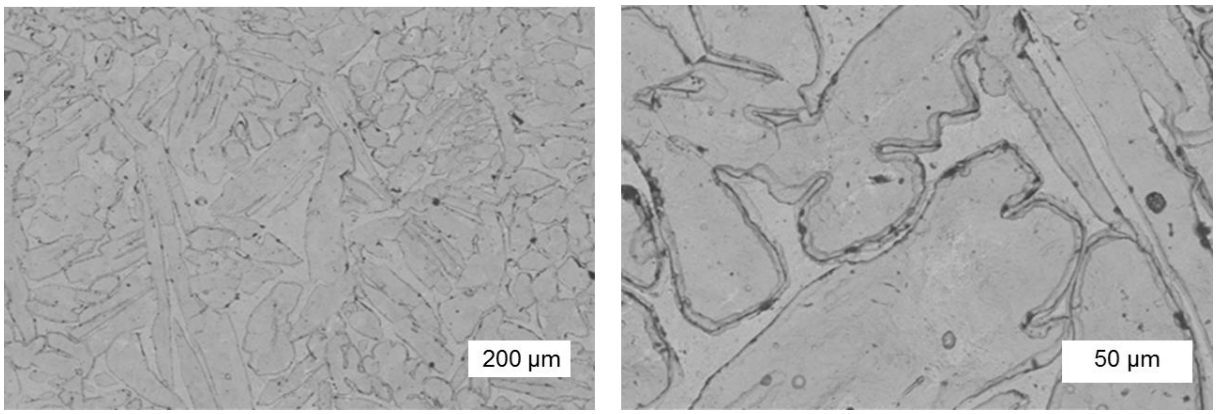

Abbildung 4-40: Verbundproben der Charge 2 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 90°C)

Während bei Charge 1 die hellere Phase, welche sich zwischen den dunkleren, unebenen Körnern befindet, erhebt, treten bei Charge 2 die größeren Körner hervor. Die Kornform unterscheidet sich stark; Charge 1 besitzt gleichmäßige Körner mit einem Durchmesser von ca. 50µm. Bei Charge 2 sind zum einen weniger Verunreinigungen erkennbar und die Körner verbinden sich zu größeren, länglichen Formen und scheinen alle mehr oder weniger miteinander verbunden zu sein. Die höhere Vergrößerung (jeweils rechts) zeigt eine Auswaschung der Körner beider Chargen in Korngrenzennähe. Durch diesen Mechanismus ist die Korrosion vorangeschritten und konnte den Stahl abtragen. In Charge 1 werden die Körner korrosiv aufgelöst und die hellere und porösere Phase wirkt als Bindephase, die dem Korrosionsangriff am längsten standhält und somit die schnell voranschreitende Korrosion in den Körnern verlangsamt. Auch in Charge 2 ist die zwischen den Körnern befindliche Phase poröser. Hier ist aber dennoch ein gleichmäßigerer Abtrag zu verzeichnen. Entlang der Korngrenzen ist eine deutliche Rinnenbildung zu erkennen, was den interkristallinen Korrosionsmechanismus bestätigt. Die Körner werden etwas langsamer abgetragen als die umgebende Phase.

Dahingegen zeigen die in Abbildung 4-41 dargestellten FESEM-Aufnahmen der Charge 1 bei nur 25°C Auslagerungstemperatur ein anderes Bild der metallischen Oberfläche. Es ist die Stahlseite der Verbundprobe der Stahl-Einzelfolie gegenübergestellt.

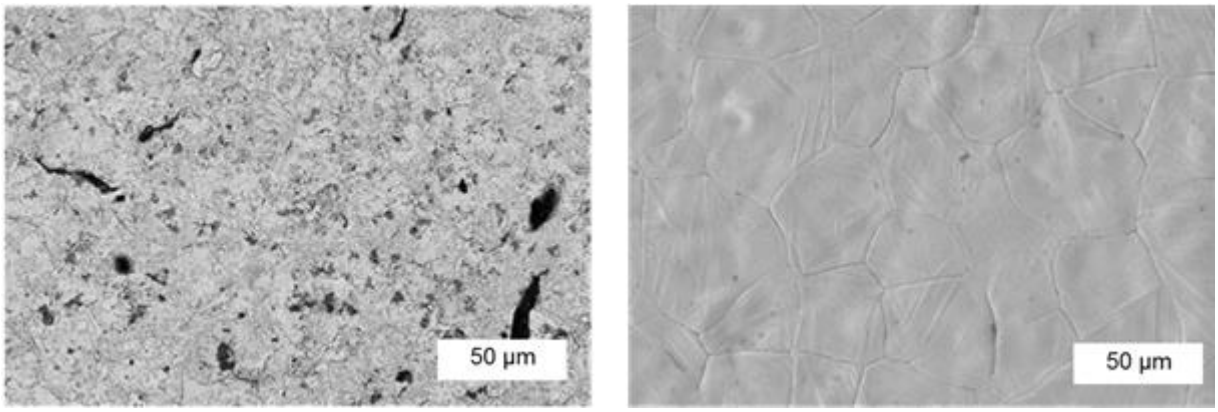

Abbildung 4-41: Stahlseite der Verbundprobe (links) und die dazugehörige Einzelfolie (rechts, SE-Kontrast) der Charge 2 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 25°C)

Auf der Verbundprobe sind wesentlich mehr Verunreinigungen zu sehen, die durch die schroffe, abgetragene Oberfläche haften bleiben. Im Gegensatz zur Verbundprobe nach der Auslagerung bei 90°C (vgl. Abbildung 4-40) ist keine eindeutige Phasentrennung zu erkennen. Bei näherer Betrachtung können zwar porösere und dichtere Bereiche unterschieden werden, diese liegen aber direkt nebeneinander vor und bilden keine breiten Phasenbereiche. Ein Korrosionsangriff ist aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit klar zu erkennen. Die reine Stahlfolie zeigt dahingegen eine ebene und wenig angegriffene Oberfläche, ähnlich wie die in Abbildung 4-12 bereits betrachtete Stahloberfläche direkt nach der Sinterung. Bezüglich dieses Ergebnisses liegt eine Einflussnahme der keramischen Schicht und somit der Ausbildung einer Grenzflächenphase auf die Korrosionseigenschaften des Stahles nahe.

Anhand des beschriebenen **Strauss-Tests** sind in Abbildung 4-42 wiederum die Stahloberflächen der gebogenen metallischen Einzelfolien dargestellt. Der kombinierte Angriff dieses Korrosionstests zeigt unterschiedliche Auswirkungen auf die Stahlproben beider Chargen.

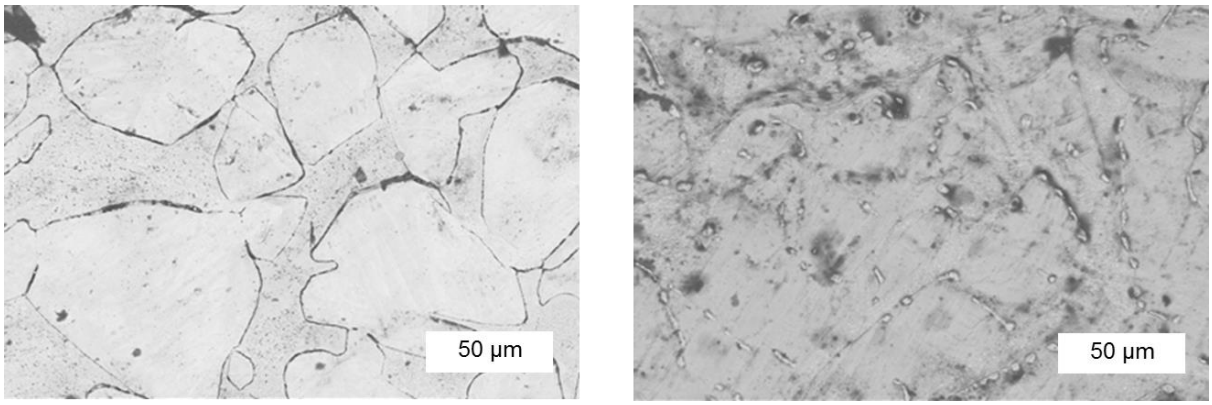

Abbildung 4-42: 17-4PH-Einzelfolie der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach dem Strauss-Test

Die auch hier auftretenden Verunreinigungen können bei den Untersuchungen mittels Elektronenmikroskop nicht vermieden werden, da eine Reinigung der ausgelagerten Proben nach Beendigung der Korrosion zum Auswaschen der Korrosionsprodukte und zur Veränderung des Gefüges führen könnte. Es muss aus diesem Grund eine verminderte Aufnahmequalität durch Ablagerungen in Kauf genommen werden, um die Probe unverändert untersuchen zu können.
Unter den schleierartigen Verunreinigungen von Charge 2 lassen sich punktuelle Ausscheidungen entlang der Korngrenzen erkennen, die deutlich hervorstehen. In Charge 1 zeigen sich wieder die zwei Phasen, dichtere Körner und eine poröse umgebende Phase, die nach dem Strauss-Test allerdings weniger starke Abtragungen aufweisen, als nach der Auslagerung in Schwefelsäure bei 90°C. Es tritt keine der Phasen hervor, jedoch sind entlang der Körner dunkle Korngerenzen zu sehen, die durch Rinnenbildung oder anschließende Auffüllung mit ausgeschiedenen Phasen sichtbar werden.

Neben den metallischen sind beim Vergleich der Charge 1 und 2 in **DMEM** auch die keramischen Seiten der Verbundproben dargestellt. Diese zeichnen sich in Abbildung 4-43 (rechts) dadurch aus, dass sie weder Gefügeveränderungen noch Kornwachstum oder Phasenbildung aufweisen. Das YSZ-Gefüge ist, wie bereits in den Querschliffbildern zu erkennen war, poröser als die Keramikseite der Charge 1 und weist aufgrund der rauen Oberfläche auch viele Verunreinigungen auf. Die keramischen Schichten zeigen keinen Korrosionsangriff.

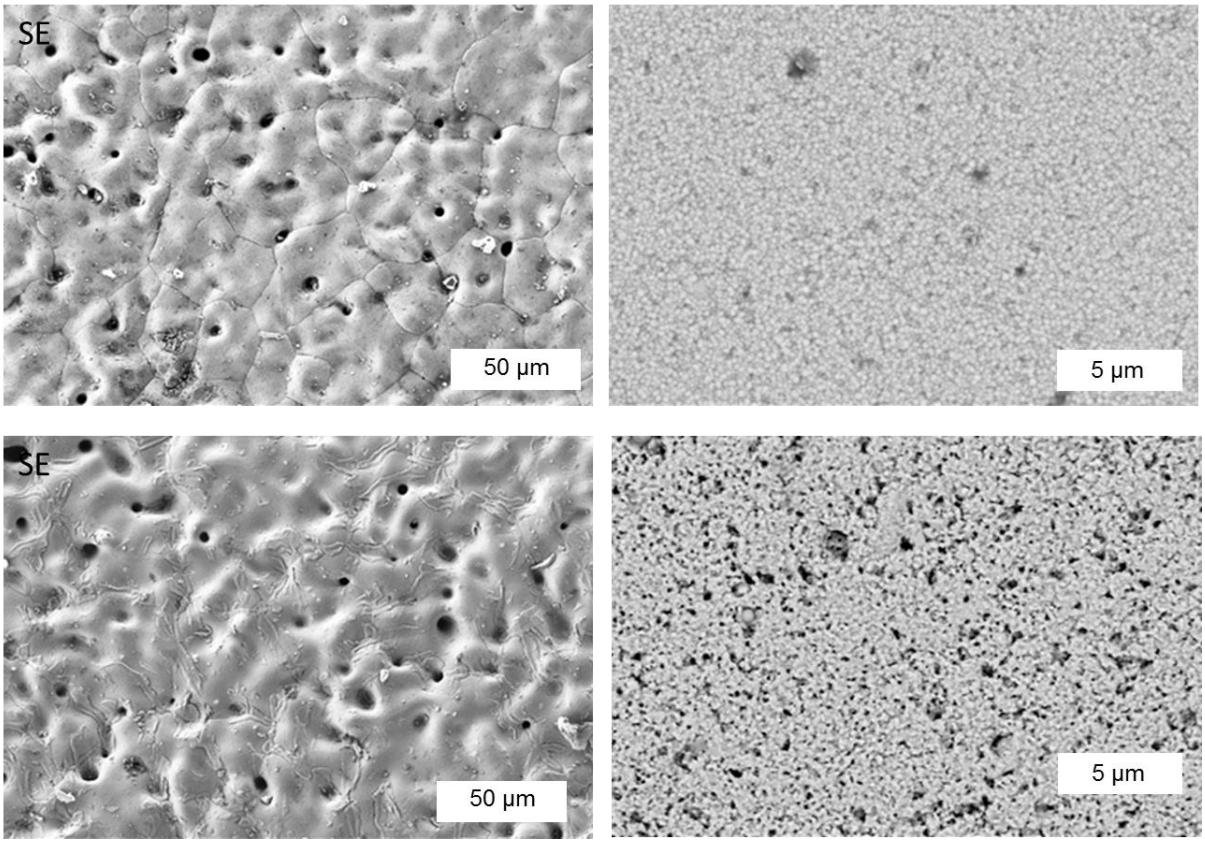

Abbildung 4-43: Stahl- (links) und Keramikoberfläche (rechts) der Verbundfolien der Charge 1 (oben) und 2 (unten) nach Auslagerung in DMEM (192h, 37°C)

Das im SE-Kontrast dargestellte Stahlgefüge beider Chargen ist durch eine inter- und transkristalline Lochkorrosion gekennzeichnet. Daneben findet kein flächiger Abtrag an der Stahloberfläche statt. Die zusammenhängenden Oberflächenbereiche weisen dieselbe Struktur wie die in Abbildung 4-12 gezeigten Referenz-Stahlfolien auf.

Bei den Einzelfolien in Abbildung 4-44 erscheinen die keramischen Oberflächen stärker verunreinigt und aufgrund der rauen Oberfläche auch korrosiv angegriffen. Die Stahlreferenzen weisen keine Lochkorrosion auf, was auch in diesem Fall auf einen Einfluss der keramischen Schicht auf das Korrosionsverhalten des Stahles hinweist.

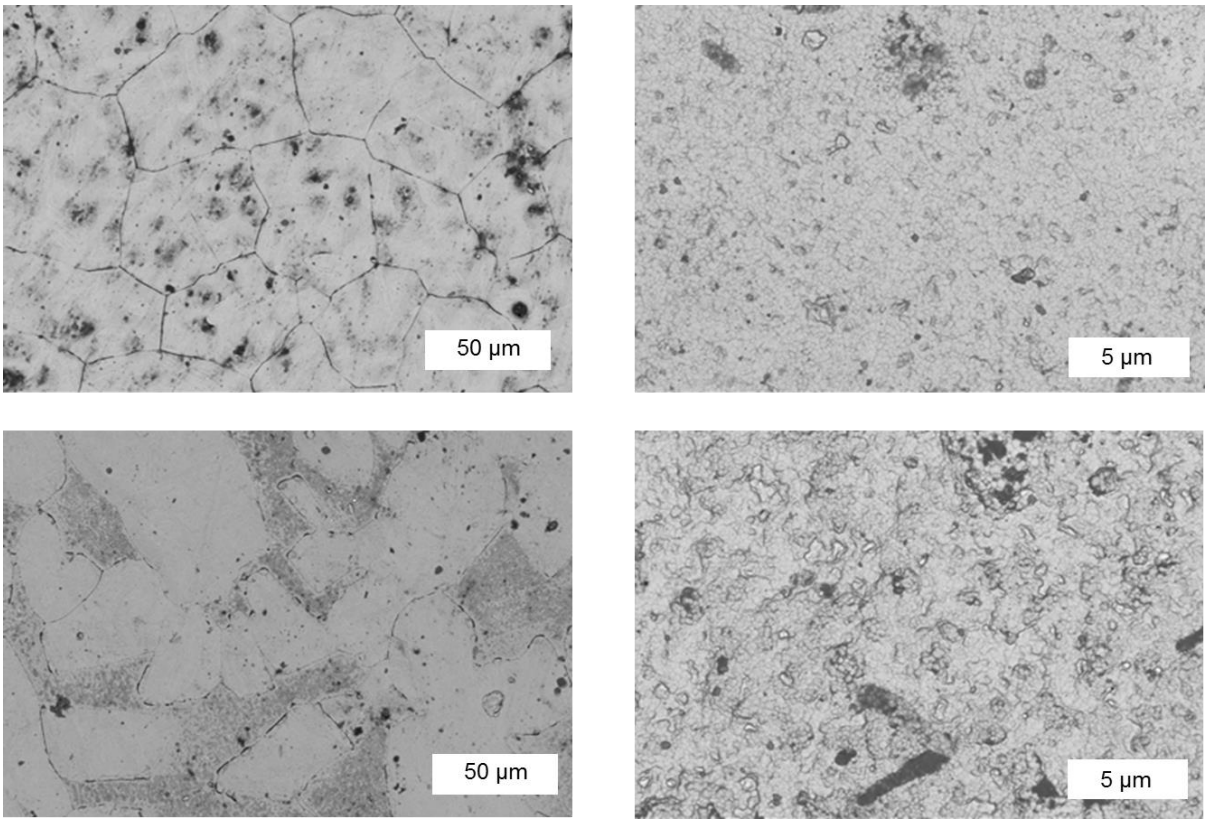

Abbildung 4-44: Charge 1 (oben) und 2 (unten) der metallischen (links) und keramischen (rechts) Einzelfolien nach Auslagerung in DMEM (192h, 37°C)

Charge 1 zeigt viele Verunreinigungen und Rinnenbildung entlang der Korngrenzen. Ebenso ist diese bei Charge 2 zu erkennen. Weiterhin ist hierbei auch noch eine Aufteilung in zwei Phasen erkennbar.

