



## **DIPLOMARBEIT**

# **Korrosionsverhalten von Bronzen nach Wärmebehandlungen**

Ausgeführt am  
Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien  
Getreidemarkt 9/164-CT  
1060 Wien

unter Anleitung von Ao.Univ.Prof. Dr.Linhardt, Paul;. und  
Ao.Univ.Prof. Dr. Haubner, Roland;

durch

**Julia Böhm**

Griegstraße 5/7/20  
1200 Wien

Wien, 2018

## **Danksagung**

Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Linhardt und Herrn Professor Haubner, die meine Masterarbeit betreut und begutachtet haben. Für die hilfreichen Anregungen, die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit und auch für aufmunternde Worte möchte ich mich herzlich bei beiden bedanken. Auch möchte ich mich für die Unterstützung bei der Präparation der Schliffproben bei Frau OR Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Strobl bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Frau Prof. Biezma bedanken, die mich mit ihrem Wissen sehr bei meiner Arbeit unterstützt hat. Sie hat mich sowohl bei der doch schwierigen Literatursuche unterstützt, sowie Probleme, die mit der Reparatur von Schiffsschrauben zusammenhängen nähergebracht und mir so eine Orientierung für diese Arbeit gegeben. Dafür möchte ich mich herzlich an dieser Stelle bedanken.

## **Acknowledgements**

I would like to thank all those who supported and motivated me during the preparation of this master thesis.

First, my thanks go to Prof. Linhardt and Professor Haubner, who have supervised and assessed my master thesis. For the helpful suggestions, the constructive criticism in the preparation of this work and for encouraging words, I would like to thank you very much.

I also want to thank OR Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Strobl for helping me preparing test specimens.

I would like to thank Prof. Biezma, who also supported me very much in this work with her knowledge. She supported me very much in the difficult literature search. She showed me the problems with the repair of ship propeller and brought me so an orientation for this work.

I would like to thank you very much at this point.

## **Kurzfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten von Nickel – Aluminium – Bronzen und Mangan – Aluminium – Bronzen in Süßwasser und Meerwasser untersucht. Anlass für diese Untersuchung war ein Korrosionsfall in einem Kraftwerk, wo ein Turbinenlaufrad korrodierte.

Die Mangan – Aluminium – Bronzen wurden untersucht, da nach einer preiswerten Alternative zu den teuren Nickel – Aluminium – Bronze gesucht wird. Es wurden verschiedene Wärmebehandlungen sowohl bei den Nickel – Aluminium – Bronzen als auch bei den Mangan – Aluminium – Bronzen durchgeführt. Dabei wurde entweder die Temperatur der Wärmebehandlungen oder die Dauer der Wärmebehandlung oder die Abkühlgeschwindigkeit verändert. Das Korrosionsverhalten der so erhaltenen Proben wurde mittels potentiodynamischer potentiostatischer Messmethoden einmal im Süßwasser und einmal im Meerwasser charakterisiert. Weiters wurden die Proben sowohl vor als auch nach den elektrochemischen Untersuchungen mittel Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop analysiert.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sowohl bei den der Nickel – Aluminium – Bronzen als auch bei den Mangan – Aluminium – Bronzen die Temperatur der Wärmebehandlung als auch die Abkühlgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Bronzen hat. Sehr langsames Abkühlen wirkt sich positiv auf das Korrosionsverhalten aus. Dies sollte bei Reparaturarbeiten immer bedacht werden.

Dennoch zeigt die Mangan – Aluminium – Bronze immer ein schlechteres Korrosionsverhalten als die Nickel – Aluminium – Bronze.

## **Abstract**

Within this work the corrosion behavior of nickel aluminum bronzes and manganese aluminum bronzes in fresh water and seawater was investigated. The reason for this investigation was a corrosion event in a hydro power plant where a turbine impeller corroded.

The manganese - aluminum bronzes were investigated, since an inexpensive alternative to the expensive nickel - aluminum bronze was sought.

Various heat treatments were carried out on both the nickel-aluminum bronzes and the manganese-aluminum bronzes. Either the temperature of the heat treatments or the duration of the heat treatment or the cooling rate was changed. The corrosion behavior of the samples thus obtained was characterized by potentiodynamic potentiostatic measuring methods once in fresh water and once in seawater. Furthermore, the samples were analyzed both before and after the electrochemical investigations by light microscope and scanning electron microscope

It was shown in this thesis that the temperature of the heat treatment as well as the cooling rate has a great influence on the corrosion behavior of the bronzes both in the case of the nickel aluminum bronzes as well as in the manganese aluminum bronzes. Very slow cooling has a positive effect on the corrosion behavior. This should always be considered during repairs.

Nevertheless, the manganese aluminum bronze always shows a poorer corrosion behavior than the nickel - aluminum bronze.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
1.1.	Motivation zu dieser Arbeit.....	3
1.2.	Zielsetzung.....	4
<b>2.</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>5</b>
2.1.	Elektrochemische Korrosion .....	5
2.2.	Bronzen.....	8
2.2.1.	Mikrostruktur der Nickel-Aluminium-Bronze (NAB)	9
2.2.2.	Korrosionsverhalten der NAB	12
2.2.3.	Mikrostruktur der Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB)	16
2.2.4.	Korrosionsverhalten der Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB)	17
2.3.	Elektrochemische Untersuchungsmethoden .....	18
2.3.1.	Korrosionsstrom und Polarisation (Stromdichte – Potentialkurven)	18
2.4.	Metallographie.....	21
2.4.1.	Präparation für die Mikroskopie	21
2.4.2.	Lichtmikroskop	23
2.4.3.	Rasterelektronenmikroskop	25
2.4.4.	Härtemessung	26
<b>3.</b>	<b>Apparaturen und Versuchsdurchführungen</b> .....	<b>27</b>
3.1.	Wärmebehandlungen der Proben für die elektrochemischen Messungen .....	27
3.2.	Verwendete Elektrolyte.....	28
3.3.	Versuchsaufbauten .....	29
3.3.1.	Potentiodynamischer Versuch	29
3.3.2.	Potentiostatischer Versuch	31
3.3.3.	Herstellung der metallographischen Proben	32
<b>4.</b>	<b>Resultate</b> .....	<b>33</b>
4.1.	Nickel – Aluminium – Bronze (Ni-Al-Bronze) (NAB).....	33
4.1.1.	Metallographische Untersuchung der Ni-Al-Bronzen nach den Wärmebehandlungen	33
4.1.2.	Härtemessung der Ni–Al–Bronze	41
4.1.3.	Korrosionsuntersuchung an Ni-Al–Bronze in Süßwasser	42
4.1.4.	Untersuchung der Aluminium – Nickel – Bronze in Meerwasser	70
4.2.	Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB).....	97
4.2.1.	Metallographische Untersuchungen der MAB des Bulks	97
4.2.2.	Härtemessung der Mn–Al–Bronze	101