Neben den Verunreinigungen, die in Abbildung 4-45 nach der Auslagerung in **Schweißsimulanz** zu sehen sind, kann bei Charge 2 die Ausscheidung einer hellen Phase beobachtet werden.

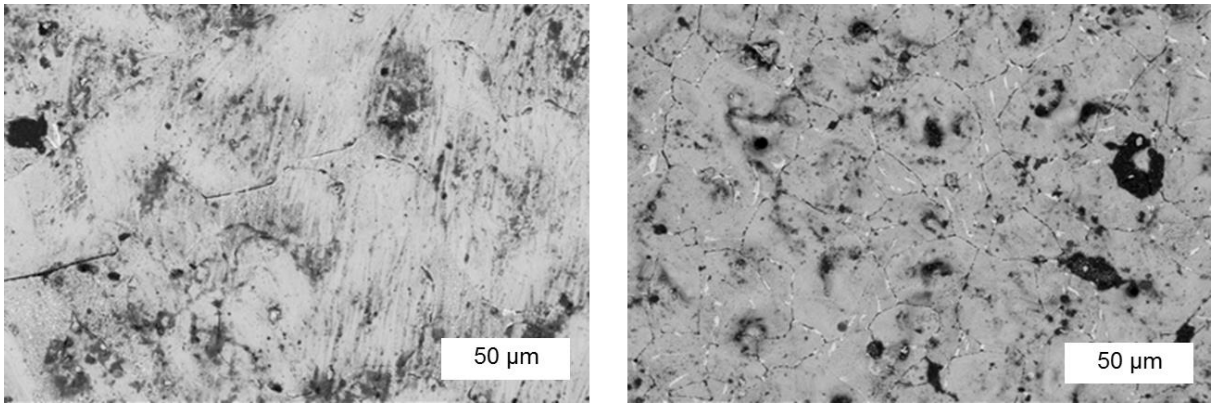

Abbildung 4-45: Verbundproben der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach Auslagerung in Schweißsimulanz (192h, 37°C)

Die Ablagerungen, die sich in der Stahloberfläche der Charge 2 absetzten, sind im **Meerwasser** (Abbildung 4-46) noch verstärkt. Im Gegensatz zu der keramischen Seite der Verbundprobe hat sich das Gefüge der Stahlseite verändert.

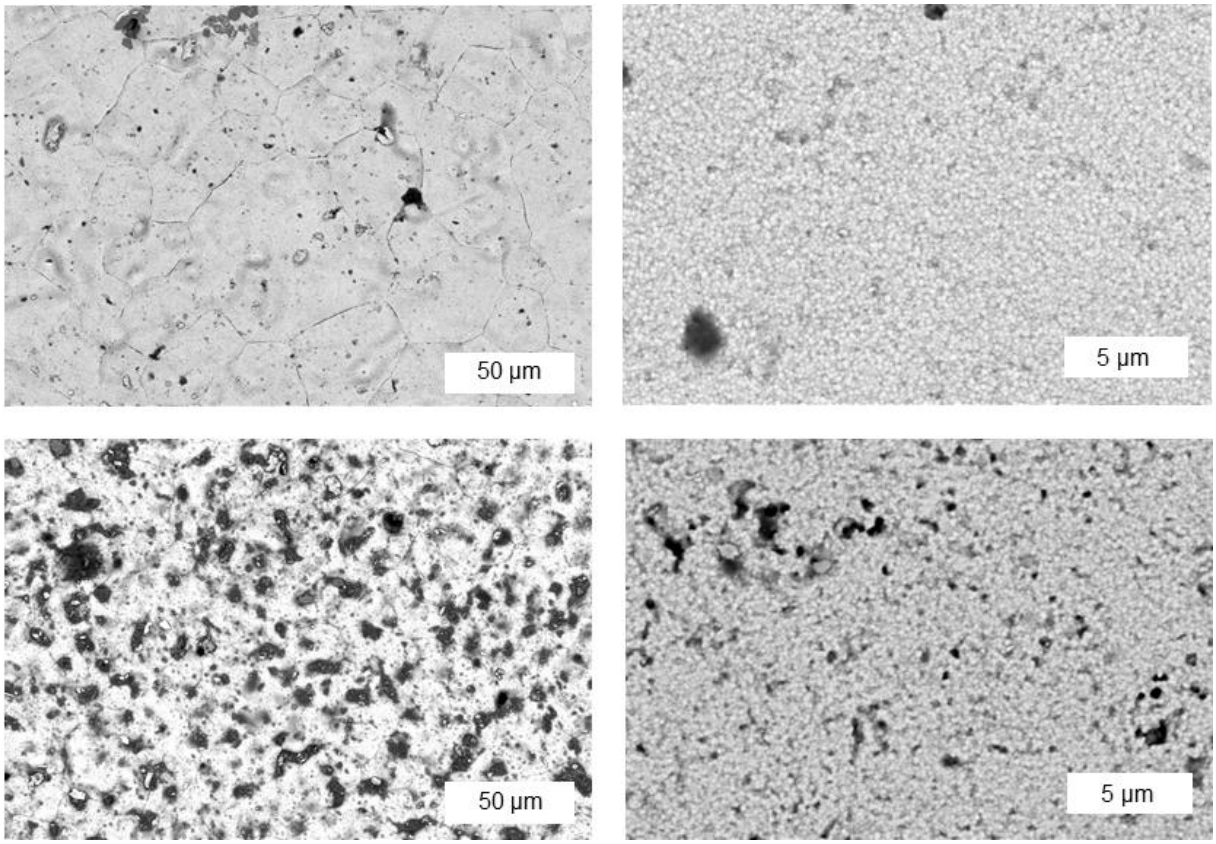

Abbildung 4-46: Verbundproben der Charge 1 (oben) und 2 (unten) nach Auslagerung in Meerwasser (192h, 25°C)

Während Charge 1 neben den wenigen Verunreinigungen und kleinen Erhebungen keinen korrosiven Angriff der Oberfläche aufweist, ist dieser bei Charge 2 stärker ausgeprägt. Die unebene Oberfläche führt zur Ablagerung in den entstandenen Löchern. Die Lochkorrosion in der Stahloberfläche der Charge 2 tritt trans- und interkristallin und weitaus stärker als im Korrosionstest mit DMEM auf.

Für Charge 1 wird die metallische Oberfläche der Verbundprobe mit der Stahl-Einzelfolie nach dem Korrosionstest in **Salzsprühnebel** verglichen. Die reine keramische Folie wird ebenfalls in Abbildung 4-47 analysiert.

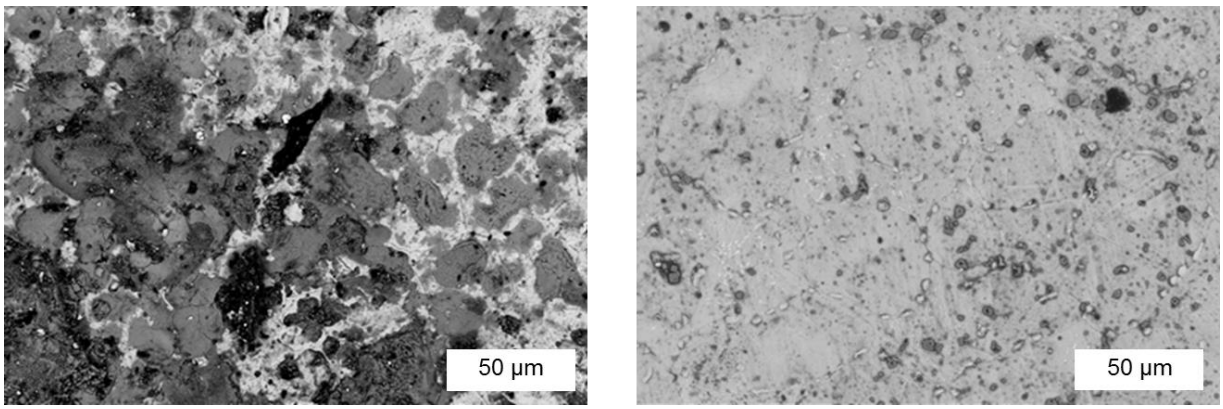

Abbildung 4-47: Oberflächen der Stahlseite der Verbundprobe (links) und der metallischen Einzelfolie (rechts) von Charge 1 nach Auslagerung in Salzsprühnebel (24h, 35°C)

Die Stahloberfläche der Verbundprobe ist überzogen mit einer dichten Schicht aus Ablagerungen, die sich während des Korrosionstests gebildet haben. Auf der reinen Stahlfolie bilden sich erhobene Ausscheidungen entlang der Korngrenzen und es sind, ebenso wie auf der reinen Keramikfolie, Salzkristalle zu finden, die sich auf der gesamten Probenoberfläche verteilen. Die keramische Einzelfolie wirkt außerdem unebener, was durch den sprühbedingten Abtrag während der Auslagerung erklärt werden kann.

An Verbund- und Einzelfolien der Charge 1 sind die Aufnahmen von Abbildung 4-48 entstanden. Durch den **Wasserdampf** ist an den keramischen Schichten ein hydrothermaler Angriff auf der Oberfläche erkennbar. Es ist allerdings nicht absehbar, inwieweit dieser oberflächliche Abtrag die dichte Schicht beeinflusst und ob es zur Phasenumwandlung kommt.

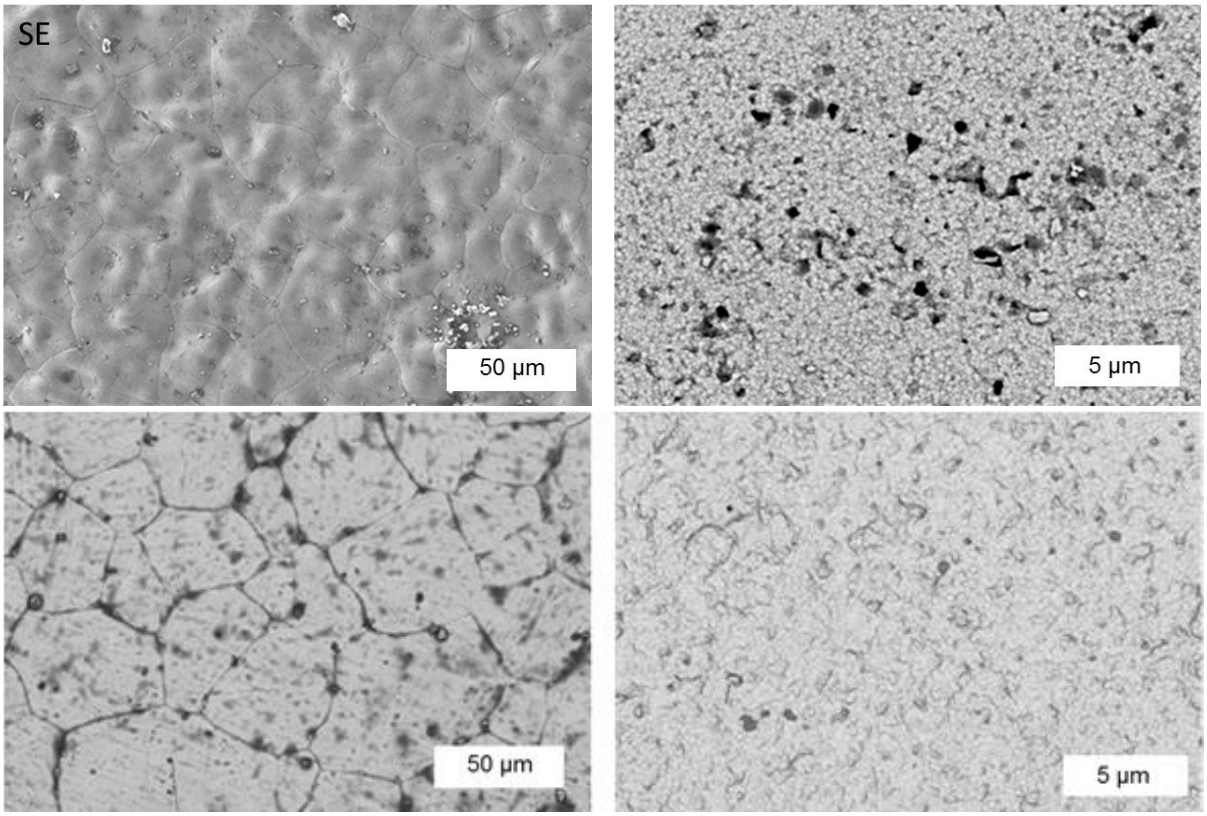

Abbildung 4-48: Stahl- (links) und Keramikseite (rechts) der Verbundfolie (oben) und der Einzelfolien (unten) der Charge 1 nach Auslagerung in Wasserdampf (24h, 134°C)

Bei der Stahlseite der Verbundprobe ist kein Korrosionsabtrag zu sehen. Stattdessen ist die Vertiefung der Korngrenzen bei der reinen Stahlfolie sogar mehr ausgeprägt als bei der Stahlseite der Verbundprobe; dort ist die Rinnenbildung nicht erkennbar. Auch hier kann somit wieder ein unterschiedliches Verhalten der untersuchten Stahloberflächen nachgewiesen werden, nur dass im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen in diesem Fall unter Wasserdampf die reine Stahlfolie die größere Beeinflussung des Gefüges unter korrosiver Belastung zeigt. Die Analyse der gebildeten Phasen und der Ablagerungen durch die Korrosionsmedien soll weiterführend zur Aufklärung der beschriebenen Korrosionseffekte dienen.

4.2.4.3 Phasenbildung und Ablagerungen

Eine erste Erklärung zum Korrosionsverhalten der in schwefelhaltigen Medien ausgelagerten Proben ist der in 4.1.3.1 beschriebene Manganverlust des 17-4PH. Dieser ist bei der Charge 2 viel mehr ausgeprägt als bei Charge 1, wo sich das Element Mn noch anteilig in der Legierung wiederfinden lässt und ebenfalls als Mangan bzw. Cr-Mn-Oxid in den Poren sowie der Grenzfläche auftaucht. Die fehlende Bindung des Schwefels bewirkt einen verstärkten Korrosionsangriff der Verbundproben im Vergleich zu den Referenzproben.
Die im Folgenden untersuchten Phasenbildungen nach den Korrosionstests erfolgen ausschließlich auf den Probenoberflächen. Bei Angabe der mittels EDX ermittelten Elemente sind diese absteigend nach ihrem Masseanteil angeordnet.

Abbildung 4-49 stellt die Stahl- und Keramikoberfläche der Charge 1 nach der Auslagerung in 0,1M **Schwefelsäure** nach 192h bei 90°C dar.

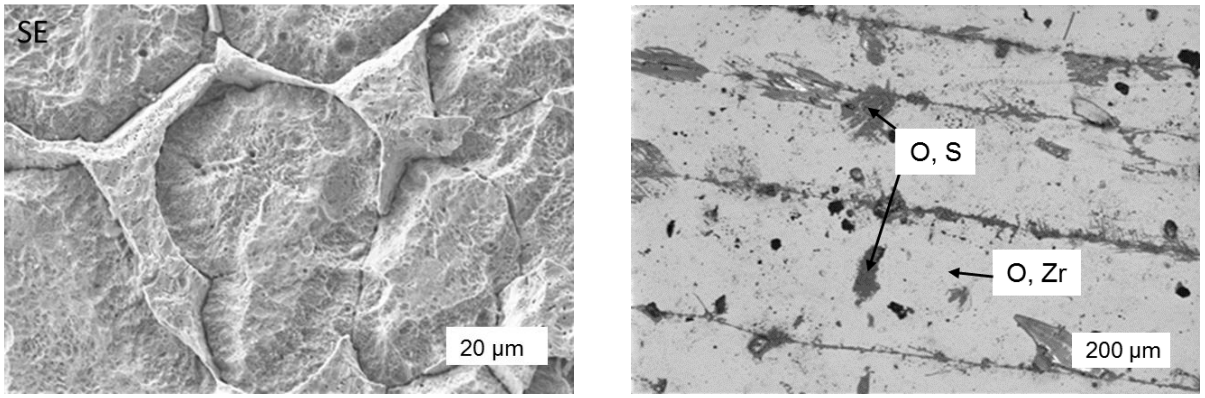

Abbildung 4-49: Stahl- (links, SE) und Keramikseite (rechts) der Charge 1 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 90°C)

In den porösen Stegen, die zwischen abgetragenen Stahlkörnern hervorstehen, ist ein Chromverlust zu vermerken, der ca. ¾ des ursprünglichen Cr-Gehaltes entspricht und somit noch nicht unter der Resistenzgrenze liegt. Innerhalb der Körner ist dieser auf Normalniveau, jedoch ist ein Anstieg der Sauerstoffgehaltes vom 2-3fachen der in den Stegen befindlichen Menge zu verzeichnen. Dies kann durch die Anwesenheit von Silicium begründet werden, welcher den Sauerstoff bevorzugt bindet und ebenfalls nur in den Körnern detektiert werden kann. Weiterhin konzentrieren sich die Legierungselemente Nickel und Kupfer in den Körnern; die poröse Phase ist Cu-frei und enthält einen geringeren Anteil an Nickel. Es kann geschlussfolgert werden, dass es in den Korngrenzenbereichen zu einer Chromverarmung kommt, die gleichzeitig mit dem Verlust weiterer Legierungselemente (Si, Cu und Ni) einhergeht. Gleichzeitig führt der Manganverlust zur Anreicherung von Schwefel, besonders in den Körnern, wo er fast doppelt so hoch ist, wie in den porösen Stegen. Dies führte zu einem ungleichmäßigen Abtrag der korngrenzennahen Bereiche im Gegensatz zu den intakten Stahlkörnern, die die Ausgangslegierungszusammensetzung noch weitestgehend besitzen.
Die Verunreinigungen auf der YSZ-Oberfläche sammeln sich vor allem an den entstandenen Rissen und sind durch ihre schwarze Färbung erkennbar. Es handelt sich dabei vorrangig um Elemente wie C, Ka, Ca und Flour. Die breiteren grauen Ablagerungen sind stöchiometrisch dem Schwefeltrioxid SO_3 zuzuordnen. Es ist als Anhydrid der Schwefelsäure das erste Reaktionsprodukt, was sich unter Abspaltung von Sauerstoff bildet und sehr hygroskopisch ist.