---

4.2.3. Untersuchungen der Mangan – Aluminium – Bronzen in Süßwasser	101
4.2.4. Untersuchungen der MAB in Meerwasser	111
<b>5. Diskussion .....</b>	<b>120</b>
<b>5.1. Veränderung der NAB durch die Wärmebehandlung .....</b>	<b>120</b>
5.1.1. Veränderung des Gefüges der NAB durch die Wärmebehandlung	121
5.1.2. Korrosionsverhalten der NAB durch die Wärmebehandlung in Süßwasser	122
5.1.3. Korrosionsverhalten der NAB durch die Wärmebehandlung in Meerwasser	125
5.1.4. Vergleich des Korrosionsverhalten der NAB in Süßwasser und Meerwasser	129
<b>5.2. Veränderung der MAB durch die Wärmebehandlung.....</b>	<b>130</b>
5.2.1. Veränderung des Gefüges der MAB durch die Wärmebehandlung	130
5.2.2. Korrosionsverhalten der MAB durch die Wärmebehandlung in Süßwasser	131
5.2.3. Korrosionsverhalten der MAB durch die Wärmebehandlung in Salzwasser	132
5.2.4. Korrosionsverhalten der MAB in Süßwasser und Salzwasser	133
<b>5.3. Vergleich von NAB und MAB .....</b>	<b>134</b>
5.3.1. Vergleich der Wärmebehandlung und ihre Auswirkungen auf das Gefüge	134
5.3.2. Vergleich des Korrosionsverhaltens von NAB und MAB	135
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>137</b>
<b>6.1. Zusammenfassung .....</b>	<b>137</b>
<b>6.2. Ausblick .....</b>	<b>138</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>139</b>

## 1. EINLEITUNG

In den folgenden Abschnitten soll erklärt werden warum dieses Thema in dieser Arbeit behandelt wurde und welche Ziele in dieser Arbeit verfolgt wurden.

### 1.1. Motivation zu dieser Arbeit

Der Anlass zu dieser Arbeit ist in erster Linie ein wirtschaftlicher Gedanke.

Der Nickelpreis ist in letzter Zeit stark angestiegen. aber auch ohne diesen Anstieg ist Nickel teuer. Zur Herstellung von Schiffsschrauben wird die Nickel – Aluminium – Bronze (NAB) verwendet, bestehend aus 4 – 6 % Nickel. Dies klingt nicht viel, doch in Anbetracht der Größe von manchen Schiffsschrauben, wie in Abb. 1. ersichtlich ist, wird eine große Menge an Nickel benötigt [1]. Deshalb wird nach Alternativen gesucht. Als Alternative würden sich die Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB), die in den 1950'er Jahren entwickelt wurde, anbieten. Diese Bronze hat teilweise sogar bessere mechanische Eigenschaften als die Nickel – Aluminium – Bronze, allerdings besitzt sie eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit, sie neigt stark zum sogenannten Dealloying. Dies ist sehr problematisch im Schiffsbau, da durch diese Korrosionsart die Form der Schiffsschraube erhalten bleibt, nur die mechanischen Eigenschaften verschlechtern sich rapide. Dealloying ist nicht immer an der Oberfläche erkennbar, daher kommt es zu plötzlichen Schäden. Es stellt sich die Frage ob man durch gezielte Wärmebehandlung das Korrosionsverhalten der MAB verbessern kann.



Abb. 1 100t Schiffsschraube der Firma Mecklenburger Metallguss GmbH (MMG) [1]

## 1.2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob das Korrosionsverhalten der Mangan – Aluminium – Bronze mittels Wärmebehandlung, im Vergleich zur Nickel – Aluminium – Bronze verbessert werden kann. Im Schiffsbau ist das wichtigste Kriterium die Materialauswahl und die Langlebigkeit, da Reparaturen durch die hohen Gebühren in den Docks sehr teuer sind. Durch diesen Faktor wird der Materialpreis immer relativ zur Langlebigkeit betrachtet. Ist ein Material teurer, aber langlebiger, als ein anderes Material, dann wird im Schiffsbau das teurere gewählt. Des Weiteren wird auch das Korrosionsverhalten der Mangan – Aluminium – Bronze, als auch der Nickel – Aluminium – Bronze in Süßwasser untersucht. Anlass hierfür war ein Vorfall in einem Wasserkraftwerk, wo während des Stillstands der Wasserturbinen die Turbinenblätter anfangen zu korrodieren. Dies geschah durch den Einfluss von Mikroorganismen [2]. Leider gibt es kaum Literatur zum Korrosionsverhalten, von NAB oder MAB in Süßwasser. Da auch sehr große Schiffe die Flüsse dieser Welt befahren, wie man in Abb.2 sieht, bietet es sich an das Korrosionsverhalten von NAB und MAB in Süßwasser zu untersuchen.



Abb. 2 MS Bratislava auf der Donau bei Wien [3]



## 2. LITERATUR

Zum besseren Verständnis dieser Arbeit werden im folgenden Abschnitt Begriffe und Sachverhalte mit Hilfe von Literaturstellen erklärt.

### 2.1. Elektrochemische Korrosion

Für den Begriff der Korrosion gibt es sehr viele Definitionen. Daher wird hier nur eine genannt, die zum Thema dieser Arbeit passend ist.

„Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteiles oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie auch chemischer (nicht elektrochemischer) oder metallphysikalischer Natur sein.“ Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass Korrosion auch bei nichtmetallischen Werkstoffen stattfinden kann. [4]

Unter der elektrochemischen Korrosion versteht man die Metallauflösung (Oxidation) bei Einwirkung eines flüssigen Mediums mit elektrolytischer Leitfähigkeit und Reduktion eines Oxidationsmittels unter Ausbildung eines Stromkreises, bestehend aus einem Elektronenstrom im Metall und einem Ionenstrom im Medium. Der Korrosionsprozess findet bei der elektrochemischen Korrosion an der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt statt. Greift nun das Oxidationsmittel, das in den meisten Fällen Sauerstoff ist, an, dann bilden sich eine Kathode und eine Anode mit einem Potentialunterschied aus. Dadurch entsteht das Bestreben zum Elektronenfluss. In Abb. 3 ist ein Schema zum besseren Verständnis der elektrochemischen Korrosionsreaktion abgebildet. An der Oberfläche der Anode kommt es zu einer Oxidation, die sich in der Auflösung des Anodenmaterials oder der Oxidation einer anderen Spezies äußert.

Die Kathode wird über die elektronenleitende Verbindung mit Elektronen aus der Anodenreaktion versorgt. Spezies die wiederum durch das umgebende Medium zur Kathode gelangen, können durch Elektronenaufnahme reduziert werden. Dies können zum Beispiel Ionen aus der Lösung oder andere Verbindungen sein, die sich an der Kathode abscheiden.

Bei jeder elektrochemischen Korrosionsreaktion fließt Strom. Der Zusammenhang zwischen korrodierten Metallmasse  $m(g)$  und der transportierten Ladung  $Q(As)$  folgt aus dem Faradayschen Gesetz. [4]

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

$M$  = molare Masse des Metalls (g/mol)

$z$  = Ladungszahl der Metallionen

$F$  = Faradaysche Konstante (As/mol)

Die Umsatzgeschwindigkeit ist damit dem fließenden Strom proportional. Bezieht man nun den Korrosionsstrom auf die gesamte Fläche des Geschehens, so kann die Stromdichte ermittelt werden. Anhand dieser Stromdichte kann man die einzelnen Systeme vergleichen.

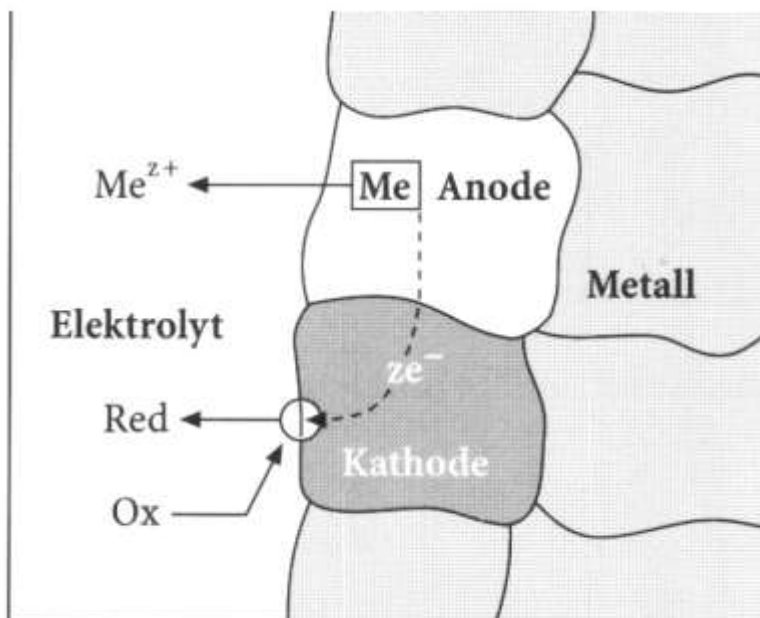


Abb. 3 Schematische Darstellung der elektrochemischen Korrosion [4].

Es gibt unterschiedliche Arten der Korrosion. In diesem Abschnitt werden nur jene genannt, die für die Arbeit von Relevanz sind.

Die **gleichmäßige Flächenkorrosion** ist ein nahezu gleichmäßiger korrosiver Angriff auf der gesamten Fläche. Diese Korrosionsart ist im Allgemeinen unproblematisch, ist messend verfolgbar und führt nur selten zu Schäden.

Bei der Lochkorrosion läuft der Materialabtrag nur an kleinen Oberflächenbereichen ab und erzeugt **Lochfraß**. Die halogenioneninduzierte, in der Regel chloridioneninduzierte, Lochkorrosion an passiven Werkstoffen ist sehr unangenehm, da sie aufgrund eines schwer kontrollierbaren Wachstums zu unerwarteten Schäden führt.

Auch in Spalten kann es zu Korrosion kommen. Diese Korrosion nennt man **Spaltkorrosion**.

In einem Spalt gibt es keine Strömung, wodurch kein frisches Medium in den Spalt gelangt. Kommt es in diesem kleinen Volumen auch nur zu geringsten Korrosionsprozessen, dann führt dies bereits zu einer starken Veränderung des Mediums im Spaltbereich. Dadurch entsteht rasch ein aggressives Medium. In den meisten Fällen kommt es zur Versauerung aufgrund von Hydrolyse. Spaltkorrosion kann in Spalten zwischen zwei Metallen aber auch in Spalten zwischen Metall und Nichtmetall auftreten. Für das Auftreten von Spaltkorrosion ist eine kritische Spaltbreite erforderlich, die vom jeweiligen Korrosionssystem bestimmt wird. Die Konzentrationsunterschiede im Korrosionsmedium beziehen sich nur auf das Medium im Spalt. Meistens sind die Korrosionselemente Belüftungselemente. [4]

**Selektive Korrosion** ist eine Korrosionsart, bei der bestimmte Gefügebestandteile bevorzugt angegriffen werden. Der Angriff findet in der mehr anodischen Phase, also der Phase mit dem geringeren Potential, statt. Die Schwere hängt von der Form der anodischen Phase ab. Ist sie durchgehend und legt sich wie ein Film um die Phasengrenze, dann kann der Elektrolyt schnell ins Innere eindringen. Der Schaden geht schnell ins Material hinein. Ist jedoch die anodische Phase diskontinuierlich, begrenzt sich die Korrosion auf die Oberfläche und es bleibt auf der Oberfläche eine Schicht der edleren Phase zurück.

Eine Art der selektiven Korrosion ist **Dealloying**. Der Mechanismus des Dealloyings beinhaltet die gleichzeitige Auflösung der Hauptlegierungselemente gefolgt von einer Rückabscheidung oder Umfällung eines der Elemente. Bei Bronzen ist es Kupfer. Der größte Unterschied von Dealloying zu anderen Korrosionsarten ist der, dass die Form und Größe des betroffenen Werkstücks erhalten bleibt. Diese Art der Korrosion ist gefährlich für Werkstücke, die unter hoher Beanspruchung stehen, da ihre Beanspruchbarkeit sinkt ohne einen sichtbaren Materialabtrag. [5]

## 2.2. Bronzen

Die für diese Arbeit verwendeten Bronzen verfügen über gute mechanische Eigenschaften. Wie man in den Tabelle 1 und Tabelle 2 sehen kann, weisen Mangan – Aluminium – Bronzen etwas bessere mechanische Eigenschaften auf als Nickel – Aluminium – Bronzen. Diese Bronzen werden vorwiegend im Schiffsbau zur Herstellung von Schiffspropellern verwendet, da sie eine hohe Zugfestigkeit und im Vergleich zu Stahl eine hohe Korrosionsbeständigkeit im Meerwasser aufweisen. Diese hohe Korrosionsbeständigkeit verdanken die Bronzen ihrer komplexen Mikrostruktur. [6]

Tabelle 1 Nickel – Aluminium Bronze: Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften [7]

Zusammensetzung in % (Massenanteile)					Gießverfahren und Bezeichnung	Zug- festigkeit $R_m$ N/mm <sup>2</sup> min.	0,2%- Dehn- grenze $R_{p0,2}$ N/mm <sup>2</sup> min.	Bruch- dehnung $A$ % min.	Brinell- härte HBW min.
Element	Blockmetalle		Gussstücke						
	min.	max.	min.	max.					
Al	8,8	10,0	8,5	10,5	Sandguss — GS	600	250	13	140
Cu	76,0	82,5	76,0	83,0					
Fe <sup>a</sup>	4,0	5,3	4,0	5,5	Kokillenguss — GM	650	280	7	150
Mn	—	2,5	—	3,0					
Ni <sup>a</sup>	4,0	5,5	4,0	6,0	Schleuderguss — GZ	650	280	13	150
Bi	—	0,01	—	0,01					
Cr	—	0,05	—	0,05					
Mg	—	0,05	—	0,05					
Pb	—	0,03	—	0,03					
Si	—	0,10	—	0,1	Strangguss — GC	650	280	13	150
Sn	—	0,1	—	0,1					
Zn	—	0,40	—	0,50					

<sup>a</sup> Für Kokillenguss muss der Mindesteisengehalt bei Blockmetallen und Gussstücken 3,0 % und der Mindestnickelgehalt muss 3,7 % betragen.