Durch die heftige Reaktion mit Wasser kann die Rissbildung in der Keramikschicht und die dadurch hervorgerufene korrosive Auflösung des Stahles an der Grenzfläche begründet werden.

Für Charge 2 sind die Stahl- und Keramikoberfläche ebenfalls in Abbildung 4-50 zu sehen. Die Delaminierungen und die verstärkte Rissbildung der Keramikseite machen sich durch Abplatzungen von ganzen Schollen der YSZ-Schicht bemerkbar. Diese Abplatzungen sind typisch für Verbundproben der Charge 2, die unter 90°C in den untersuchten Medien ausgelagert worden sind. Da auch keine Produkte der Schwefelsäure, sondern nur die schon identifizierten schwarzen Verunreinigungen (C, Ca, Ka, F) vorhanden sind, ist die Ablösung der Keramikschicht durch die schon nach der Sinterung teilweise vorhandene Delamination und die unzureichende chemische Bindung der beiden Verbundkomponenten zu erklären. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass diese Erscheinung korrosionsbedingt ist.

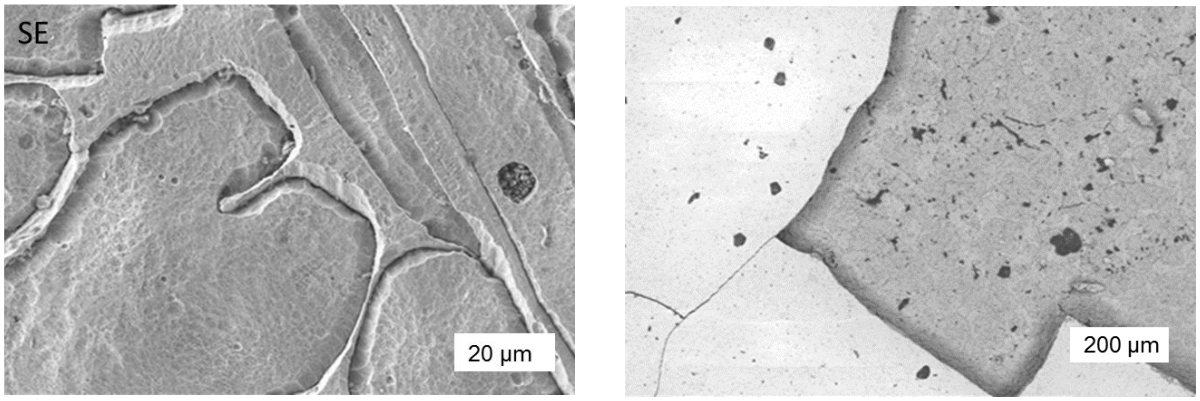

Abbildung 4-50: Stahl- (links, SE) und Keramikseite (rechts) der Charge 2 nach Auslagerung in H_2SO_4 (192h, 90°C)

Auch in dieser Stahloberfläche sind zwei Phasen, eine dichte und eine porösere, zu beobachten. Als Unterscheidungsmerkmal kann die Kornform gesehen werden, die viel unregelmäßiger und verzweigter vorliegt. Weiterhin ist eine Rinnenbildung sichtbar, die sich an der Grenze zwischen den beiden Phasen ausgebildet hat. Der Abtrag beider Phasen erscheint gleichmäßiger als bei Charge 1, wobei die Rinne entlang der Korngrenze auf eine vorangegangene Chromcarbidbildung hinweist, die durch diese interkristalline Korrosion erkennbar wird. Wenngleich sich die Gefügestrukturen der Stahloberflächen von Charge 1 und 2 ähneln, gibt es doch klare Unterschiede. In der Stahlseite der Charge 2 ist der Cr-Gehalt in den dichten Bereichen nur ca. ¾ des Ausgangswertes, welcher in der porösen Phase noch vorhanden ist. Die Anteile von Silicium und Sauerstoff, die immer miteinander einhergehen, sind in den Rinnen erhöht und es kann dort Kohlenstoff nachgewiesen werden, was die Annahme der Chromcarbidbildung in 4.1.3.1 vor dem Korrosionstest bestätigt. Auch können Spuren von Mangan in der ausgewaschenen Rinne detektiert werden.

Die Phasenanalysen nach dem **Strauss-Test** werden an Stahl-Einzel- und Verbundfolien der Charge 1 und 2 durchgeführt. In Abbildung 4-51 sind die Gefüge der Einzelfolien zu sehen.

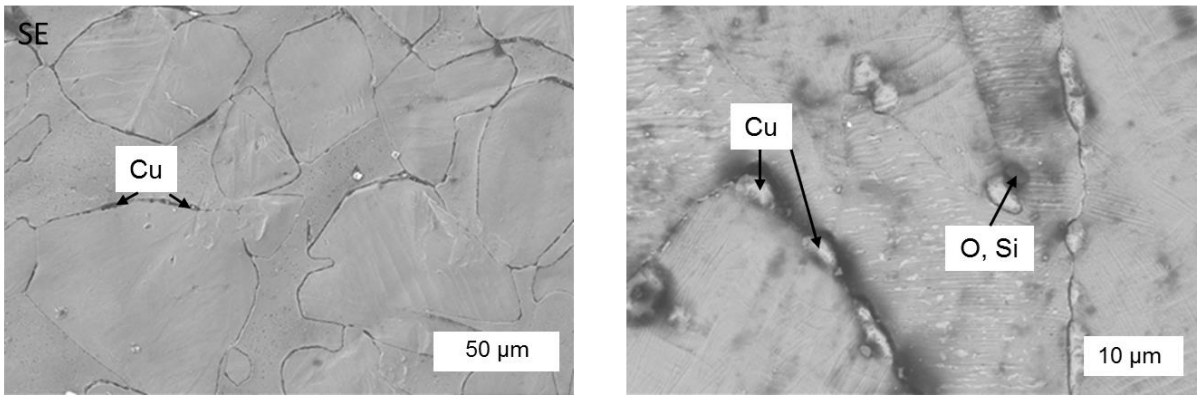

Abbildung 4-51: Phasenanalyse 17-4PH-Einzelfolie der Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach dem Strauss-Test

Bei Charge 1 kommt es zur Ablagerung von Verunreinigungen und Kupfer, welches aus den Kupferspänen herausgelöst wurde, in den schmalen Rinnen, die sich entlang der Korngrenzen gebildet haben, absetzen. Eine Chromcarbidbildung, die zu solchen Rinnen führt und mit diesem Test nachgewiesen werden kann, ist folglich auch in geringen Maß bei den reinen Stahlfolien der Charge 1 zu erkennen. Für die Charge 2 ist die Abscheidung von Kupfer noch stärker ausgeprägt. Es finden sich plastische Cu-Ablagerungen punktuell entlang der kompletten Korngrenzen. Ein Austreten von SiO_2 kann ebenfalls in Korngrenzennähe beobachtet werden. Das zweiphasige Erscheinungsbild kennzeichnet sich außerdem durch ein glattes Gefüge der Körner, die die Ursprungslegierung beinhalten, der allerdings sämtliches Nickel entzogen ist. Dieses ist auch nicht in der Phase zu finden, in der helle Nb- und Cu-Ausscheidungen homogen verteilt vorliegen. Der Nachweis, dass sich eine Chromverarmung aufgrund von Chromcharbidbildung in den Korngrenzen gebildet hat, kann bestätigt werden. Die Chromverarmung zeigt sich weit ausgeprägter bei Charge 2, da die Fehlstellen und Rinnenbildung in den Korngrenzen aufgrund der Wiederauffüllung mit Kupfer viel deutlicher zum Vorschein kommen, als bei Charge 1.

Nach der Auslagerung in **DMEM** ist bei beiden Chargen eine inter- und transkristalline Lochkorrosion zu verzeichnen. Der Korrosionsangriff auf die Stahlseiten der Verbundproben wird durch die komplexe Einwirkung vieler organischer und anorganischer Substanzen gesteuert. In Abbildung 4-52 werden die Auswirkungen auf den 17-4PH veranschaulicht.

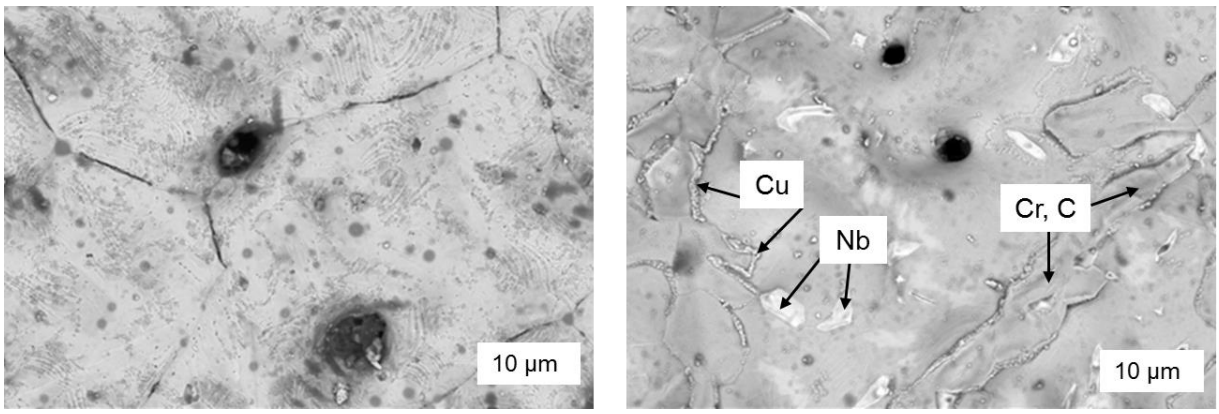

Abbildung 4-52: Phasenanalyse der Stahlseite der Verbundproben von Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach der Auslagerung in DMEM (192h, 37°C)

Die Löcher, die nach dem Korrosionsangriff zurückbleiben sind bei Charge 1 mit Verunreinigungen aus dem Medium, wie Ca, Cl, K und Natrium, sowie Silicium gefüllt, welches höchstwahrscheinlich mit Sauerstoff verbunden vorliegt. Die Ablagerungen verteilen sich außerdem homogen über die Stahloberfläche und setzen sich in den schmalen Spalten entlang der Korngrenzen fest. Der Abtrag erfolgt nur über die Lochkorrosion; es ist kein flächiger Angriff nach der Auslagerungsdauer zu erkennen. Neben den in Charge 2 sichtbaren transkristallinen Löchern, finden sich Cu-Ausscheidungen entlang der gebildeten Rinnen. Dies lässt wiederum darauf schließen, dass die hervorgetretenen Kupferausscheidungen, welche im Strauss-Test bei Charge 2 detektiert worden sind (vgl. Abbildung 4-51, rechts), nicht nur durch Ablagerungen der Kupferspäne, sondern auch durch Austreten von Kupfer aus dem Stahl selbst, entstanden sind. Die in Charge 2 vorhandenen plättchenartigen Niob-Ausscheidungen ähneln den der auf der Stahloberfläche der Referenzprobe direkt nach der Sinterung auftretenden Nb-Phase (vgl. Abbildung 4-12).
Da nach der Phasenanalyse des Strauss-Tests die Vermutung aufkam, dass es eine stärkere Bildung von Chromcarbid gibt, kann diese hiermit bestätigt werden. Die Verbindungen im DMEM greifen neben der punktuellen Auflösung des Stahles nicht die chromcarbidhaltigen Korngrenzen an, sodass die Phase nach diesem Korrosionstest noch nachgewiesen werden kann. In Charge 1 ist kein Chromcarbid zu finden, was die Annahme entkräftet, dass die schmale Rinnenbildung darauf zurückzuführen ist. Es ist somit anzunehmen, dass die Korrosionsmechanismen von Charge 1 und 2 unterschiedlich verlaufen, weil auf der Stahloberfläche von Charge 1 zwar Ablagerungen zwischen den Körnern vorhanden sind, diese aber nicht auf das Auswaschen von Chromcarbid oder gar eine Chromverarmung zurückzuführen sind. Für Charge 2 kann nach Auslagerung in DMEM vermehrt das Vorhandensein von Chromcarbid bewiesen werden.

Die Auslagerung in **Schweißsimulanz** ist in Abbildung 4-53 dargestellt und bezieht sich auf die Stahlseiten der Verbundproben beider Chargen.

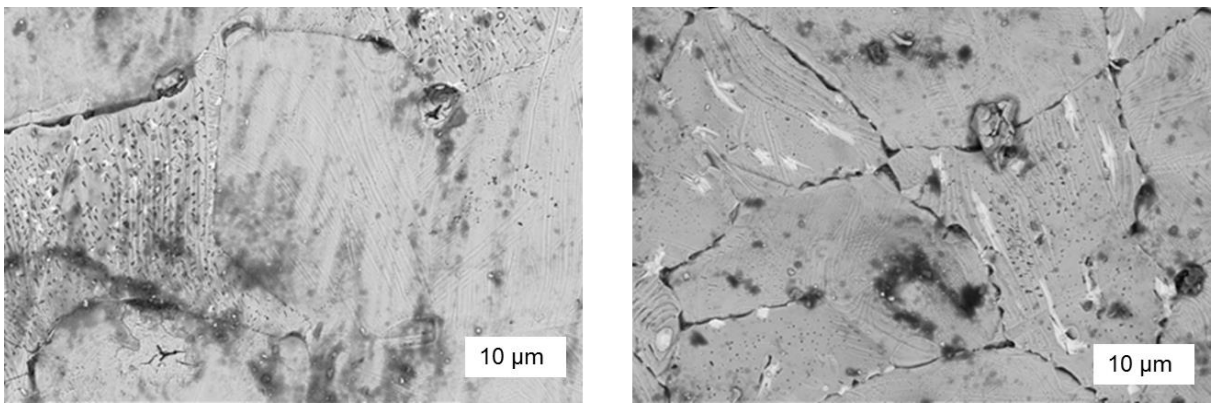

Abbildung 4-53: Phasenanalyse der Stahlseite der Verbundproben von Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach der Auslagerung in Schweißsimulanz (192h, 37°C)

Beide Stahloberflächen zeigen zwei Phasen – eine mit glatter Struktur und eine mit porösem Gefüge und hellen Ausscheidungen. In beiden Fällen sind dies Niob-Ausscheidungen, die sich entweder fein verteilt, wie in Charge 1, oder als gröbere, plättchenförmige Phase in Charge 2 ausscheideen. Es sind außerdem wieder die schmalen Rinnen entlang der Korngrenzen von Charge 1 und die breiteren, punktuell ausgeweiteten Hohlräume der Korngrenzen von Charge 2 sichtbar. Diese sind beim Strauss-Test mit Kupfer gefüllt gewesen und liegen nach dem

Angriff mit Chlor-Ionen als Hohlräume vor. Das Kupfer hat sich aufgelöst. Trotz der Verunreinigungen, die sich schleierartig über die Oberfläche ziehen, lässt sich erkennen, dass weder eine flächige noch eine transkristalline Lochkorrosion stattgefunden hat. Die Chlorid-Ionen greifen massiv die Cr-Carbide an den Korngrenzen an und können zur Herauslösung von Niob führen.

Im **Meerwasser** ausgelagerte Verbundproben, wie in Abbildung 4-54, zeigen eine unebenere Stahloberfläche mit unterschiedlichen Auswirkungen auf die verschiedenen Chargen.