Tabelle 2 Mangan – Aluminium Bronze: Zusammensetzung und Mechanische Eigenschaften [7]

Element	Zusammensetzung in % (Massenanteile)		Gießverfahren und Bezeichnung	Zug- festigkeit $R_m$ N/mm <sup>2</sup> min.	0,2%- Dehn- grenze $R_{p0,2}$ N/mm <sup>2</sup> min.	Bruch- dehnung $A$ % min.	Brinell- härte HBW min.
	Blockmetalle min.   max.	Gussstücke min.   max.					
Al		7,0   9,0	Sandguss — GS	630	275	18	150
Cu		68,0   77,0					
Fe	a	2,0   4,0					
Mn		8,0   15,0					
Ni		1,5   4,5					
Mg		—   0,05					
Pb		—   0,05					
Si	a	—   0,1					
Sn		—   0,5					
Zn		—   1,0					

<sup>a</sup> Eigenschaften von Blockmetallen zur Herstellung von Gussstücken entsprechend CuMn11Al8Fe3Ni3-C (CC212E) sind in dieser Norm nicht festgelegt. Die Grenzwerte für die Zusammensetzung von Blockmetallen bleiben dem Käufer überlassen und müssen in der Anfrage und in der Bestellung angegeben werden [siehe 5 f)].

### 2.2.1. Mikrostruktur der Nickel-Aluminium-Bronze (NAB)

Die hohe Korrosionsbeständigkeit der NAB ist auf ihre Mikrostruktur zurück zu führen. Vergleicht man die Phasendiagramme einer Kupfer – Aluminium Legierung mit einer Nickel – Aluminium Bronze. Dann ist aus Abb. 4 ersichtlich, dass es in einer Kupfer – Aluminium Legierung  $\alpha$ ,  $\beta$  und eine  $\gamma_2$  - Phase gibt. Wiederum erkennt man aus dem Phasendiagramm der NAB, dass es  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_2$  und  $\kappa$  – Phase gibt. Zu erwähnen ist, dass das in Abb. 4 gezeigte Phasendiagramm einer NAB ein pseudobinäres Phasendiagramm ist. Schon bei einer einfachen Kupfer – Aluminium Legierung steigt die Korrosionsbeständigkeit mit steigendem Aluminiumgehalt. Ab einem Aluminiumgehalt von 8-8,5%wt bildet sich neben einer  $\alpha$  – Phase auch eine  $\beta$  – Phase. Dennoch steigt die Korrosionsbeständigkeit an. Kühlt man jedoch diese Mischung langsam ab, so entsteht eine  $\gamma_2$  – Phase. Diese  $\gamma_2$  – Phase ist reich an Aluminium und hat dadurch ein niedrigeres elektrochemisches Potential als die  $\alpha$  und  $\beta$  –Phase. Dadurch korrodiert diese Phase sehr schnell und setzt die Korrosionsbeständigkeit der Legierung herab.

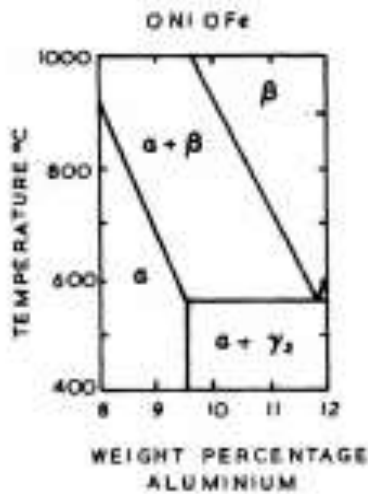
Es gibt zwei Möglichkeiten um die Bildung der  $\gamma_2$  – Phase zu verhindern.

Man kann die Schmelze rasch abkühlen oder man gibt Eisen und Nickel als zusätzliche Legierungselemente hinzu.

Eisen, Nickel und Aluminium bilden eine intermetallische Phase die  $\kappa$  – Phase.

Die  $\kappa$  – Phase entsteht, bevor die  $\gamma_2$  – Phase entsteht. Unter einem Aluminiumgehalt von 11% bildet sich keine  $\gamma_2$  – Phase, wenn Eisen und Nickel zulegiert wird. [5]

Kupfer – Aluminium Phasendiagramm



Nickel –Aluminium Bronze Phasendiagramm

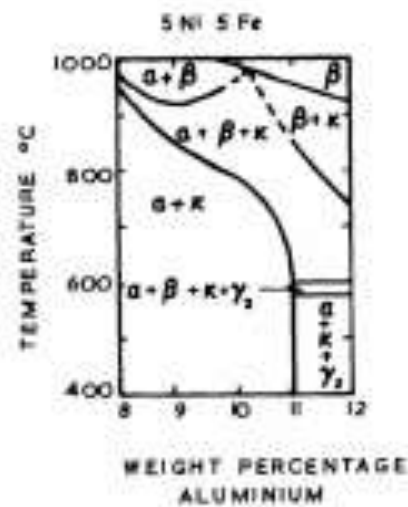


Abb. 4 Phasendiagramme der Bronzen [5].

Weiters wird noch 1% Mangan hinzugegeben um die Gießbarkeit zu verbessern und um die eutektoiden Umwandlung von  $\beta$  – Phase in  $\gamma_2$  – Phase weiter zu unterdrücken.

Die Lösung dieses Problems durch Zulegieren zu bewältigen, führt zu den NAB. Die Mikrostruktur der NAB hängt stark von der Zusammensetzung als auch von der thermischen Geschichte beim Gießen ab.

Unter normalen Gießbedingungen entsteht eine kupferreiche  $\alpha$  – Phase, eine  $\beta'$  – Phase und eine intermetallischen  $\kappa$  – Phase. Die  $\beta$  – Phase ist eine Hochtemperaturphase und ist daher bei Raumtemperatur nicht stabil. Jedoch bleibt etwas  $\beta$  – Phase bei Raumtemperatur erhalten und wird als  $\beta'$  bezeichnet. Die  $\beta'$  – Phase hat eine martensitische Struktur. Von der intermetallischen  $\kappa$  – Phase gibt es 4 verschiedene Formen. Sie unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung als auch in der Form.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen  $\kappa$  – Phasen ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Mikrostruktur einer NAB ist schematisch in Abb. 5 dargestellt. [8]

Die  $\beta'$  – Phase ist unerwünscht, da sie anfällig für Korrosion ist. Man kann ihre Bildung jedoch nicht verhindern, auch wenn man die langsamste mögliche Abkühlgeschwindigkeit anwendet.

Die  $\beta'$  – Phase hat eine komplizierte martensitische Struktur mit einer hohen Dichte an Ni-Al – basierenden Ausscheidungen ( $\kappa$  – Phase). Der hohe Aluminium Gehalt stabilisiert die  $\beta$  – Phase bei niedrigen Temperaturen. Wo sie sich martensitisch umwandelt. Der einzige Weg um die  $\beta$  – Phase zu eliminieren wäre der eutektoidischen Umwandlung genügend Zeit zu geben. Einerseits

durch langsames abkühlen während des Gießens (nicht praktikabel) oder durch anschließendes Tempern nach dem Gießen bei 650-700°C für 2 bis 6 Stunden. Durch das Tempern kommt es zu einer Vergrößerung des Gefüges, der Eliminierung der  $\beta'$  – Phase und zur Ausscheidung von Ni und Al im  $\alpha$  – Korn.