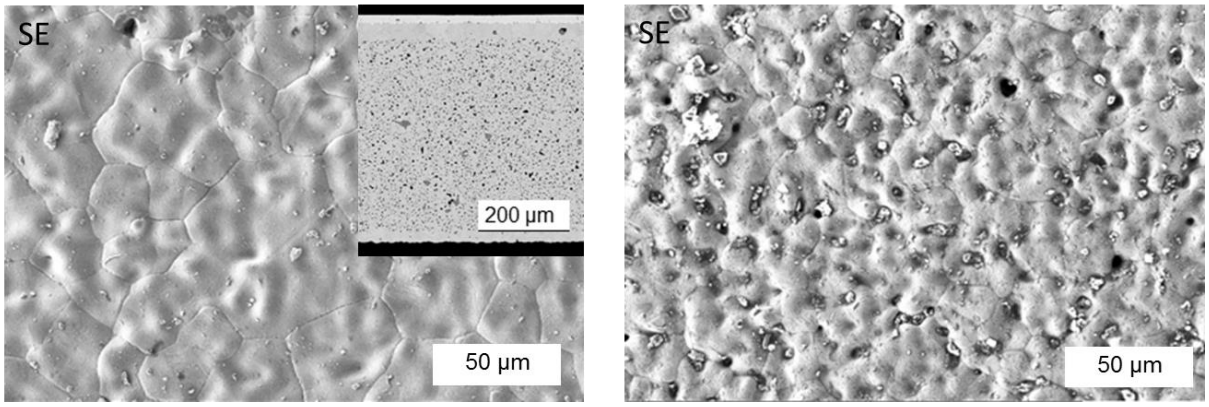

Abbildung 4-54: Phasenanalyse der Stahlseite der Verbundproben von Charge 1 (links) und 2 (rechts) nach der Auslagerung in Meerwasser (192h, 25°C)

Nach dem Korrosionstest in Meerwasser stellt sich das Gefüge der Stahloberfläche der Charge 1 unverändert dar; jedoch sind vermeintliche Ablagerungen und Erhebungen innerhalb der Körner zu sehen. Die Ablagerungen erweisen sich als Mn-Cr-Oxide und Al-Cr-Oxide, die aus dem Stahl diffundiert sind und sich an der Oberfläche abgeschieden haben. Dies lässt die Vermutung zu, dass die sich unter der Oberfläche befindlichen Wölbungen ebenfalls Oxide dieser Zusammensetzung sind, die nach der Auslagerung oberflächennah vorhanden sind. Das kann zwar im Querschliff nicht direkt bestätigt werden, aber eine Verringerung des ausscheidungsfreien Randbereiches ist zu sehen. Es findet ein flächiger Abtrag ohne Veränderung der Legierungszusammensetzung statt. Bei Charge 2 finden sich sehr viele, homogen verteilte Salzkristalle in den entstandenen Löchern. Weiterhin können auch auf dieser Stahloberfläche Mn-Cr-Oxide und außerdem größere Ausscheidungen von Nickel und Silicium detektiert werden. Die flächige Korrosion ist kombiniert mit einer Lochkorrosion und hinterlässt ebenso eine unebene Oberfläche, ohne die sonst häufig auftretenden Cu- oder Nb-Ausscheidungen. Das Meerwasser führt folglich nicht zur Legierungsverarmung oder Separierung von Elementen, sondern ist durch einen homogenen Abtrag mit einer welligen Stahloberfläche gekennzeichnet.

Für die Analyse der Proben von Charge 1 im **Salzsprühnebel** und **Wasserdampf**, wird die Stahlseite einer Verbundprobe herangezogen. Als Alternative zu Abbildung 4-47 wird ein Teil der Stahloberfläche des Verbundes in Abbildung 4-55 ohne die vermeintlichen Ablagerungen gezeigt. Die wie Ablagerungen aussehende Deckschicht ist nach der EDX-Analyse als stark ausgeprägte Cr-Mn-Oxidschicht identifizierbar. Es scheint, ähnlich wie bei der Auslagerung in Meerwasser, zur Diffusion der Elemente und zur Abscheidung der Oxide an der Oberfläche zu kommen. Beide Medien basieren auf Salzen, die für diese Erscheinung verantwortlich sein können.

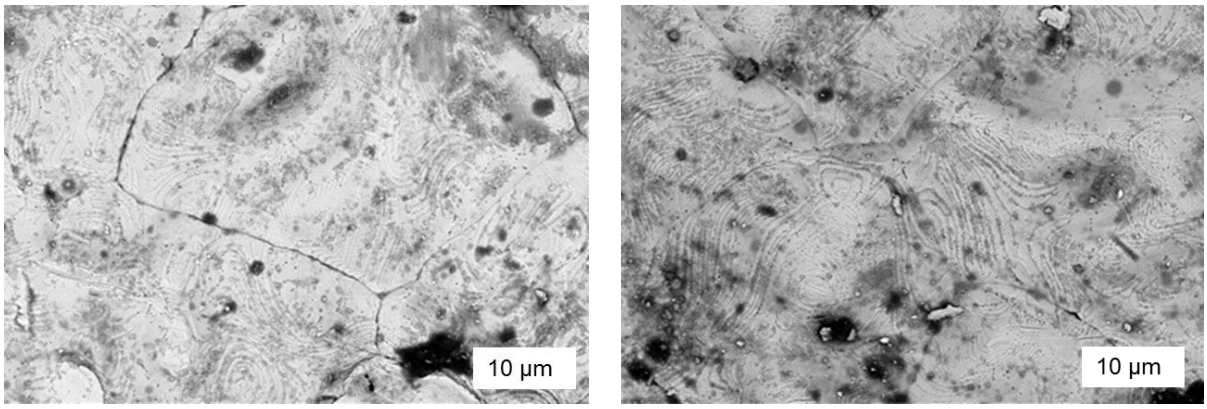

Abbildung 4-55: Phasenanalyse der Charge 1 von der Stahlseite der Verbundproben nach der Auslagerung in Salzsprühnebel (24h, 35°C links) und Wasserdampf (24h, 134°C rechts)

Auf den freien Flächen des Stahles der Charge 1 befinden sich weitere Cr-Mn-Oxide und ebenfalls siliciumreiche Ausscheidungen. Es ist keine Separation oder strukturelle Veränderung auf der Oberfläche erkennbar.
Die Oberfläche aus der Charge 1 nach der Auslagerung in Wasserdampf ähnelt der nach dem Korrosionstest in Salzsprühnebel. Es sind auch Cr-Mn-Oxide und SiO_2-Ausscheidungen auf der Oberfläche zu finden. Außerdem können sehr fein verteilte Cu-Ausscheidungen in poröseren Gefügebereichen gefunden werden und die Korngrenzen sind dicht; sie zeigen keine Rinnenbildung.

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist nach der Auslagerung in Wasserdampf an der YSZ-Schicht des Verbundes zu vermerken. Von acht Proben der Charge 1 und 2 sind in Abbildung 4-56 beispielhaft jeweils zwei Diffraktogramme dargestellt. Die Verbundproben sind mit streifendem Einfall des Röntgenstrahles gemessen worden. Um nahe an die Grenzfläche zu kommen, ist außerdem ein Kalottenschliff durchgeführt worden, der bis in die Stahlschicht eindringt. Die Messung findet anschließend in der Keramikschicht statt.

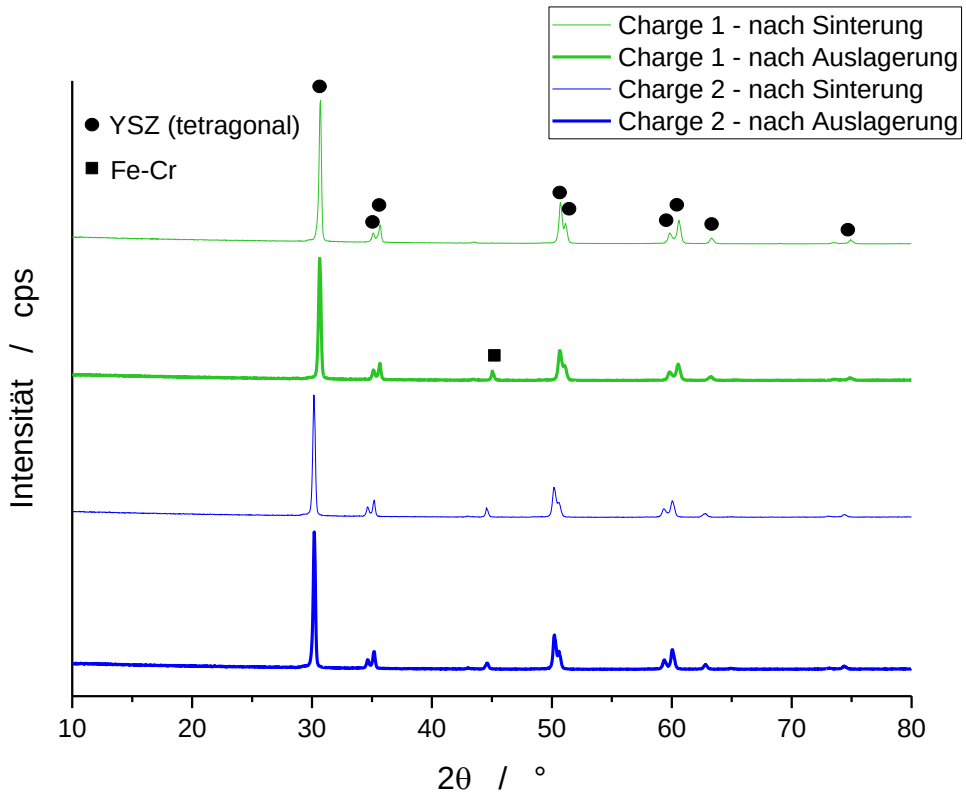

Abbildung 4-56: Diffraktogramme in grenzflächennahen Bereichen der YSZ-Schicht nach Sinterung bzw. nach Auslagerung in Wasserdampf bei 134°C nach 24h

Es ist in allen dargestellten Diffraktogrammen, wie auch in allen nicht dargestellten Diffraktogrammen, keine monokline Phase im grenzflächennahen Bereich der YSZ-Schicht zu sehen. Der für ein tetragonal teilstabilisiertes YSZ stärkste Angriff durch hydrothermale Korrosion ist für die Verbundproben der Charge 1 und 2 nicht nachweisbar. Die stärksten monoklinen Reflexe, die bei ca. 28,2° und 31,5° liegen, sind nicht vorhanden. Trotz der langen Auslagerung in Wasserdampf kann keine Phasenumwandlung nachgewiesen werden. Bei gleichen Versuchen mit unausgelagerten Proben, die eigenspannungsbedingt durch die Schwindungsdifferenz während der Sinterung eine monokline Phasenumwandlung aufweisen könnten, zeigt sich allerdings auch das gleiche Reflexbild. Anhand des bei ca. 44° typischen Hauptreflexes des Fe-Cr-Stahles kann die tatsächliche Nähe zur Grenzfläche veranschaulicht werden. Die direkt darunterliegende Stahlschicht wird durch die Anregungsbirne mit erfasst und erscheint somit als Peak im Diffraktogramm. Eine Kornverfeinerung des YSZ kann nicht nachgewiesen werden und auch der Einfluss auf die Phasenumwandlung durch Titan als Legierungselement kann ausgeschlossen werden, da dieses Element nicht in der Legierung vorhanden ist. Daher ist davon auszugehen, dass es noch weitere Legierungselemente gibt, die bei einer Verbundbildung mit YSZ zu einer höheren hydrothermalen Stabilität führen. In der Keramikschicht können diese per EDX nicht nachgewiesen werden. Dennoch liegt es nahe, dass der Verlust an Mangan in der Legierungszusammensetzung des Stahles im direkten Zusammenhang mit der Stabilisierung der YSZ-Schicht bei hydrothermaler Belastung steht. Dazu sind Folgeversuche unabdinglich.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Metall-Keramik-Werkstoffverbunde mittels Co-Fertigung hergestellt und deren Gefüge und Korrosionsverhalten unter Verwendung unterschiedlicher Prozessparameter charakterisiert. Für die Verbundbildung konnten die Suspensionszusammensetzung sowie die Entbinderungs- und Sinteratmosphäre als die einflussreichsten Stellgrößen identifiziert werden.
Es wurden zwei unterschiedliche Chargen für den 17-4PH-YSZ-Verbund angefertigt. Für die Charge 1 wurde ein PVA-Binder in den metallischen und keramischen Suspensionen genutzt. Die Entbinderung fand bis 600°C unter Luft und die Sinterung bis 1350°C in einem Gasgemisch aus 20% H_2 und 80% Argon statt. In der Charge 2 wurde ein PVA-PA-Bindersystem eingesetzt und die Entbinderung wurde unter Anwendung von reinem Wasserstoff durchgeführt. Für die Sinterung kam reines Argon zum Einsatz. Der Verbund zeichnete sich durch ein dichtes Stahlsubstrat aus, welches mit einer dünnen keramischen Schicht verbunden war. Dieser wurde nach der Entbinderung auf Restkohlenstoff untersucht und nach der Sinterung phasenanalytisch und strukturell analysiert. Verbund- und Einzelfolien wurden in Korrosionstests in flüssigen (Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Zitronensäure, destillierten und Trinkwasser), salzhaltigen (Salzsprühnebel, Meerwasser) und medizinisch relevanten Medien (DMEM, Schweißsimulanz, Wasserdampf) ausgelagert und ihre Gefüge- sowie Korrosionseigenschaften bewertet. Die Auslagerungstemperaturen betrugen 25, 50 sowie 90°C und die Auslagerungsdauer belief sich auf 288h bei Medienwechsel bzw. 196h mit Entnahmezeiten bei 1, 24, 48 und 96h.
Der Crofer 22APU-YSZ-Werkstoffverbund wurde lediglich mit der Suspensionszusammensetzung und der Entbinderungsatmosphäre der Charge 1 hergestellt. Die Atmosphäre der Sinterung wurde variiert, wobei Argon, Vakuum, reiner Wasserstoff, Varigon und die Mischung aus 20% H_2 / 80% Ar zum Einsatz kamen. Um ein poröses metallisches Gefüge zu erhalten, wurden die sphärischen Ausgangspulver in einem zweistufigen Mahlprozess zuerst zu plättchenförmigen und anschließend zu spratzigen Partikeln verarbeitet und in einem Verhältnis von 75% zu 25% miteinander vermengt. Die gesinterten Verbunde aus porösem Stahlsubstrat und dichter YSZ-Schicht wurden gefügemorphologisch analysiert und bewertet.

Bei beiden Stahl-YSZ-Verbunden bildeten sich spezifische Grenzflächenphasen aus. Unter Verwendung des 17-4PH Stahles war diese Phasenbildung nur bei Charge 1 erkennbar. Für die Verbunde mit Crofer 22APU hing die Dicke der Grenzfläche von der gewählten Sinteratmosphäre ab. Die Haupteinflüsse zur Ausbildung von Phasen in den Werkstoffverbunden waren die Binderart, die Entbinderungs- und Sinteratmosphäre. Ausscheidungen sowie Phasenneubildungen fanden in der Stahlkomponente beider Verbunde und an den Grenzflächen statt; die keramische Schicht zeigte keines dieser Phänomene.
Die Binderart beeinflusste die Werkstoffeigenschaften dahingehend, dass der durch die Binder nach der Entbinderung zurückbleibende Restkohlenstoff die Bildung von Chromcarbid im Stahl förderte und somit die Korrosionsbeständigkeit des Stahles bzw. der Stahlkomponente im Verbund herabsetzte. Der eingesetzte PVA-Binder war unter Luft rückstandfrei ausbrennbar, während er bei Ausbrand unter Argon oder Wasserstoff zu hohe Mengen an Kohlenstoff hinterließ. Der Schwellenwert war legierungsabhängig und lag für die verwendeten Stähle bei 0,03-0,05%. Das Ausgangspulver wies im Gegensatz zu dem im Datenblatt genannten Wert von 0,01% einen Restkohlenstoff von 0,03% auf. Für Verbund- und Einzelfolien der Charge 1 ließ sich ein Wert von ca. 0,035-0,042% erreichen. Der in Charge 2 zusätzlich eingesetzte PA-

Binder verbesserte die Folienflexibilität, führte allerdings zu einem unzureichenden Kohlenstoffgehalt von 0,14-0,24% für Verbund- und metallische Einzelfolien. Rein keramische Folien wiesen einen Restkohlenstoffgehalt von bis zu 0,9% auf, der sich allerdings aufgrund der geringen Schichtdicke im Werkstoffverbund nur im geringen Maße zeigt. Diese deutlich erhöhten Werte der Charge 2 waren neben dem Bindersystem auch der Wasserstoffatmosphäre während der Entbinderung geschuldet, bei der beide Binder mehr Rückstände hinterließen als bei Charge 1 unter Luft.
Auf die 17-4PH-YSZ-Werkstoffverbunde nahm besonders die Atmosphäre während der Entbinderung einen großen Einfluss. In Luft zeigte die Stahlschicht fein verteilte Cr_2O_3-, Mn_2O_3- sowie SiO_2-Ausscheidungen nach der Sinterung. In den durch den Ausbrand des Binders entstandenen Poren wuchsen schon während der Entbinderung verstärkt Oxidschichten, indem die Partikel ihre Passivschicht unter den oxidierenden Bedingungen weiter aufbauten. Durch weitere Diffusionsprozesse füllten sich die Poren nach der Sinterung komplett mit Oxiden. Zuerst wurde die aus Chrom- und Manganoxid bestehende Passivschicht verstärkt und füllte anschließend große, unregelmäßige Poren vollständig aus. Diese oxidischen Ausscheidungen waren bei Charge 1 sowohl im Stahlgefüge als auch an der Grenzfläche wiederzufinden. In kleineren sphärischen Poren, die nach der Entbinderung noch nicht gefüllt waren oder als geschlossene Poren vorlagen, lagerte sich während der Sinterung SiO_2 ab. Nach der Entbinderung in Wasserstoff der Charge 2 waren nur wenige große Ausscheidungen im Stahl vorhanden, die eine sphärische Form aufwiesen und in denen sich ebenfalls SiO_2 nach der Sinterung ausgeschieden hatte. Allerdings lag die keramische Verbundkomponente im gesinterten Verbund porös vor, was sowohl für die Schutz- und Isolationswirkung als auch für die Festigkeit der Schicht nachteilig war. Bei Sinterung in Argon verstärkte sich dieser Effekt.
Die Sinteratmosphäre war besonders bei den Crofer 22APU-YSZ-Verbunden ausschlaggebend für die Gefügebeschaffenheit und Phasenbildung. Unter Vakuum und Argon bildeten sich sehr viele oxidische Ausscheidungen, die in den Porenzwickeln, trans- und interkristallin zu finden waren. An der Grenzfläche waren die für diese Legierungszusammensetzung typischen Cr-Mn-Oxidspinelle identifizierbar. Durch Zugabe von 5% Wasserstoff im Varigon verringerte sich die Oxidbildung und unter 20% H_2 / 80% Ar konnte eine optimale Mischung der Gase für die Sinterung erreicht werden. Bei reinem Wasserstoff kam es zur Wasserstoffversprödung des Stahles, die durch eine unzureichende Sinterung und einer sehr geringen Schwindung erkennbar war.
Die thermodynamischen Berechnungen bestätigen die mittels EDX identifizierte Oxidbildung im Stahl und an der Grenzfläche. Es konnte zusätzlich die Bildung von $ZrSiO_4$ an der Grenzfläche beschrieben werden. Diese Phase zeichnet sich durch ihre hochfesten und korrosionsstabilen Eigenschaften aus, welche keinen negativen Einfluss auf den Verbund hatte. Die durch einen zu hohen Restkohlenstoffgehalt entstehende $Cr_{23}C_6$-Phase ließ sich an Verbundproben der Charge 2 auf der Oberfläche der Stahlschicht nachweisen und konnte durch thermodynamische Abschätzungen belegt werden.