Kleine Variationen der chemischen Zusammensetzung der Legierung haben keinen Einfluss auf den Zerfall der  $\beta$  – Phase. Allerdings haben kleine Variationen der Konzentration der Legierungskomponenten einen Einfluss auf die Nukleationstemperatur der verschiedenen Phasenausscheidungen.

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung der  $\kappa$  – Phasen und der  $\alpha$  – Phase [8]

Phases	Number of Analyses	Technique	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
$\kappa_I$ (Alloy-II)	12	bulk	9.3±0.5 (17.5)	1.6±0.4 (2.9)	2.9±0.5 (2.7)	72.2±1.4 (65.6)	3.5±0.4 (3.0)	10.5±1.0 (8.4)
$\kappa_{II}$	10	thin foil	12.3±1.3 (22.2)	4.1±0.8 (7.1)	2.2±0.2 (1.9)	61.3±4.9 (53.0)	8.0±1.8 (6.6)	12.1±3.1 (9.3)
$\kappa_{III}$	10	extraction replica	26.7±1.0 (44.3)	<0.1	2.0±0.4 (1.6)	12.8±1.6 (10.2)	41.3±6.0 (31.5)	17.0±4.6 (12.0)
$\kappa_{IV}$	12	extraction replica	10.5±1.7 (18.9)	4.0±0.5 (6.9)	2.4±0.2 (2.1)	73.4±2.3 (63.8)	7.3±1.5 (6.1)	2.6±0.7 (2.0)
Particles in $\beta$	10	extraction replica	28.1±0.8 (46)	0.4±0.3 (0.6)	2.2±0.3 (1.8)	14.0±6.0 (11.0)	35.1±8.6 (26.4)	20.2±3.7 (14.1)
$\alpha$	8	thin foil	7.2±0.4	<0.1	1.1±0.1	2.8±0.3	3.0±0.2	85.8±0.4

\*Wt pct ± one standard deviation

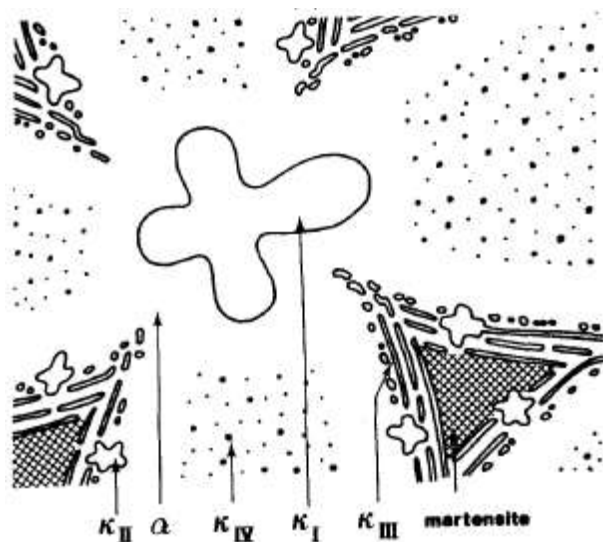


Abb. 5 Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer Nickel – Aluminium – Bronze [8]

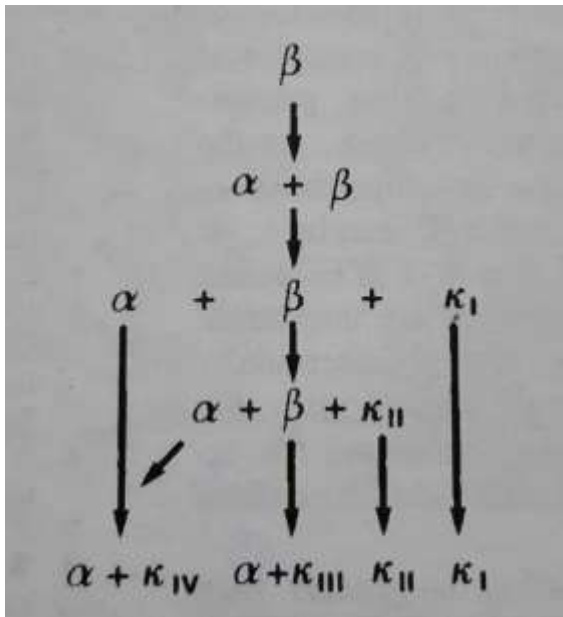


Abb. 6 Schematische Darstellung des Zusammenbruchs der  $\beta$  – Phase [9]

### 2.2.2. Korrosionsverhalten der NAB

Die Korrosionsrate der NAB hängt von vielen Faktoren ab, wie der metallurgischen Zusammensetzung, dem Herstellungsprozess und der Oberflächenrauigkeit. So beeinflusst vor allem die Abkühlgeschwindigkeit das Korrosionsverhalten der NAB. Wird die Probe langsam im Ofen abgekühlt, dann zerfällt die  $\beta$  – Phase vollständig in  $\alpha$  – Phase und globulärer  $\kappa$  – Phase. Schreckt man allerdings die Probe ab so bleibt die martensitische  $\beta'$  – Phase erhalten. Die  $\beta'$  – Phase ist härter und spröder als die  $\alpha$  – Phase. Abgeschreckte Proben haben eine höhere Zugfestigkeit. Langsam abgekühlten Proben, die keine  $\beta'$  – Phase haben, haben wiederum eine höhere Bruchdehnung. Das größte Problem bei der Korrosion von Nickel – Aluminium – Bronze ist, dass eine Multiphasenstruktur vorliegt und dadurch können schnell galvanische Zellen bilden. Die Phase mit dem niedrigsten Potential wirkt als Anode und wird korrodiert. Das niedrigste Potential in der NAB hat die  $\beta'$  – Phase gefolgt von der  $\alpha$  – Phase. Das höchste Potential hat die  $\kappa$  – Phase. Um die Korrosionsresistenz der Nickel – Aluminium – Bronze zu erhöhen muss man versuchen über Wärmebehandlung die Anzahl der galvanischen Zellen zu verringern. Sehr korrosionsanfällig wird die Bronze wenn viel  $\beta'$  – Phase vorhanden ist und diese Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase hat, denn diese beiden Phasen  $\kappa$  – Phase und  $\beta'$  – Phase haben den größten Potentialunterschied zu einander. Daher sollte diese Kombination von  $\kappa$  – Phase und  $\beta'$  – Phase, wenn möglich, eliminiert werden. Der Potentialunterschied zwischen  $\alpha$  –



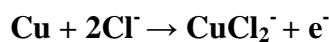
Phase und  $\kappa$  – Phase ist geringer und führt daher zu einer geringeren Korrosion. Liegt jedoch eine laminare  $\kappa_{III}$  – Phase vor, dann hat die  $\alpha$  – Phase intensiveren Kontakt mit der  $\kappa$  – Phase und es kommt an der Phasengrenze zwischen  $\alpha$  – Phase und  $\kappa_{III}$  – Phase bevorzugt zu einem korrosiven Angriff. Wenn die  $\kappa_{III}$  – Phase durchgehend ist, dann wird bei einem korrosiven Angriff die gesamte Fläche der  $\alpha$  – Phase angegriffen und es kann dazu führen, dass die im  $\alpha$  – Korn fein dispergierten Körner der  $\kappa_{IV}$  – Phase herausfallen. Außerdem geht durch eine durchgehende  $\kappa_{III}$  – Phase der korrosive Angriff schnell in die Tiefe. Daher ist das Ziel der Wärmebehandlung auch, die durchgehende  $\kappa_{III}$  – Phase weich zu glühen. Effektiv wird die durchgehende  $\kappa_{III}$  – Phase entlang der Korngrenze dispergiert. [5]

Die Korrosionsbeständigkeit der Nickel – Aluminium – Bronze in Meerwasser kommt von einer Schutzschicht bestehend aus Aluminium – und Kupfer – Oxid. Nach längerer Zeit in salzwasserhaltigem Medium bilden sich an der Oberfläche Nickel, Eisen – Oxide, etwas Kupfersalz und Kupferhydroxidchlorid ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ).