Nach den Korrosionsuntersuchungen der 17-4PH-YSZ-Verbunde konnte eine deutliche Masseabnahme in den starken Säuren HCl und H_2SO_4 beobachtet werden. Bei einer Auslagerungstemperatur von 90°C lösten sich die Verbundproben der Charge 2 in Salzsäure auf, sodass nur noch die keramische Schicht in einzelnen Schollen vorhanden war; der Stahl hatte sich korrosiv zersetzt. Bei Auslagerung auch in den anderen Medien zeigte sich, dass der aufgetretene Masseverlust der Verbunde maßgeblich durch den Stahl hervorgerufen wurde. Die keramischen Einzelfolien blieben massekonstant und aufgrund der Erkenntnisse aus den Gefügeanalysen nach der Sinterung konnte dieses Verhalten auch auf die YSZ-Schichten im

Verbund übertragen werden, da sowohl die Stahl- als auch die keramischen Einzelfolien dieselbe Gefügestruktur und Phasen wie in der Verbundfolie aufwiesen. Lediglich die Ausbildung der Grenzflächenphase unterschied die Einzelkomponenten der Charge 1 und 2 vom co-gefertigten Werkstoffverbund gleicher Chargen. Dieser Bildungsmechanismus ist der einzige Faktor, der die Korrosionseigenschaften beeinflussen konnte.
In Schwefelsäure wurde weiterhin eine anfängliche Massezunahme verzeichnet, die durch die Ausbildung einer schwarz-blauen Passivschicht begleitet war. Der anschließende Masseverlust konnte durch Medienwechsel beschleunigt werden und stagnierte beim Belassen der Proben nach 196h Auslagerung im selben Medium. Ein ähnlicher Effekt war in den Medien Schweißsimulanz und DMEM zu sehen. Nach Passivschichtbildung begann der korrosive Abtrag nach 24 bzw. 48h.
Die Ruhepotentiale für Verbund- und Einzelfolien sowie einem metallurgisch hergestellten Referenzstahl betrugen 140-240mV. Es war keine Oxidationsreaktion, die die Eisenauflösung als korrosiven Vorgang beinhaltete, erkennbar. Auch die Zyklovoltamogramme bestätigten die Korrosionsstabilität der Verbunde. Ab 900mV war eine Chromatbildung zu verzeichnen, der eine zweite Passivierung des Stahles im Bereich von 0,2-0,6 $mAcm^{-2}$ folgte. Diese Schwankung ergab sich durch zusätzliche Auflösung von Fe-, Ni oder Cu-Ionen und hatte keinen Einfluss auf die Bewertung des Korrosionsverhaltens. Nach einer weiteren Analyse einer Verbundprobe der Charge 2, die im Raumklima gelagert worden war, ließ sich eine erhöhte Korrosionsneigung feststellen. Das Zyklovoltamogramm zeigte nach der ersten keine weitere Passivierung und in den folgenden Zyklen eine stete Auflösung des Stahles. Dieses Phänomen wurde bei Proben der Charge 1 nicht beobachtet.
Als Schnelltests für die Bestimmung der Langzeiteigenschaften wurden der Farbtest zum Nachweis von Fe^{2+}-Ionen mittels Kaliumhexacyanoferrat(III) und der Strauss-Test für den Beleg von interkristalliner Korrosion in nichtrostenden Stählen angewandt. Beide Verfahren wiesen eine bessere Korrosionsstabilität der Charge 1 nach. In den Querschliffen der in flüssigen Medien korrodierten Verbunde zeigte sich eine Verringerung der Dicke der Stahlschicht bei hohen Abtragsraten. Grenzflächennaher Stahlabtrag war bei Charge 1 und Delamination der Schichten bei Charge 2 erkennbar. Die Stahloberflächen zeigten nach den Auslagerungen unterschiedliche Gefügestrukturen und Phasenbildungseigenschaften, die sich abhängig vom verwendeten Medium unterschiedlich stark ausprägten. Eine Rinnenbildung entlang der Korngrenzen zeigte Charge 1. Die Oberfläche war in zwei Phasen, einer porösen Zwischenphase und dichten Körnern, unterteilt, in der Nickel und Kupfer vorrangig in der Kristalliten wiederzufinden war. Diese besaßen die Ausgangszusammensetzung der Legierung. Außerdem führten korrosionsbedingte Risse in der YSZ-Schicht zum Stahlabtrag nahe der Grenzfläche. Charge 2 wies eine tiefe Rinnenbildung auf, die durch den Strauss-Test als interkristalline Korrosion durch Herauslösen einer Chromcarbidphase entlang der Korngrenzen identifiziert werden konnte. In nicht-sauren Medien füllten sich diese Rinnen partiell mit ausdiffundierem Kupfer. Weitere Oberflächenanalysen zeigten ein Abplatzen der YSZ-Schicht durch Delaminationen und weitreichende Niob-Ausscheidungen auf der Stahloberfläche, die teilweise von einem Saum aus $Cr_{23}C_6$ umgeben waren.
Im DMEM-Medium wurden beide Chargen durch Lochkorrosion angegriffen. Die bei starken Säuren bzw. hohen Temperaturen auftretende interkristalline Korrosion konnte vor allem für die Schwefelsäure auf das Herauslösen von Mangan während der Sinterung zugeführt werden.
Ein weiterer Effekt der Korrosionstests war in der keramischen Komponente festzustellen. Es trat keine martensitische Phasenumwandlung in der YSZ-Schicht beider Chargen nach der Sinterung sowie nach der Auslagerung in Wasser oder Wasserdampf auf. Lediglich die YSZ-

Einzelfolien zeigten monokline Phasenbildung. Es wird vermutet, dass ein Legierungselement aus dem Stahl die Umwandlung hemmt, wie es bereits für das Titan nachgewiesen werden konnte. Eine naheliegende Annahme ist der Einfluss der grenzflächennahen Elemente wie Cr, Mn, Si und teilweise Kupfer, die für diesen Mechanismus verantwortlich sein könnten. Dazu sind weitere elementspezifische und TEM-Untersuchungen unabdinglich.

Für die Werkstoffverbunde der Charge 1 konnten sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Grenzflächenbildung, der Gefügestruktur und der Korrosionsbeständigkeit erreicht werden. Die dafür verwendeten Prozessparameter stellen die Empfehlung zur Co-Fertigung von 17-4PH-YSZ-Werkstoffverbunden dar. Für die Verbunde, welche mit Crofer 22APU konzipiert wurden, sind aufgrund der porösen Substratstruktur weitere Untersuchungen hinsichtlich der Reduzierung der Oxidbildung bei gleichbleibender Qualität der YSZ-Schicht vorzunehmen. Die Gefügeeigenschaften wurden vordergründig durch die Entbinderungs- und teilweise die Sinteratmosphäre beeinflusst. Als anwendungsspezifisches Anforderungsprofil war es notwendig, eine dichte keramische Schicht zu erzeugen und somit die homogen verteilten Ausscheidungen im Stahlsubstrat als zweitrangig zu deklarieren, da deren Anwesenheit außerdem weniger kritisch betrachtet werden kann als Poren im Verbundgefüge. Der Restkohlenstoffgehalt beeinflusste maßgeblich die Korrosionseigenschaften der Verbunde, welcher wiederum von der Suspensionszusammensetzung und der Entbinderungsatmosphäre abhängig war.

Es konnten Prozessparameter für die Herstellung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden mit den verwendeten Materialien festgelegt werden, bei denen die Gefüge- und die Korrosionseigenschaften im Vergleich zu deren Einzelkomponenten nicht negativ beeinflusst wurden. Die Übertragbarkeit von martensitischen auf ferritische sowie von dichten zu porösen oder hoch- auf niedriglegierte Stähle für die Verbindung mit YSZ ist bedingt vorhanden, da durch Effekte wie Wasserstoffversprödung, vermehrte Oxidbildung bei höherer spezifischer Oberfläche oder zusätzliche Ausscheidungs- und Phasenbildung die Fertigungsparameter variieren können. Unter Verwendung von alternativen Verbundpartnern werden zukünftig weitere Metall-Keramik-Werkstoffverbunde gefertigt, um das Verbundportfolio zu erweitern.

Literaturverzeichnis

[1] Kollenberg, W. (2009): Technische Keramik. 2. Auflage, Essen: Vulkan-Verlag GmbH, S. 120 ff, 231-246.

[2] Bechta, S.V.; Krushinov, E.V.; Almjashev, V.I.; Vitol, S.A.; Mezentseva, L.P.; Petrov, Yu.B. et al. (2006): Phase diagram of the ZrO_2–FeO system. In: *Journal of Nuclear Materials* 348 (1-2), S. 114–121.

[3] Jerebstov, D. A.; Mikahailov, G. G.; Sverdina, S.V. (2001): Phase diagram of the system: ZrO_2-Cr_2O_3. In: Ceramics International 27, S. 247–250.

[4] Breslin, M. C. (1993): Process for preparing ceramic-metal composite bodies. BFD, Incorporated am 25.05.1993. Veröffentlichungsnr: US 5214011 A.

[5] Ralph, B.; Yuen, H. C.; Lee, W. B. (1997): The processing of metal matrix composites - an overview. In: Journal of Materials Processing Technology 63, S. 339–353.

[6] Wittig, D.; Glauche, A.; Aneziris, C.G.; Minghetti, T.; Schelle, C.; Graule, T.; Kuebler, J. (2008): Activated pressureless melt infiltration of zirconia-based metal matrix composites. In: Materials Science and Engineering: A 488 (1-2), S. 580–585.

[7] Salmang, H.; Scholze, H., Telle, R. (2007): Keramik. 7. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, S. 784, 817-833.

[8] Krstic, V. D. (1983): On the fracture of brittle-matrix/ductile-particle composites. In: *Philosophical Magazine A* 48 (5), S. 695–708.

[9] Sun, X.; Yeomans, J. A. (1996): Ductile Phase Toughened Brittle Materials. In: *Journal of Materials Science Technology* 12, S. 124–134.

[10] Pemberton, S. R.; Oberg, E. K.; Dean, J.; Tsarouchas, D.; Markaki, A. E.; Marston, L.; Clyne, T. W. (2011): The fracture energy of metal fibre reinforced ceramic composites (MFCs). In: *Composites Science and Technology* 71 (3), S. 266–275.

[11] Wang, Fahui; Liu, Ying (2014): Mechanical and tribological properties of ceramic-matrix friction materials with steel fiber and mullite fiber. In: *Materials & Design* 57, S. 449–455.

[12] Wildan, M.; Edrees, H. J.; Hendry, A. (2002): Ceramic matrix composites of zirconia reinforced with metal particles. In: *Materials Chemistry and Physics* 75, S. 276–283.

[13] Yeomans, J.A. (2008): Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials? In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (7), S. 1543–1550.

[14] Neukam, M. (2010): Verfahrensentwicklung für Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe auf Basis zellularer Ni-Legierungen. Dissertation. Universität Bayreuth

[15] Zhang, Wenquan; Xie, Jianxin; Wang, Congzeng (2004): Fabrication of multilayer 316L/PSZ gradient composite pipes by means of multi-billet extrusion. In: Materials Science and Engineering: A 382 (1-2), S. 371–377.

[16] Aneziris, C.G.; Pfaff, E.M.; Maier, H.R. (2000): Fine grained Mg-PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel processing. In: Journal of European Ceramic Society 20, S. 1729–1737.

[17] Ehinger, D.; Krüger, L.; Martin, U.; Weigelt, C.; Aneziris, C.G. (2015): Buckling and crush resistance of high-density TRIP-steel and TRIP-matrix composite honeycombs to out-of-plane compressive load. In: International Journal of Solids and Structures 66, S. 207–217.

[18] Aneziris, Christos G.; Schärfl, Wolfgang; Biermann, Horst; Martin, Ullrich (2009): Energy-Absorbing TRIP-Steel/Mg-PSZ Composite Honeycomb Structures Based on Ceramic Extrusion at Room Temperature. In: International Journal of Applied Ceramic Technology 6 (6), S. 727–735.

[19] Berek, H.; Ballaschk, U.; Aneziris, C.G.; Losch, K.; Schladitz, K. (2015): The correlation of local deformation and stress-assisted local phase transformations in MMC foams. In: Materials Characterization 107, S. 139–148.

[20] Glage, A.; Weider, M.; Hasterok, M.; Weidner, A.; Eigenfeld, K.; Aneziris, C.G.; Biermann, H. (2011): Mechanical properties of metal matrix composites based on TRIP steel and ZrO2 ceramic foams. In: Procedia Engineering 10, S. 548–555.

[21] Martin, S.; Richter, S.; Poklad, A.; Berek, H.; Decker, S.; Martin, U. et al. (2013): Orientation relationships between phases arising during compression testing in ZrO2–TRIP-steel composites. In: Journal of Alloys and Compounds 577, S. S578–S582.

[22] Wolf, Steffen; Martin, Stefan; Krüger, Lutz; Martin, Ulrich (2014): Constitutive modelling of the rate dependent flow stress of cast high-alloyed metastable austenitic TRIP/TWIP steel. In: Materials Science and Engineering: A 594, S. 72–81.

[23] Oppelt, Marie; Aneziris, Christos G. (2015): Analysis and evaluation of different influencing factors in processing of hollow and full beads based on TRIP steel. In: Journal of Alloys and Compounds 634, S. 43–49.

[24] Wenzel, Claudia; Aneziris, Christos G.; Pranke, Katja (2015): Metal-Matrix Composites Prepared by Paper-Manufacturing Technology. In: Metallurgical and Materials Transactions A. S. 160-169.

[25] Schärfl, Wolfgang; Berek, Harry; Aneziris, Christos G.; Weider, Marco; Yanina, Anna (2011): Phase Composition of Mg-PSZ in Manganese Alloyed TRIP-Steel MMC Processed via Steel Casting and Conductive Sintering. In: Adv. Eng. Mater. 13 (6), S. 480–486.

[26] Weigelt, Christian; Jahn, Elisabeth; Berek, Harry; Aneziris, Christos G.; Eckner, Ralf; Krüger, Lutz (2015): Joining of Zirconia Reinforced Metal-Matrix Composites by a Ceramics-Derived Technology. In: Adv. Eng. Mater. 17 (9), S. 1357–1364.

[27] Wenzel, C.; Aneziris, C.G. (2011): Ceramic matrix composites based on Mg-PSZ with Cr–Ni-steel-additions with improved thermo-mechanical properties. In: Materials Science and Engineering: B 176 (1), S. 32–40.

[28] Potente, H.; Hahn, O. (2002): Möglichkeiten und Grenzen des Fügens von Sinterkeramiken und -metallen im Grünlingsstadium. Vortrag, Universität Paderborn

[29] Dourandish, M.; Simchi, A. (2009): Study the sintering behavior of nanocrystalline 3Y-TZP/430L stainless-steel composite layers for co-powder injection molding. In: Journal of Materials Science 44 (5), S. 1264–1274.

[30] Dourandish, M.; Simchi, A.; Hokamoto, K.; Tanaka, S. (2011): Phase formation during sintering of nanocrystalline zirconia/stainless steel functionally graded composite layers. In: Materials Letters 65 (3), S. 523–526.

[31] Watanabe, Y.; Kawamoto, A.; Matsuda, K. (2002): Particle size distributions in functionally graded materials fabricated by the centrifugal solid-particle method. In: Composites Science and Technology 62, S. 881–888.