Diese Oxidschichten schützen vor Korrosion indem sie die anodische Auflösung verringern. Diese stoppen den Ionentransport über die Oxidschicht und verringern die die kathodische Reaktion auf der Oxidschicht.

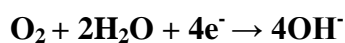
Die anodische Reaktion im Meerwasser besteht aus der Auflösung von Kupfer unter der Bildung von Kupferdichlorid ( $\text{CuCl}_2$ ). Die Kathodische Reaktion besteht aus der Reduktion des gelösten Sauerstoffs auf der Oberfläche. [10]

Allgemein ist der Hauptkorrosionsprozess im Salzwasser die Auflösung von Kupfer durch die Bildung des Dichlorkupfer – Anionen – Komplexes:



In Chloridlösungen von 10mM – 5M Chloridkonzentration ist der  $\text{CuCl}_2^-$  - Komplex dominierend. Bei hohen Konzentrationen von Chloridionen entstehen polynucleare Kupfer(I) – Komplexe.

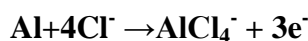
Die kathodische Reaktion in Luft durchfluteten Lösungen ist die Sauerstoffreduktion:



Die Chloridionen beeinflussen die Eigenschaften und die Stabilität der schützenden Oxidschicht. Durch den Einbau von  $\text{Cl}^-$  - Ionen in der Kupferoxidschicht entstehen Fehlstellen und erhöhen die halbleitenden Eigenschaften des Schutzfilms.

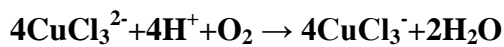
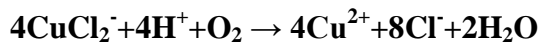
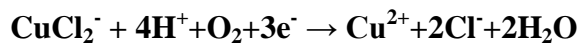
Deshalb unterstützt eine in Salzwasser gebildete  $\text{Cu}_2\text{O}$  – Schicht Sauerstoffreduktion und die anodische Auflösung des Kupfers. Daher ist sie weniger schützend als die  $\text{CuO}_2$  – Schicht, die sich in Abwesenheit von Chloridionen bildet. Abhängig von der Chloridionenkonzentration sind  $\text{Cu}_2\text{O}$  Filme, die in chloridhaltigen Medien entstehen anfälliger für einen lokalen Zusammenbruch. Bei ausreichend hoher Chloridkonzentration bricht die  $\text{Cu}_2\text{O}$  Schicht ganz zusammen und Kupfer löst sich auf. Dies liegt daran, dass wenn die  $\text{Cl}^-$  - Konzentration zunimmt sich der Gleichgewichtszustand auf die Seite des  $\text{CuCl}_2^-$  Ions verschiebt. [11]

Der Korrosionswiderstand der Aluminium – Bronzen basiert auch auf der Bildung einer hydratisierten Aluminium oxid/hydroxid – Schicht, die in neutralem Meerwasser schnell heilt, wenn sie beschädigt wird. Die Dicke der schützenden Oxid – Schicht nimmt mit steigendem Aluminiumgehalt ab. Dies liegt daran, dass der elektrische Widerstand der Aluminium – Oxid beinhaltenden Schicht zunimmt. Diese Schicht wird durch die Komplexisierung von Aluminium durch Chloridionen, gefolgt von einer Hydrolyse, gebildet.



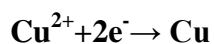
Diese Oxidschicht ist je nach dem Untergrundmaterial aluminium – oder kupfer reich.

Kommt es zu Korrosion am Interface zwischen  $\alpha$ - Phase und  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase, dann entsteht durch den selektiven Angriff ein versteckter Spalt und in Folge Spaltkorrosion. Der Vorgang der Spaltkorrosion geht wie folgt von statten. Als erstes sinkt die Konzentration des im Medium gelösten Sauerstoffs im Spalt, da der Reduktionsprozess schneller ist als der des Nachdiffundierens des Sauerstoffs. Abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit wird Sauerstoff entfernt und es entstehen  $\text{Cu}(\text{II})$  – Komplexe, was zu einer Erhöhung der Kupferkonzentration im Spalt führt.



Bei der Bildung einer schützenden Oxidschicht ohne den Einfluss eines Spaltes bildet sich eine doppelte Oxidschicht, mit einem schwarz/stahlgrauen Kupferoxid, CuO oder auch das grün/türkise Kupfer – Hydroxychlorid  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Im Bereich hoher Chloridkonzentrationen wird erwartet, dass sich eine Serie von Kupfer und Aluminium – Chloridkomplexen bildet. Durch die Hydrolyse dieser Chlorid – Komplexe kommt es zu einer weiteren Versauerung der Spaltlösung. Unter einem pH – Wert von 4 wird auch der schützende Oxid/Hydroxid Film instabil. Dann ist die anfänglich schützende Funktion der  $\kappa$  – Phase durch ihren höheren Aluminiumgehalt weg und die  $\kappa$  – Phase wird anodisch zur  $\alpha$  – Phase. Auch hier gilt, ist die  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase durchgehend ist der Angriff durch die selektive Korrosion sehr heftig und geht tief ins Material hinein.

Entlang des Spaltes stellt sich dann ein Potentialgradient ein, denn Anionen migrieren in den Spalt Kationen aus dem Spalt. Dies führt zu einem Massetransport und der Spalt wird größer. Die zur Auflösung ausgleichende Kathodische Reaktion findet an der Oberfläche um den Spalt herum statt. Es kommt zur Zementation der Kupferionen.



Trotzdem die große Oberfläche um den Spalt als Kathode dient, kann sich im Spalt intern eine Kathode bilden. An diesen internen Kathoden kann sich Kupfer abscheiden und den Angriff auf die  $\alpha$  – Phase entlang der  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase im Spalt verstärken.

Diese internen lokalen Kathoden und der Spaltwachstum verhindern das Einstellen eines Gleichgewichts und der korrosive Angriff schreitet fort. Das Gleichgewicht stellt sich dann ein, wenn die  $\text{H}^+$  Ionenproduktion gleich groß dem  $\text{H}^+$  Abtransport ist. Der korrosive Angriff erreicht einen quasi stationären Zustand.

Die Nickel – Aluminium – Bronzen sind anfällig für Spaltkorrosion, wenn sie nicht kathodisch geschützt werden. [11]

### 2.2.3. Mikrostruktur der Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB)

Wie schon oben erwähnt kann das Problem der  $\gamma$  – Phasenbildung bei Kupfer – Aluminium Legierungen durch Zulegieren bewältigt werden. Wird nun mehr Mangan hinzu legiert kommt man zu den Mangan – Aluminium – Bronzen. Die Mikrostruktur ist ähnlich den NAB. Die Mikrostruktur hängt einerseits von der Zusammensetzung als auch vom Herstellungsprozess ab. Es gibt ebenfalls eine kupferreiche  $\alpha$  – Phase. Kühlt man die Schmelze rasch ab so bleibt die martensitische  $\beta'$  – Phase erhalten. Durch die Zumischung von Eisen und Nickel bildet sich ebenfalls eine  $\kappa$  – Phase, wie aus dem Phasendiagramm, das in Abb. 7 dargestellt ist, ersichtlich ist. Auch hier gibt es verschiedene  $\kappa$  – Phasen. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen sind in Tabelle 4 zusammengefasst [12]. Weiters ist in Abb. 8 eine lichtmikroskopische Aufnahme der einzelnen Phasen, mit Beschriftung der einzelnen Phasen, einer Manganbronze nach dem Gießen dargestellt [13]

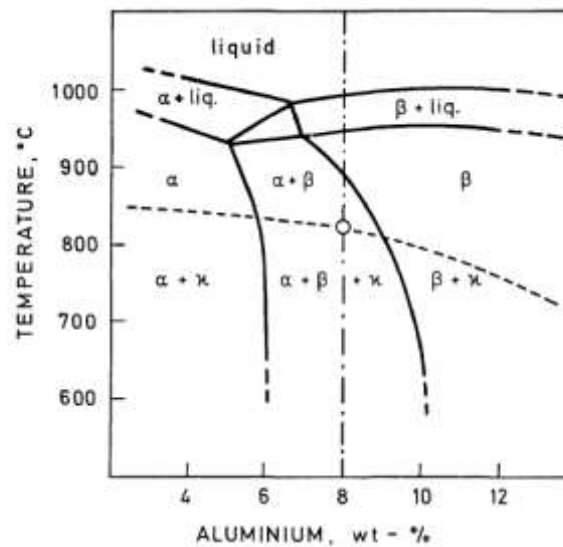
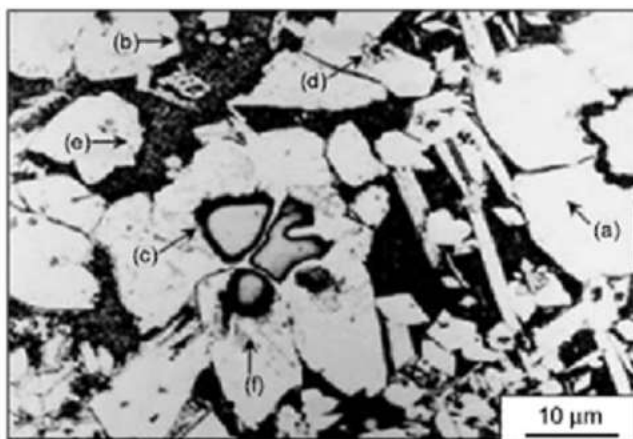


Abb. 7 Phasendiagramm einer Cu – Al – 12 Mn – 2,8 Fe – Ni Legierung [13]

Tabelle 4 Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Manganbronze [12]

Phases	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
Alpha ( $\alpha$ )	05.9±0.2 (12.6)	0.2±0.1 (0.4)	12.1±0.2 (12.6)	02.4±0.5 (2.5)	1.4±0.1 (1.3)	78.0±1.0 (70.6)
Beta ( $\beta$ )	12.5±1.1 (24.6)	0.3±0.1 (0.6)	13.5±0.5 (13.0)	01.0±0.2 (1.0)	2.2±0.3 (2.0)	70.5±1.0 (58.8)
Large dendrite particles	03.6±1.0 (7.2)	1.8±0.3 (3.5)	29.5±0.7 (27.0)	56.4±0.8 (54.8)	1.3±0.5 (1.2)	07.4±0.9 (6.3)
Small dendrite particles	15.9±0.8 (27.6)	3.0±0.8 (5.0)	25.0±1.0 (21.3)	47.0±3.5 (39.4)	1.2±0.4 (0.9)	07.8±2.5 (5.7)
Globular precipitates	12.2±1.0 (22.8)	0.7±0.5 (1.3)	29.6±2.5 (26.6)	32.6±4.0 (29.5)	4.4±1.4 (3.8)	20.3±7.4 (18.4)
Cuboid precipitates in $\alpha$	08.2±1.7 (15.9)	0.6±0.4 (1.1)	28.9±3.0 (27.5)	36.7±7.0 (34.5)	2.9±1.3 (2.6)	22.6±7.3 (18.4)
Small cuboid precipitates in $\beta$	12.7±1.2 (23.6)	0.2±0.2 (0.4)	28.1±4.2 (25.5)	36.1±2.8 (32.4)	1.4±0.1 (1.2)	21.4±3.7 (16.9)



- a)  $\alpha$  – Phase
- b)  $\beta$  – Phase
- c) große dendritische Partikel
- d) Kleinere dendritische Partikel
- e) Globulare Partikel
- f) Quaderförmige Partikel

Abb. 8 Lichtmikroskopaufnahme einer Manganbronze nach dem Gießen [12]

#### 2.2.4. Korrosionsverhalten der Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB)

Auch bei den Manganbronzen liegt wie bei den Nickelbronzen eine Multiphasenstruktur vor. Dadurch können sich leicht galvanische Zellen ausbilden. Die  $\kappa$  – Phase verhält sich kathodisch zur kupferreichen  $\alpha$  – Phase. Die  $\alpha$  – Phase wird am Interface zwischen  $\alpha$  – und  $\kappa$  – Phase angegriffen. Die hohe Korrosionsbeständigkeit der Manganbronze kommt dadurch zustande, dass sie eine Schutzschicht ausbildet, die aus  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiO}_2$  besteht. Vor allem  $\text{NiO}_2$  ist sehr robust gegen Schärkräfte und daher erhöht  $\text{NiO}_2$  die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Errosionskorrosion.[14]

### 2.3. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Zum besseren Verständnis soll in den kommenden Abschnitten die verwendeten elektrochemischen Messmethoden erklärt werden.

#### 2.3.1. Korrosionsstrom und Polarisation (Stromdichte – Potentialkurven)

Stromdichte – Potentialkurven kann man an Einfeldelektroden mit definierten Elektrodenprozessen aufnehmen. In Abb. 9 ist das grundsätzliche Aussehen der Überspannungskurve einer Einfeldelektrode abgebildet.