[32] Brands, K. (2010): Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen. Dissertation. Forschungszentrum Jülich

[33] Pietrzak, Katarzyna; Kaliński, Dariusz; Chmielewski, Marcin (2007): Interlayer of Al_2O_3–Cr functionally graded material for reduction of thermal stresses in alumina–heat resisting steel joints. In: Journal of the European Ceramic Society 27 (2-3), S. 1281–1286.

[34] Yeo, J.-G.; Jung, Y.-G.; Choi, S.-C. (1998): Zirconia-Stainless Steel Functionally Graded Material by Tape Casting. In: Journal of European Ceramic Society 18, S. 1281–1285.

[35] Haferkamp, H.; Deutschmann, M. (2006): Gradierter Werkstoffverbund Stahl-Keramik mittels Laserstrahlung. Schlussbericht IPL-LUT (03N5043). TU Dresden

[36] Mishina, H.; Inumaru, Y.; Kaitoku, K. (2008): Fabrication of ZrO2/AISI316L functionally graded materials for joint prostheses. In: Materials Science and Engineering: A 475 (1-2), S. 141–147.

[37] Tokita, Masao (1999): Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering. In: MSF 308-311, S. 83–88.

[38] Schmauder, S. (1998): Mikro/Mesomechanische Modellierung des mechanischen Verhaltens von Metall/Keramik-Gradientenwerkstoffen. Staatliche Materialprüfanstalt (MPA), Bericht. Universität Stuttgart

[39] Teng, L. D.; Wang, F. M.; Li, W. C. (2000): Thermodynamics and microstructure of Ti–ZrO_2 metal–ceramic functionally graded materials. In: Materials Science and Engineering: A 293, S. 130–136.

[40] Böhler Edelstahl GmbH & Co. KG (2010): 17-4 PH. N700DE. Datenblatt, www.bohler-edelstahl.com/files/N700DE.pdf

[41] Forschungszentrum Jülich (2010): Crofer® 22 APU. Material Data Sheet No. 4046. Hg. v. ThyssenKrupp VDM GmbH. www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Crofer_22_ APU.pdf (06.10.2015)

[42] Ye, Hezhou; Liu, Xing Yang; Hong, Hanping (2008): Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding—A review. In: Journal of Materials Processing Technology 200 (1-3), S. 12–24.

[43] Imgrund, P.; Rota, A.; Petzoldt, F.; Simchi, A. (2007): Manufacturing of multi-functional micro parts by two-component metal injection moulding. In: Int. J. Adv. Manuf. Technol. 33 (1-2), S. 176–186.

[44] Simchi, A.; Rota, A.; Imgrund, P. (2006): An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites. In: Materials Science and Engineering: A 424 (1-2), S. 282–289.

[45] Ye, Hezhou; Liu, Xing Yang; Hong, Hanping (2008): Sintering of 17-4PH stainless steel feedstock for metal injection molding. In: Materials Letters 62 (19), S. 3334–3336.

[46] Dobrzański, L.A.; Brytan, Z.; Grande, M.A.; Rosso, M.; Pallavicini, E.J. (2005): Properties of vacuum sintered duplex stainless steels. In: Journal of Materials Processing Technology 162-163, S. 286–292.

[47] Koseski, Ryan P.; Suri, Pavan; Earhardt, Nicholas B.; German, Randall M.; Kwon, Young-Sam (2005): Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering. In: Materials Science and Engineering: A 390 (1-2), S. 171–177.

[48] Mariappan, R.; Kumaran, S.; Rao, T. Srinivasa (2009): Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels. In: Materials Science and Engineering: A 517 (1-2), S. 328–333.

[49] Bargel, H.-J.; Schulze, G. (2012): Werkstoffkunde. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg. Springer Verlag. S. 188-194, 266-278.

[50] AK Steel Corporation (2007): 17-4PH Datenblatt, www.aksteel.com/pdf/ markets_products/stainless/precipitation/17-4_PH_Stainless_Steel_PDB_201404.pdf

[51] Wu, Y.; German, R. M.; Blaine, D.; Marx, B.; Schlaefer, C. (2002): Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel. In: Journal of Materials Science 37, S. 3573–3583.

[52] Murray, K.; Coleman, A. J.; Tingskog, T. A.; Whychell, D. T.: Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of MIM 17-4 PH. smt.sandvik.com/globalassets/global/downloads/products_downloads/metal_powders/technical_papers/effect-of-particle-size-distribution-on-processing-and-properties-of-mim-17-4ph.pdf (06.10.2015)

[53] ThyssenKrupp Steel AG: Crofer 22APU- ein neuer Werkstoff für Brennstoffzellen. http://www.thyssenkrupp.com/de/presse/art_detail.html&eid=tk_pnid930.

[54] Quadakkers, W. J.; Pirón-Abellán, J.; Shemet, V. (2004): Metallic materials in solid oxide fuel cells. In: Materials Research 7 (1), S. 203–208.

[55] Scott, H. G. (1975): Phase relationships in the zirconia-yttria system. In: Journal of Materials Science 10, S. 1527–1535.

[56] Stubican, V. S.; Hink, R. C.; Ray, S. P. (1978): Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2-Y_2O_3. In: Journal of the American Ceramic Society 61 (1-2), S. 17–21.

[57] Liu, D.-M.; Lin, J.-T. (1999): Influence of ceramic powders of different characteristics on particle packing structure and sintering behaviour. In: Journal of Materials Science 34, S. 1959–1972.

[58] Li, Jie; Tang, Zilong; Zhang, Zhongtai; Luo, Shaohua (2003): Study of factors influencing the microstructure and phase content of ultrafine Y-TZP. In: Materials Science and Engineering: B 99 (1-3), S. 321–324.

[59] Xu, Fangfang; Wen, Shulin (1996): HREM study of the tetragonal/monoclinic interfacial fine structure in ZrO_2, associated with the martensitic transformation. In: Materials Letters 28, S. 401–407.

[60] Zhu, W.Z. (1996): Grain Size Dependence of the Transformation Temperature of Tetragonal to Monoclinic Phase in $Zr0_2$ (Y_20_3) Ceramics. In: Ceramics International 22, S. 389–395.

[61] Zhu, W.Z.; Lei, T.C.; Zhou, Y.; Ding, Z.S. (1995): Effect of cooling rate on tetragonal to monoclinic transformation in hot pressed $Zr0_2$ (Y_20_3) ceramics. In: Scripta Metallurgica et Materialia 33 (9), S. 1439–1444

[62] Zhu, W.Z.; Yan, M. (1997): Effect of Grain Size on the Kinetics of Isothermal Tetragonal to Monoclinic Transformation in $Zr0_2$ (2 mol% Y_20_3) Ceramics. In: Journal of European Ceramic Society 17, S. 1729–1739.

[63] Casellas, D.; Feder, A.; Llanes, L.; Anglada, M. (2001): Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics. In: Scripta Materialia 45, S. 213–220.

[64] Darolia, R.; Rigney, J. D. (2003): Thermal barrier coating with improved strength and fracture toughness. General Electric Company am 16.12.2003. Veröffentlichungsnr: US 6663983 B1.

[65] Green, David J. (1983): A Technique for Introducing Surface Compression into Zirconia Ceramics. In: Communications of the American Ceramic Society, S. 178–179.

[66] Mazaheri, Mehdi; Simchi, A.; Dourandish, M.; Golestani-Fard, F. (2009): Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts. In: Ceramics International 35 (2), S. 547–554.

[67] Mohd Foudzi, Farhana; Muhamad, Norhamidi; Bakar Sulong, Abu; Zakaria, Hafizawati (2013): Yttria stabilized zirconia formed by micro ceramic injection molding: Rheological properties and debinding effects on the sintered part. In: Ceramics International 39 (3), S. 2665–2674.

[68] Rosenberger, K. (2003): „Maschinenelemente – Verbindungselemente“, Vorlesung, HTWK Leipzig

[69] Doege, E.; Behrens, B.-A. (Hg.) (2010): Handbuch Umformtechnik. Grundlagen, Technologien, Maschinen. 2. Aufl.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 400-408.

[70] Economos, G.; Kingery, W. D. (1953): Metal-Ceramic Interactions: II, Metal-Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures. In: Journal of the American Ceramic Society 36 (2), S. 403–409.

[71] Evans, A. G.; Lu, M. C.; Schmauder, S.; Rühle, M. (1986): Some Aspects of the mechanical strength of ceramic/metal bonded systems. In: *Acta metallica* 34 (8), S. 1643–1655.

[72] Shirzadi, A. A.; Zhu, Y.; Bhadeshia, H.K.D.H. (2008): Joining ceramics to metals using metallic foam. In: *Materials Science and Engineering: A* 496 (1-2), S. 501–506.

[73] Hanson, W. B.; Ironside, K. I.; FEernie, J. A. (2000): Active Metal Brazing of Zirconia. In: Acta Materialia 48, S. 4673–4676.

[74] Weil, K. S.; Hardy, J. S., Kim, J. Y. (2006): Oxidation Ceramic to Metal Braze seals for applications in high temperature electrochemical devices and method of making. Patent, Veröffentlichungsnummer: US 7 055 733 B2.

[75] Fergus, Jeffrey W. (2005): Sealants for solid oxide fuel cells. In: Journal of Power Sources 147 (1-2), S. 46–57.

[76] Kaur, Bhupinder; Singh, K.; Pandey, O.P. (2012): Microstructural study of Crofer 22APU-glass interface for SOFC application. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (4), S. 3839–3847.

[77] Smeacetto, F.; Salvo, M.; Ferraris, M.; Casalegno, V.; Asinari, P. (2008): Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. In: Journal of the European Ceramic Society 28 (3), S. 611–616.

[78] Smeacetto, F.; Salvo, M.; Ferraris, M.; Cho, J.; Boccaccini, A.R. (2008): Glass–ceramic seal to join Crofer 22APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs. In: Journal of the European Ceramic Society 28 (1), S. 61–68.

[79] Lee, Sungkyu; Kang, Kyoung-Hoon; Hong, Hyun Seon; Yun, Yongseung; Ahn, Jae-Hwan (2009): Interfacial morphologies between NiO–YSZ fuel electrode/316 stainless steel as the interconnect material and B–Ni3 brazing alloy in a solid oxide fuel cell system. In: Journal of Alloys and Compounds 488 (1), S. L1–L5.

[80] Singh, Mrityunjay; Shpargel, Tarah P.; Asthana, Rajiv (2008): Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and Ti-based brazes. In: Journal of Materials Science 43 (1), S. 23–32.

[81] Lin, Kun-Lin; Singh, Mrityunjay; Asthana, Rajiv (2012): TEM characterization of Au-based alloys to join YSZ to steel for SOFC applications. In: Materials Characterization 63, S. 105–111.

[82] Lin, Kun-Lin; Singh, Mrityunjay; Asthana, Rajiv (2014): Characterization of yttria-stabilized-zirconia/stainless steel joint interfaces with gold-based interlayers for solid oxide fuel cell applications. In: Journal of the European Ceramic Society 34 (2), S. 355–372.

[83] Singh, M.; Shpargel, Tarah P.; Asthana, Rajiv (2007): Brazing of Stainless Steel to Yttria-Stabilized Zirconia Using Gold-Based Brazes for Solid Oxide Fuel Cell Applications. In: Journal of Applied Ceramic Technology (2), S. 119–133.

[84] Weil, K. Scott; Rice, Joseph P. (2005): Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal. In: Scripta Materialia 52 (11), S. 1081–1085.

[85] Gorji, A. H.; Simchi, A.; Kokabi, A. H. (2015): Development of composite silver/nickel nanopastes for low temperature joining of yttria-stabilized zirconia to stainless steels. In: Ceramics International 41 (1), S. 1815–1822.

[86] Kuhn, B.; Wessel, E.; Malzbender, J.; Steinbrech, R. W.; Singheiser, L. (2010): Effect of isothermal aging on the mechanical performance of brazed ceramic/metal joints for planar SOFC-stacks. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (17), S. 9158–9165.

[87] Lin, Kun-Lin; Singh, Mrityunjay; Asthana, Rajiv (2012): Interfacial characterization of YSZ-to-steel joints with Ag–Cu–Pd interlayers for solid oxide fuel cell applications. In: Ceramics International 38 (3), S. 1991–1998.

[88] Singh, M.; Shpargel, T. P.; Asthana, R. (2008): Braze oxidation behavior and joint microstructure in YSZ/steel joints made using palladium brazes for SOFC applications. In: Materials Science and Engineering: A 485 (1-2), S. 695–702.

[89] Hao, H.; Wang, Y.; Jin, Z.; Wang, X. (1995): Joining of Zirconia Ceramic to Stainless Steel and to Itself Using $Ag_{57}Cu_{38}Ti_5$ Filler Metal. In: Journal of the American Ceramic Society (78), S. 2157–2160.

[90] Lin, Kun-Lin; Singh, Mrityunjay; Asthana, Rajiv; Lin, Chao-Hsien (2014): Interfacial and mechanical characterization of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel joints fabricated using Ag–Cu–Ti interlayers. In: Ceramics International 40 (1), S. 2063–2071.

[91] Durov, A. V.; Naidich, Y. V.; Kostyuk, B. D. (2015): Investigation of interaction of metal melts and zirconia. In: Journal of Materials Science (40), S. 2173–2178.

[92] Scholl, R. (2003): Verfahren zur Herstellung feiner Metall-, Legierungs und Verbundpulver. H. C. Starck am 117.2003. Veröffentlichungsnr: DE 10331785 A1.

[93] Slawik, Tim; Bergner, Anne; Puschmann, Roberto; Franke, Peter; Raethel, Jan; Behnisch, Thomas et al. (2014): Metal-Ceramic Layered Materials and Composites Manufactured Using Powder Techniques. In: Adv. Eng. Mater. 16 (10), S. 1293–1302.

[94] Quirmbach, P.; Hölzgen, M.; Vuin, A. (2004): Flüssigkeit, deren Verwendung zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Eisen- oder Edelstahlbasis. Zschimmer&Schwarz am 04.11.2004. Veröffentlichungsnr: DE 102004053222 B3.

[95] Heunisch, A.; Dellert, A.: Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products. In: Journal of European Ceramic Society 30, S. 3397-3406.

[96] Carlström, Elis (2010): Binders in water-based tape casting. swerea IVF. Multilayer - Tape Casting Workshop. Karlsruhe, 17.03.2010

[97] Albano, María P.; Garrido, Liliana B. (2006): Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. In: Materials Science and Engineering: A 420 (1-2), S. 171–178.

[98] Zakrocki, M. (2010): Overview of different lamination techniques. Student of Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, Bericht. Wroclaw

[99] Piwonski,M. A., Rossen, A. (1998): Low Pressure Lamination of Ceramic Green Tapes by Gluying at Room Temperature, In: Journal of European Ceramic Society 19, S. 263-270.

[100] Bulatova, R.; Jabbari, M.; Kaiser, A.; Della Negra, M.; Andersen, K. B.; Gurauskis, J.; Bahl, C.R.H. (2014): Thickness control and interface quality as functions of slurry formulation and casting speed in side-by-side tape casting. In: Journal of the European Ceramic Society 34 (16), S. 4285–4295.

[101] Slawik, T. (2010): Herstellung technischer Keramiken mit Hilfe der Streichtechnologie in der Papierindustrie. Großer Beleg. TU Dresden

[102] Slawik, T. (2011): Anwendung papiertechnologischer Verfahren zur Darstellung von Halbzeugen für flächenhafte funktionelle Metall- und Metall-Nichtmetall-Schichtverbunde. Diplomarbeit. TU Dresden

[103] Klose, P. (2009): Charakterisierung spritzgegossener Stahl-Keramik-Verbunde. Großer Beleg. TU Dresden

[104] Svoboda, H. (2007): Untersuchungen zum 2-Komponenten-Spritzgießen von Stahl – Zirkoniumoxid – Verbundbauteilen. Diplomarbeit. TU Dresden

[105] Baumann, Andreas (2010): Pulverspritzguss von Metall-Keramik-Verbunden. Dissertation. TU Bergakademie Freiberg

[106] Brieseck, M. (2007): Folien aus Keramik und Pulvermetall für komplex geformte Serien-Werkstoffverbunde, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg

[107] Börner, K. (2008): Folienfertigung aus Keramik- und Metallpulver auf Basis eines kommerziellen Bindersortiments. Ingenieurpraktikum. TU Bergakademie Freiberg

[108] Schroth, M. (2006): Entwicklung und Herstellung von Grünfolien für Keramik/Metall. Belegarbeit. HTW Dresden

[109] Fischer, P. (2008): Keramik-Stahl-Verbunde mit gradiertem Übergang durch Foliengießen. Ingenieurpraktikum. HTW Dresden

[110] Scheithauer, U.; Slawik, T.; Scholl, R.; Handke, T.; Moritz, T.; Baumann, A. et al. (2012): Spiralwickeln keramischer und pulvermetallurgischer Grünfolien. In: Keramische Zeitschrift 64 (1), S. 35–39

[111] Krüger, H. (2011): Verfahrensentwicklung folientechnologischer Stahl-Keramik-Verbunde. Großer Beleg. TU Dresden

[112] McGeary, R. K. (1961): Mechanical Packing of Spherical Particles. In: Journal of the American Ceramic Society 44 (10), S. 513–522.

[113] Nogi, K. (2010): The role of wettability in metal–ceramic joining. In: Scripta Materialia 62 (12), S. 945–948.

[114] Muñoz, M. C.; Gallego, S.; Beltrán, J. I.; Cerdá, J. (2006): Adhesion at metal–ZrO2 interfaces. In: Surface Science Reports 61 (7), S. 303–344.

[115] Ou, H.; Sahli, M.; Gelin, J.-C.; Barrière, T. (2014): Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components. In: Powder Technology 268, S. 269–278.

[116] Dourandish, Mahdi; Simchi, Abdolreza; Tamjid Shabestary, Elnaz; Hartwig, Thomas (2008): Pressureless Sintering of 3Y-TZP/Stainless-Steel Composite Layers. In: Journal of the American Ceramic Society 91 (11), S. 3493–3503.

[117] Heaney, D. F.; Suri, P.; German, R.M. (2003): Defect-free sintering of two material powder injection molded components. Part 1 - Experimental investigations. In: Journal of Materials Science 38, S. 1–6.

[118] Yeo, J.-G.; Jung, Y.-G.; Choi, S.-C. (1998): Design and microstructure of ZrO2/SUS316 functionally graded materials by tape casting. In: Materials Letters 37, S. 304–311.

[119] Jung, Y.-G.; Choi, S.-C.; Oh, C.-S.; Paik, Ungyu (1997): Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing. In: Journal of Materials Science 32, S. 3841–3850.

[120] Jung, Y.-G.; Paik, Ungyu; Choi, S.-C. (1999): Influence of the particle size and phase type of zirconia on the fabrication and residual stress of zirconia/stainless-steel 304 functionally gradient material. In: Journal of Materials Science 34, S. 5407–5416.

[121] Jung, Yeon-Gil; Ha, Chang-Gi; Shin, Jong-Ho; Hur, Sung-Kang; Paik, Ungyu (2002): Fabrication of functionally graded ZrO2/NiCrAlY composites by plasma activated sintering using tape casting and its thermal barrier property. In: Materials Science and Engineering: B 323, S. 110–118.

[122] Dutra, G. B.; Mulser, M.; Petzoldt, F. (2011): Interface formation and diffusion of alloying elements during cosintering of MIM 316L/17-4PH stainless steel parts: experiments and simulation. In: Powder Metallurgy 54 (5), S. 614–619.

[123] Dutra, G. B. (2011): Thermodynamic and One-Dimensional Kinetic Simulations applied to Material Interfaces Produced via Powder Metallurgy Processes. Dissertation. Fachbereich Produktionstechnik. Universität Bremen

[124] Ondracek, G.; Wedemeyer, H. (1975): Freie Bildungsenthalpien und Metall-Keramik-Wechselwirkungen. In: Sprechsaal 108 (3-4), S. 55–74.

[125] Hauffe, K. (1985): Gegen Flußsäure korrosionsbeständige Werkstoffe. In: Zeitschrift Werkstofftechnik 16, S. 259–270.

[126] Oblak, Cedomir; Verdenik, Ivan; Swain, Michael V.; Kosmac, Tomaz (2013): Survival-rate Analysis of Surface Treated Dental Zirconia (Y-TZP) Ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Medicine

[127] Johannes, M.; Schneider, J. (2012): Processing of nanostructured Zirconia Composite Ceramics with High Aging Resistance. In: Journal of Ceramic Science Technology (03), S. 151–158.

[128] Di Giampaolo, A.R.; González, Y.; Gutiérrez-Campos, D. (1999): Corrosion Behavior of Aerosol Thermal Sprayed ZrO_2 Coatings. In: Advanced Performance Materials 6, S. 39–51.

[129] Liu, R.L.; Yan, M.F. (2010): The microstructure and properties of 17-4PH martensitic precipitation hardening stainless steel modified by plasma nitrocarburizing. In: Surface and Coatings Technology 204 (14), S. 2251–2256.

[130] Esfandiari, M.; Dong, H. (2007): The corrosion and corrosion–wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. In: Surface and Coatings Technology 202 (3), S. 466–478.

[131] Liu, R.L.; Yan, M.F. (2010): Improvement of wear and corrosion resistances of 17-4PH stainless steel by plasma nitrocarburizing. In: Materials & Design 31 (5), S. 2355–2359.

[135] Gary Yang, Z.; Walker, M.; Xia, G. (2003): Advanced Alloy Interconnect Development. SECA CTP Review Meeting. Albany, NY, 30.09.2003

[136] Hammer, J.; Laney, S.; Pettit, F.; Meier, G. (2003): Fundamental Studies of the durability of materials for Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells. SECA Core Technology Program Review, 01.10.2003

[137] Palcut, Marián; Mikkelsen, Lars; Neufeld, Kai; Chen, Ming; Knibbe, Ruth; Hendriksen, Peter V. (2010): Corrosion stability of ferritic stainless steels for solid oxide electrolyser cell interconnects. In: Corrosion Science 52 (10), S. 3309–3320.

[138] Piccardo, P.; Chevalier, S.; Molins, R.; Viviani, M.; Caboche, G.; Barbucci, A. et al. (2006): Metallic interconnects for SOFC: Characterization of their corrosion resistance in hydrogen/water atmosphere and at the operating temperatures of differently coated metallic alloys. In: Surface and Coatings Technology 201 (7), S. 4471–4475.

[139] Hill, H.; Huth, S.; Weber, S.; Theisen, W. (2011): Corrosion properties of a plastic mould steel with special focus on the processing route. In: Materials and Corrosion 62 (5), S. 436–443.

[140] Weigelt, Christian; Berek, Harry; Aneziris, Christos G.; Wolf, Steffen; Eckner, Ralf; Krüger, Lutz (2015): Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. In: Ceramics International 41 (2), S. 2328–2335.

[141] Aneziris, C.G.; Pfaff, E.M.; Maier, H.R. (2000): Corrosion mechanisms of low porosity ZrO_2 based materials during near net shape steel casting. In: Journal of European Ceramic Society 20, S. 159–168.

[142] Atik, M.; Aegerter, M.A. (1992): Corrosion resistant ZrO2 Sol-Gel Coating on Stainless Steel. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 271, S. 471–478.

[143] Atik, M.; Messaddeq, S.H.; Luna, F.P.; Aegerter, M.A. (1996): Zirconia sol-gel coatings deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media. In: Journal of Materials Science Letters 15, S. 2051–2054.

[144] Badwal, S. (2001): Stability of solid oxide fuel cell components. In: Solid State Ionics 143 (1), S. 39–46.

[145] [Bra06] Brandner, M. (2006): Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen. Dissertation. Universität Bochum, Bochum. Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieforschung (IEF)

[146] Brandner, Marco; Bram, Martin; Froitzheim, Jan; Buchkremer, H.P.; Stöver, D. (2008): Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC. In: *Solid State Ionics* 179 (27-32), S. 1501–1504.

[147] Lin, Kun-Lin; Singh, Mrityunjay; Asthana, Rajiv (2015): Effect of short-term aging on interfacial and mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ)/stainless steel joints. In: Journal of the European Ceramic Society 35 (3), S. 1041–1053.

[148] Wielage, B.; Klose, H., Hofmann, U. (2002): Einfluss der Korrosionsbeständigkeit von Metall-Keramik-Verbindungen auf deren Langzeitverhalten. Abschlussbericht (DVS-Nr.: 7.031 / AiF-Nr.: 12.579 B). TU Chemnitz

[149] Spieß, L.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Teichert, G. (2005): Moderne Röntgenbeugung. 1. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, S. 81-83.

[150] Blumenthal, G.; Linke, D.; Vieth, S. (2006): Chemie – Grundwissen für Ingenieure. 1. Auflage, Wiesbaden, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, S. 139-144.

[151] Burkert, Andreas; Lehmann, J.; Burkert, Annette (2013): Entwicklung eines Korrosionsprüfverfahrens für Verarbeiter nichtrostender Stähle. BAM, MDZ e.V. Forschungsseminar, Magdeburg, 04.04.2013

Abkürzungsverzeichnis

(3)Y-	(3 Mol%) Y_2O_3-stabilisiert
AE	Arbeitselektrode
AMP	2-Amino-2-Methyl-1-Propanol
AT	Attritor
BSE	Rückstreuelektronen (Backscattered Electron)
CMC	keramische Verbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composites)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
DMEM	Nährmedium für Zellkulturen (Dulbeccos Modified Eagle Medium)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Diffraction)
FESEM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Field Emission Scanning Electron Microscope)
FGM	Gradientenwerkstoffe (Functionally Graded Materials)
GE	Gegenelektrode
HEM	Hochenergiemahlung
HRTEM	hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (High-Resolution Transmission Electron Microscope)
KE	kleine Exzenterschwingmühle
LTCC	Niedertemperatur-Einbrand-Keramiken (Low Temperature Co-fired Ceramic)
M/K	asymmetrischer Metall-Keramik-Verbund
M/K/M	symmetrischer Metall-Keramik-Metall-Verbund
MMC	Metal Matrix Composites
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)
MSC	metallgetragene Brennstoffzelle (Metal Supported Cell)
OCP	Ruhepotential (Open Circuit Potential)
PA	Polyacrylat
PSZ	partiell stabilisiertes Zirkoniumdioxid (Partially Stabilized Zirconia)
PVA	Polyvinylalkohol
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)
RE	Referenzelektrode
RFA	Röntgenfloureszensanalyse
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen (Secondary Electron)
SFB	Sonderforschungsbereich
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
SPS	Spark Plasma Sintering
TAK	thermischer Ausdehungskoeffizient
TBC	Wärmedämmschicht (Thermal Barrier Coating)
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TRIP	umwandlungsbewirkte Plastizität (Transformation Induced Plasticity)
TWIP	Zwillingsbildung induzierte Plastizität (Twinning Induced Plasticity)
TZP	tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid (Tetragonal Stabilized Zirconia)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction)
YSZ	3 Mol% Y_2O_3-teilstabilisiertes ZrO_2

Abbildungsverzeichnis

2-1 FGM aus ZrO_2 und 316L aufgebaut aus 6 Schichten mit 5 Grenzflächen
2-2 Kristallstrukturen und Umwandlungstemperaturen der ZrO2-Modifikationen
2-3 Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte beim Form-, Kraft- und Stoffschluss
2-4 Querschliff Crofer 22APU/SACN/YSZ Verbund nach der Auslagerung in Luft, 800°C
2-5 Aufbau gradierte Mehrlagenstruktur mittels Laminiertechnik und Grün-in-Grün Gießen
2-6 316L- und 420/3Y-TZP Verbunde mit Delaminationserscheinungen und Interface
2-7 Oxidschichten auf Crofer 22APU in feuchten H_2, Luft mit 1% Dampf und Sauerstoff

3-1 Fließschema zur Prozessroute der Verbundherstellung
3-2 FESEM-Aufnahmen der plättchenförmigen AT- und spratzigen KE-Partikel
3-3 Prinzip der Attritormahlung und der Hochenergiemahlung
3-4 Struktur des Polyvinylakohols und Polyacrylats
3-5 Thermogravimetrische Analyse des PVA- und PA-Binders in Luft bis 700°C
3-6 Oxidationsverhalten der 17-4PH und Crofer 22APU Stähle anhand einer TGA
3-7 Versuchsaufbau Strauss-Test
3-8 Nachweis-Pads für den Farbtest, Nachweis Passivschichtschädigung Schweißnaht
3-9 Aufbau für die Bestimmung des Ruhepotentials und der Zyklovoltagramme

4-1 Dilatometerkurve der YSZ- und 17-4PH-Folie bis 1400°C
4-2 FESEM-Aufnahmen Charge 1 und 2, gesinterten YSZ-, 17-4PH-Folien im Querschliff
4-3 Querschliffe der YSZ-Einzelfolie und -schicht im Verbund mit 17-4PH
4-4 Einfluss Entbinderungsatmosphäre Luft bzw. Wasserstoff auf 17-4PH-YSZ-Verbunde
4-5 FESEM-Aufnahme eines M/K/M-Verbundes und Demonstrator der bipolaren Schere
4-6 17-4PH-YSZ-Verbunde der Charge 1 und 2
4-7 Crofer 22APU-YSZ-Verbunde, Sinterung in Argon, 20%H_2/80%Ar und Wasserstoff
4-8 Diffraktogramme des Crofer 22APU- und 17-4PH-Pulvers und gesinterte Folien
4-9 RFA-Analyse des 17-4PH Pulvers, Referenzstahl, Charge 1 und 2, Datenblatt
4-10 FESEM-Aufnahmen, 17-4PH Folienquerschliffe, Charge 1 und 2
4-11 FESEM-Aufnahmen der inneren Bereiche eines Crofer 22APU-Folienquerschliffs
4-12 Oberflächen der 17-4PH Einzelfolien der Charge 1 (links) und 2 (rechts)
4-13 Diffraktogramme des YSZ-Pulvers und der gesinterten YSZ-Folie
4-14 Grenzfläche eines 17-4PH-YSZ-Verbundes, Charge 1, mit Grenzflächenphasen
4-15 TEM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der 17-4PH-YSZ-Grenzflächenphase
4-16 REM-Aufnahme der Grenzfläche anhand der YSZ- und Crofer 22APU-Oberfläche
4-17 Oxidbildung in Wasserstoffatmosphäre bis 1400°C
4-18 Bildung von Chromcarbid und Chromoxid in unterschiedlichen Atmosphären
4-19 Wasserdampfpartialdruck in 20%H_2/80%Ar einer Fe-Cr-Legierung
4-20 Schnelltests an 5 Verbundproben der Charge 1 und 2
4-21 Verbundproben der Charge 1 und 2 in wässrigen Medien bei 90°C
4-22 Verbundproben der Charge 1 und 2 in Schweißsimulanz und DMEM bei 37°C
4-23 Masseänderung der Charge 1 und 2 in 1M HCl bei 25°C über 192h
4-24 Masseänderung der Verbund- und Einzelfolien der Charge 2 in 1M HCl bei 25°C
4-25 Vergleich der Masseänderung, Charge 1, 2 und Stahl-Einzelfolien in 1M HCl bei 25°C
4-26 Vergleich der Masseänderung, Charge 1 und 2, DMEM und Schweißsimulanz
4-27 Masseverlust der Charge 1 und 2 nach Auslagerung in 1M H_2SO_4 bei 90°C
4-28 Einfluss der Sättigung des Mediums auf die Korrosionsrate in 1M H_2SO_4 bei 50°C

4-29 Ruhepotentiale der Verbund- und Einzelfolien der Charge 1, 2 und Referenzstahl
4-30 Verbundprobe der Charge 2 mit den Ruhepotentialen von vier Messpunkten
4-31 Zylovoltammogramme von Verbund- und Einzelfolien, Charge 1, 2 und Referenzstahl
4-32 Zylovoltammogramm der Verbundprobe der Charge 2 an Messpunkt 1
4-33 Verbundproben der Charge 1 und 2, H_2SO_4
4-34 Verbundprobe der Charge 1, H_2SO_4
4-35 Verbundproben der Charge 1 und 2, DMEM
4-36 Verbundproben der Charge 1 und 2, Schweißsimulanz
4-37 Verbundprobe und Stahl-Einzelfolie der Charge 1, Salzsprühnebel
4-38 Verbundprobe und Einzelfolien der Charge 1, Wasserdampf
4-39 Verbundproben der Charge 1, H_2SO_4
4-40 Verbundproben der Charge 2, H_2SO_4
4-41 Stahlseite der Verbund- und Einzelfolie, Charge 2, H_2SO_4
4-42 Stahl-Einzelfolie der Charge 1 und 2, Strauss-Test
4-43 Stahl- und Keramikoberfläche der Verbundfolien, Charge 1 und 2, DMEM
4-44 Einzelfolien der Charge 1 und 2, DMEM
4-45 Verbundproben der Charge 1 und 2, Schweißsimulanz
4-46 Verbundproben der Charge 1 und 2, Meerwasser
4-47 Oberflächen der Stahlseite und Einzelfolien, Charge 1, Salzsprühnebel
4-48 Stahl- und Keramikseite der Verbund- und Einzelfolien, Charge 1, Wasserdampf
4-49 Stahl- und Keramikseite, Charge 1, H_2SO_4
4-50 Stahl- und Keramikseite, Charge 2, H_2SO_4
4-51 Phasenanalyse Stahlfolie der Charge 1 und 2 nach dem Strauss-Test
4-52 Phasenanalyse der Stahlseite, Charge 1 und 2, DMEM
4-53 Phasenanalyse der Stahlseite, Charge 1 und 2, Schweißsimulanz
4-54 Phasenanalyse der Stahlseite, Charge 1 und 2, Meerwasser
4-55 Phasenanalyse der Charge 1, Stahlseite, Salzsprühnebel und Wasserdampf
4-56 Diffraktogramme in grenzflächennahen Bereichen der YSZ-Schicht von Charge 1

Tabellenverzeichnis

2-1 Eigenschaften und Zusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe [1,7,40-41]

3-1 Pulverherstellung und -eigenschaften der verwendeten Werkstoffe
3-2 Partikeleigenschaften der Mahlprodukte aus Attritor und Exzenterschwingmühle
3-3 Anteile der Zusatzstoffe in Ma% bezogen auf 100g Pulver
3-4 Übersicht der Parameterkombinationen in den Prozessschritten
3-5 Versuchsplan der allgemeinen und anwendungsspezifischen Korrosionstests

4-1 Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Ausgangspulver und entbinderten Einzelfolien
4-2 Verbrennungsrückstände der Zusatzstoffe anhand TGA mit 5 K/min bis 600°C
4-3 Kohlenstoffgehalt Ausgangspulver, entbinderte 17-4PH-YSZ Einzel-, Verbundfolien

A1 Auslagerung bei 90°C in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser
A2 Auslagerung bei 25°C in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser
A3 Auslagerung bei 37°C in Schweißsimulanz und DMEM, bei 25°C in Meerwasser
A4 Auslagerung bei 50°C in HCl, $C_6H_8O_7$, Deionat, H_2SO_4, NaOH, Trinkwasser
A5 Auslagerung Charge 1 bei 50°C in H_2SO_4, NaOH und Trinkwasser über 288h
A6 Referenzen Charge 1, 25°C in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser
A7 Referenzen Charge 2, 25°C in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser
A8 Referenzen Charge 1 und 2 nach Auslagerung bei 37°C in DMEM
A9 Referenzen Charge 2 bei 37°C in Schweißsimulanz sowie bei 25°C in Meerwasser
A10 Stahlreferenzen der Charge 1 bei 50°C in HCl, $C_6H_8O_7$ und Deionat
A11 Stahlreferenzen der Charge 1 bei 50°C in H_2SO_4, NaOH, Trinkwasser über 288h

A - Anhang

Alle Masse- und Volumenangaben sind anhand ihre Ausgangswerte vor der Auslagerung auf 100% normiert. Fehlende Daten sind auf vorzeitige Auflösung der Proben oder unzureichende Handhabbarkeit zurückzuführen.

A1: Auslagerung bei **90°C** in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser

90°C, HCl				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,3950	99,4122	101,9973	99,4900
24	90,8360	63,7134		94,4929
48	87,3750	51,1885		
96	102,1500	50,8255		
192	48,9710	45,9417		

90°C, H_2SO_4				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,1040	97,1738	100,7254	98,8281
24	98,4163	97,3660	100,8948	98,9158
48	100,0447	97,5704	102,9073	98,8928
96	97,7092	97,7620	100,5116	96,2593
192	97,5833	97,3145	102,1375	95,1168

90°C, NaOH				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	101,3823	100,0079	102,4882	99,9920
24	100,3674	100,4654	102,4346	100,0354
48	99,8611	100,4083	104,8988	100,0938
96	100,5041	101,4457	106,5950	99,3081
192	106,1948	101,9662	108,6876	98,8460

90°C, $C_6H_8O_7$				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	101,0595	100,0393	99,4940	100,0131
24	101,3884	100,0096	98,1740	99,9883
48	100,4270	99,7959	99,5031	99,1738
96	99,7691	100,0007	98,6105	99,3629
192	99,9534	100,2919	96,7551	97,4032

90°C, Deionat				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	101,3424	99,9925	101,3611	100,0058
24	100,9675	100,4730	102,6240	100,6395
48	101,7744	100,6722	103,3897	100,3626
96	100,6422	100,6958	105,0316	99,9208
192	101,4568	100,0761	104,4993	100,6719

90°C, Trinkwasser				
	Charge 1		***Charge 2***	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,4268	99,9969	100,7355	100,0038
24	98,6505	99,7733	101,7079	99,7328
48	99,4516	99,9420	104,4249	99,7877
96	99,9314	101,3505	103,9396	99,2605
192	103,9757	102,7244	103,6322	99,0428

A2: Auslagerung bei **25°C** in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser

25°C, HCl				
	Charge 1		***Charge 2***	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,1309	99,9862	100,1171	99,8549
24	100,7070	98,2752	98,9700	92,7824
48	102,1394	96,2488	98,3079	87,3884
96	101,2628	90,3811	91,5224	83,7139
192	84,0995	62,0873		54,0920

25°C, H_2SO_4				
	Charge 1		***Charge 2***	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,3729	99,9151	100,2877	99,8652
24	101,1422	99,5910	100,7285	100,1233
48	100,3456	100,3913	100,7382	99,8815
96	100,4008	99,2273	99,6250	99,3947
192	96,3205	95,1770	91,6750	99,1795

25°C, NaOH				
	Charge 1		*Charge 2*	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,1811	99,9930	100,1740	103,7082
24	101,5217	100,1255	101,6492	101,3154
48	100,2216	99,2257	99,4456	101,0374
96	99,8955	98,5057	98,4028	100,6924
192	98,7600	98,0929	96,8765	100,2211

25°C, $C_6H_8O_7$				
	Charge 1		*Charge 2*	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,7652	100,0031	100,7684	100,0025
24	100,1309	100,1658	100,2969	99,3259
48	106,2079	102,4870	108,8493	99,4792
96	103,5716	102,5139	106,1753	100,1430
192	107,2610	103,7354	111,2676	99,6159

25°C, Deionat				
	Charge 1		*Charge 2*	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	105,6922	99,9962	105,6882	100,0006
24	106,4321	101,0503	107,5500	100,9581
48	102,8045	102,3441	105,2144	101,8158
96	106,2631	101,1385	107,4729	101,8259
192	105,2049	100,4881	105,7183	102,0911

25°C, Trinkwasser				
	Charge 1		*Charge 2*	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	97,6971	99,9924	97,6897	
24	98,6349	100,3809	99,0106	100,3772
48	96,8924	99,0259	95,9486	99,5517
96	98,1333	100,4430	98,5681	99,5968
192	98,6279	100,2514	98,8759	99,7461

A3: Auslagerung der bei **37°C** in Schweißsimulanz und DMEM sowie bei **25°C** in Meerwasser

37°C, DMEM				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,1103	99,9609	98,1483	100,1649
24	100,0994	100,7211	98,1483	111,2943
48	98,9344	101,0640	102,4502	99,2437
96	98,1523	99,9626	99,7482	98,0622
192	97,9324	99,2003	97,3847	97,4368

37°C, Schweißsimulanz				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,3469	99,9934	99,4915	99,9510
24	100,1769	100,3214	101,4406	100,7190
48	100,6608	100,9697	102,8856	100,7855
96	101,8493	101,3637	102,7028	100,4025
192	100,7769	101,1037		

25°C, Meerwasser				
	Charge 1		**Charge 2**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,9058	100,0358	106,8588	100,0387
24	99,6681	100,4271	97,7961	100,3903
48	99,2907	101,0218	97,5022	101,6372
96	101,4051	101,6220	86,8059	100,4300
192	100,1719	100,9580		

A4: Auslagerung der **Charge 1** bei **50°C** in HCl, $C_6H_8O_7$ und Deionat sowie in H_2SO_4, NaOH, Trinkwasser über 288h mit Medienerneuerung (2. Medium) nach 192h

50°C, HCl		
	Charge 1	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000
1	89,4781	99,9706
24	84,4404	86,9917
48	85,0205	65,7505
96		
192		

50°C, $C_6H_8O_7$		
	Charge 1	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000
1	99,4883	91,2175
24	100,6298	100,9827
48	100,9231	100,8586
96	112,7932	101,0758
192	92,6010	101,8413

50°C, Deionat		
	Charge 1	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100
1	99,8798	99,9896
24	99,2029	99,5735
48	98,5665	99,0015
96	101,7623	99,4903
192		98,8246

A5: Auslagerung der **Charge 1** bei **50°C** in H_2SO_4, NaOH und Trinkwasser über 288h mit Medienerneuerung (2. Medium) nach 192h

50°C, H_2SO_4 - **Charge 1**				
	1. Medium			
t [h]	V [mm³]	m [g]		
0	100	100,0000		
1	99,21578	99,7895		
24	96,87844	87,4745		
48	96,24483	86,9850		
96	95,64249	86,8292		
	1. Medium		**2. Medium**	
	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
192	100	100,0000	100	100,0000
216	110,1046	102,3734	112,7178	99,0671
240	110,4434	102,5492	113,2588	93,8575
288	110,4374	103,9601	114,8108	94,7198

50°C, NaOH - **Charge 1**				
	1. Medium			
t [h]	V [mm³]	m [g]		
0	100,0000	100,0000		
1	99,8751	100,0027		
24	99,3263	100,7933		
48	100,8502	100,1358		
96	103,0303	100,6875		
	1. Medium		**2. Medium**	
	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
192	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
216	108,6244	100,9019	111,1765	95,7545
240	109,2931	101,2382	110,9640	101,3155
288	108,3841	101,3335	111,8895	101,3492

50°C, Trinkwasser - **Charge 1**				
	1. Medium			
t [h]	V [mm³]	m [g]		
0	100,0000	100,0000		
1	99,2757	100,0220		
24	100,2730	99,7653		
48	99,0642	99,8709		
96	99,5828	99,8910		
	1. Medium		**2. Medium**	
	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
192	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
216	107,3131	98,7182	105,9375	99,5337
240	105,4211	99,3821	104,7697	98,1938
288	106,4236	100,4782	106,9325	96,8573

A6: Referenzproben der **Charge 1** nach Auslagerung bei **25°C** in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser

***25°C, HCl* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,6349	100,0000	101,1471	99,9969
24	92,1811	99,8934	101,3384	97,2740
48	100,1373	100,0000	101,6592	95,5469
96	99,7266	100,0533	101,3036	90,1595
192				

***25°C, H_2SO_4* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	92,4325	100,0288	100,5184	99,9953
24		100,0288		99,9929
48	100,2704	100,0000	100,9837	99,9929
96	99,9992	99,9136	99,8856	99,9929
192	92,3491	99,9136	96,9332	99,9929

***25°C, NaOH* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,5998	100,0000	101,0133	100,0489
24	107,0711	99,9463	98,5283	100,0464
48	107,2611	100,0000	99,6057	100,0464
96	107,6438	100,0000	100,3991	100,0489
192	106,8789	99,9732	103,0313	100,0438

***25°C, $C_6H_8O_7$* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	98,3660	100,0000	99,5509	100,0031
24	100,1442	100,0281	101,3699	100,0031
48	100,0561	100,0281	104,6685	99,9938
96	107,3596	100,0563	105,6965	100,0155
192	0	0	0	0

***25°C, Deionat* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,4082	99,9723	102,4162	100,0000
24	108,4629	99,9445	99,9412	100,0061
48	104,5987	99,9723	127,6396	99,9969
96	114,4382	99,9723	102,3766	99,9939
192	107,8771	99,9723	104,0652	100,0031

***25°C, Trinkwasser* - Charge 1**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,3608	99,9731	101,0356	100,0024
24	100,3647	99,9731	98,1451	99,9976
48	101,0396	100,0000	98,5528	100,0024
96	100,2260	99,8924	98,5901	100,0024
192		99,9462		99,9976

A7: Referenzproben der **Charge 2** nach Auslagerung bei **25°C** in HCl, H_2SO_4, NaOH, $C_6H_8O_7$, Deionat und Trinkwasser

***25°C, HCl* - Charge 2**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,0499	99,9313	97,6704	99,8380
24	111,5203	99,9542	79,7526	92,0599
48	93,7948	99,9313	96,4122	85,5487
96	99,8709	99,9313	98,0244	73,8817
192	92,8300	99,9313	109,9325	51,3823

***25°C, H_2SO_4* - Charge 2**				
	YSZ		**17-4PH**	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0		100,0000		100,0000
1	100,0000	100,0000	100,0000	99,9713
24	100,0455	100,0000	80,0680	99,9857
48		99,9724		99,9713
96	113,8164	100,0000	79,7719	99,9809
192	106,7517	99,9724	78,5592	99,9666

25°C, NaOH - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	105,8118	100,0000	108,2232	99,9713
24		100,0557		99,9857
48	100,6367	100,0279	101,3305	99,9713
96	100,1318	100,0279	101,3727	99,9809
192	108,0336	101,0585	99,1051	99,9666

25°C, $C_6H_8O_7$ - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,0976	100,0229	99,1554	100,0049
24	101,9659	100,0686	100,3330	99,9902
48	99,6439	99,9771	101,2996	99,9804
96		100,0000		100,0049
192	105,3590	100,0915	98,0882	100,0147

25°C, Deionat - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,0000	99,9735	106,1665	100,0190
24	92,9887	100,0265	102,0013	99,9953
48	99,8100	100,0000	106,2759	99,9763
96	0,0000	100,0530	0,0000	99,9953
192	99,7685	100,0265	104,0228	99,9858

25°C, Trinkwasser - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000		100,0000	100,0000
1	99,9083		99,9189	
24	99,8651	100,0000	99,2714	99,9952
48	100,2706	100,0000	101,9678	99,9809
96	100,2692	100,0259	101,8850	99,9809
192	119,4039	99,9741	99,7172	99,9856

A8: Referenzproben der **Charge 1** und **2** nach Auslagerung bei **37°C** in DMEM

37°C, DMEM - Charge 1				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,7746	99,9451	100,0000	99,9933
24		100,0000		99,9967
48	106,8673	99,9451	101,3474	100,0000
96	99,7284	99,9451	97,1436	100,0033
192	99,8188	99,9725	95,7143	100,0067

37°C, DMEM - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0		100,0000		100,0000
1	100,0000	100,0000	100,0000	99,9787
24	100,0000	100,0000	100,0000	99,9787
48	107,4402	100,0000	95,0111	99,9734
96	107,8436	100,0000	101,3840	99,9787
192	114,5552	99,9199	101,6413	99,9734

A9: Referenzproben der **Charge 2** nach Auslagerung bei **37°C** in Schweißsimulanz sowie bei **25°C** in Meerwasser

37°C, Schweiß - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	113,0265	99,4624	104,2439	99,9949
24	106,6235	99,4624	100,2887	99,9898
48	100,0000	114,6139	105,1918	99,9746
96	120,0534	114,6139	104,8474	99,9796
192				

25°C, Meerwasser - Charge 2				
	YSZ		17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,6836	100,0785	99,7100	100,0399
24	100,0002	100,0785	99,7473	100,0399
48	100,0905	100,1047	98,0806	100,0150
96	99,8190		25,0080	99,9950
192				

A10: Stahlreferenzen der **Charge 1** nach Auslagerung bei **50°C** in HCl, $C_6H_8O_7$ und Deionat

50°C, HCl - Charge 1		
	17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000
1	104,2379	99,9437
24	102,0025	91,5565
48	111,4430	80,7599
96		
192		

50°C, $C_6H_8O_7$ - Charge 1		
	17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000
1	100,1198	100,0000
24	100,5169	100,0239
48	100,2931	100,0030
96	110,6990	99,9940
192	94,7430	100,0389

50°C, Deionat - Charge 1		
	17-4PH	
t [h]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000
1	100,5530	100,0064
24	100,5945	99,9936
48	99,9872	99,9872
96	99,9984	100,0096
192	99,9981	100,0032

A11: Stahlreferenzen der **Charge 1** nach Auslagerung bei **50°C** in H_2SO_4, NaOH und Trinkwasser über 288h, mit und ohne Medienerneuerung nach 192h

50°C, H_2SO_4 - Charge 1				
1. Medium			2. Medium	
	17-4PH			
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	100,0781	100,0153	98,5686	100,0122
24	101,2548	99,9898	98,5275	100,0000
48	99,9594	99,9924	98,4878	99,9939
96	101,0558	100,1703	98,4094	99,9909
192	95,8112	99,9898	91,6453	99,9878
216	100,1186	100,0203	100,0824	99,9909
240	99,0973	100,0076	99,6011	99,9939
288	101,2160	99,9949	100,0425	99,9970

50°C, NaOH - Charge 1				
1. Medium			2. Medium	
	17-4PH			
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	101,5573	99,9814	100,8006	99,9975
24		99,9681		99,9975
48	105,1298	100,0080	102,0117	100,0126
96	105,2860	99,9920	102,3611	99,9975
192	97,2804	100,0080	97,4976	100,0101
216	97,1032	99,9761	100,1917	100,0151
240	95,3052	99,9814	97,7430	99,9824
288	95,5754	99,9787	97,7354	99,9874

50°C, Trinkwasser - Charge 1				
1. Medium			2. Medium	
	17-4PH			
t [h]	V [mm³]	m [g]	V [mm³]	m [g]
0	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1	99,0932	99,9947	98,6287	100,0000
24	97,3715	99,9921	98,4804	100,0028
48		99,9947		100,0028
96	101,2402	99,9947	98,6688	100,0000
192	92,0557	99,9921	92,2132	100,0028
216	96,3080	99,9974	98,6709	100,0000
240	95,8893	99,9841	98,3259	100,0000
288	100,8864	99,9868	98,5926	100,0056

Metall-Keramik-Werkstoffverbunde werden mittels Co-Fertigung, einer gemeinsamen folientechnologischen Formgebung und gemeinsamer Wärmebehandlung, hergestellt und deren Gefüge und Korrosionsverhalten unter Verwendung unterschiedlicher Prozessparameter charakterisiert. Für die Verbundbildung von 3 Mol% Yttriumoxid stabilisierten Zirkoniumdioxid (YSZ) und 17-4PH (1.4542) bzw. Crofer 22APU (1.4760) werden die Suspensionszusammensetzung sowie die Entbinderungs- und Sinteratmosphäre als die einflussreichsten Stellgrößen identifiziert. Es können Prozessparameter für die Herstellung von Werkstoffverbunden aus den benannten Materialien festgelegt werden, die die Gefügezusammensetzung und Korrosionsstabilität im Vergleich zu deren Einzelkomponenten nicht negativ beeinflussen. Die Verbundbildung zeigt sich insbesondere in der Bildung einer oxidischen Grenzflächenphase und wirkt sich auf die Korrosionseigenschaften der YSZ-Schicht bei hydrothermaler Auslagerung aus.

ISBN 978-3-8396-1323-8