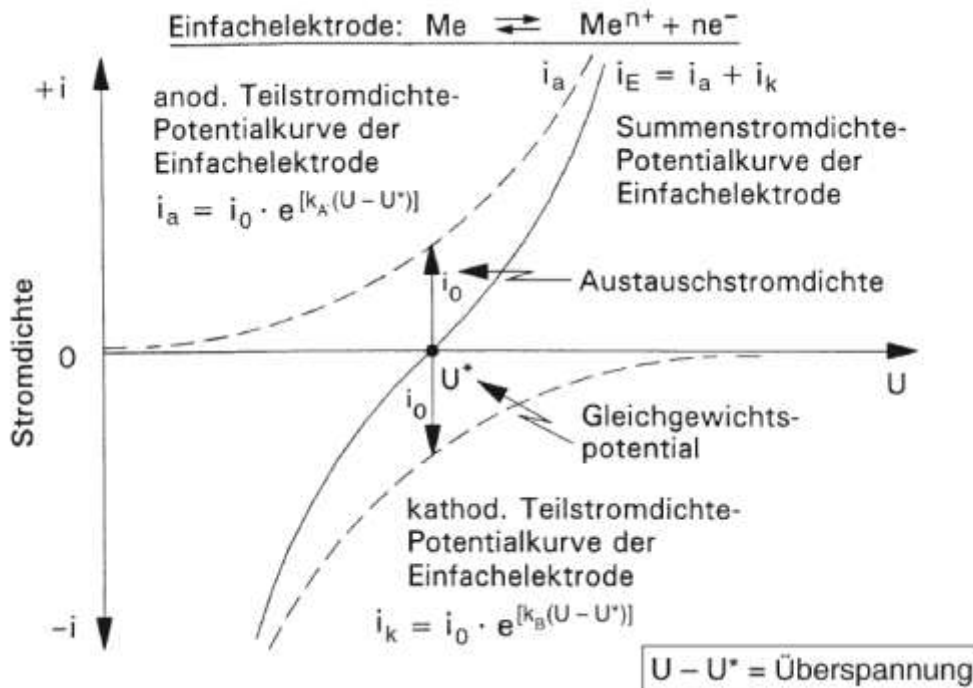


Abb. 9 Überspannungskurve einer Metallelektrode [4]

Auf der Abszisse wird das Potential aufgetragen und auf der Ordinate die Stromdichte. Die positiven Stromdichten werden oben aufgetragen und die negativen unten. Die am Gleichgewichtspotential vorliegenden gleich großen positiven und negativen Stromdichten ( $i_0$ ) werden als Austauschstromdichten bezeichnet. Auch in der Technik wird diese Darstellung verwendet. Da bei Korrosionsvorgängen in Elektrolytlösungen mindesten zwei Teilvorgänge beteiligt sind, die Bildung von Metallionen (anodischer Teilprozess) und die Reduktion von z.B. Wasserstoffionen (kathodischer Teilprozess), stellen die in der Korrosionsforschung gemessenen Stromdichte – Potentialkurven (Polarisationskurven) stets die Überlagerung der zugehörigen Überspannungskurven (Teilstrom – Spannungskurven) dar. Dies ist in Abb. 10 dargestellt. [4]

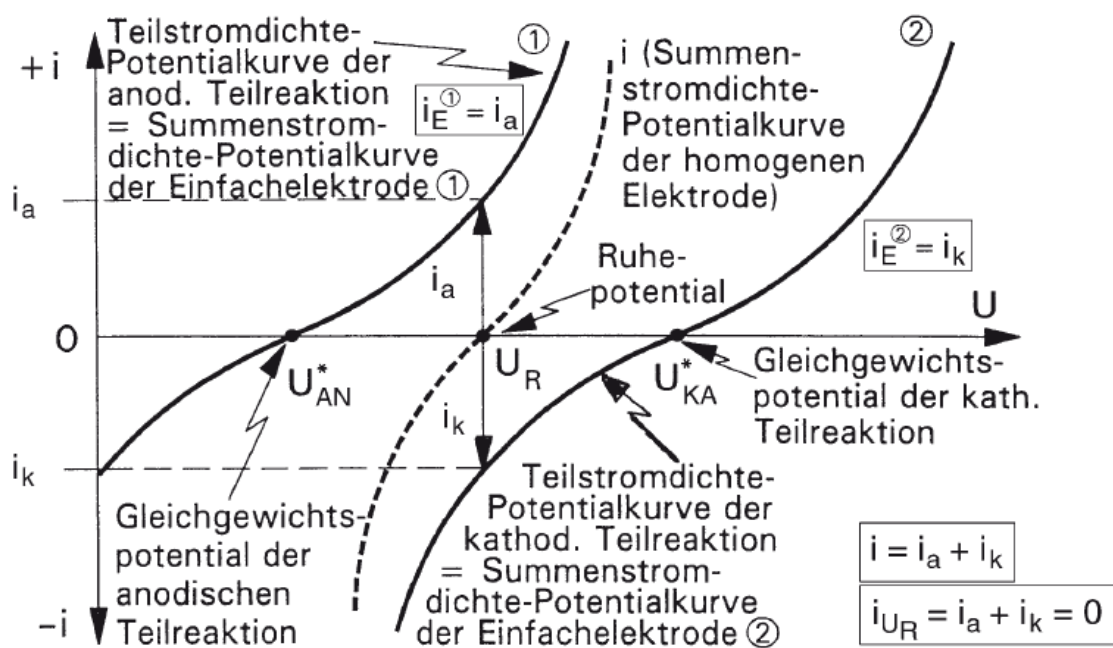


Abb. 10 Summenstrom – Spannungskurve als Überlagerung zweier Teilstrom – Spannungskurven [4]

Bei einer Korrosionsreaktion liegt somit eine Mischelektrode vor, das heißt, dass die kathodischen und anodischen Teilreaktionen unterschiedlich sind. Es liegt dann auch kein Nernst'sches Gleichgewichtspotential vor sondern ein Mischpotential, auch Ruhepotential oder freies Korrosionspotential genannt. [4]

Um das Korrosionspotential und den Verlauf des Stromes während eines Korrosionsprozesses zu messen, bedarf es einer Messzelle. Der Aufbau einer solchen ist in Abb.11 dargestellt [16].

Die elektrochemische Messzelle besteht aus einer Arbeitselektrode, einer Bezugselektrode, einer Gegenelektrode und einem Potentiostaten. Der Potentiostat verfügt über ein Voltmeter mit dessen Hilfe die Spannung zwischen Messelektrode und Bezugselektrode gemessen. Mit Hilfe der Gegenelektrode, und einer äußeren Stromquelle können der Arbeitselektrode, die unsere Probe ist, verschiedene Potentiale aufgeprägt werden. Der dann fließende Strom kann in einer Stromdichtepotentialkurve dargestellt werden. Der Potentiostat kann an der Arbeitselektrode das Potential konstant halten oder mit der Zeit variieren. Wird das Potential konstant gehalten so spricht man vom potentiostatischen Halteversuch. Der Verlauf der Stromdichte wird über die Zeit aufgezeichnet. Durch diese Methode ist es möglich das Verhalten der Probe bei einem kritischen Potential über längere Zeit aufzeichnen.

Nach dem Versuch untersucht man meistens die Probe unterm Mikroskop. Variiert man nun das Potential kontinuierlich mit der Zeit, so spricht man von potentiodynamischen Messung. Dabei wird die Stromdichte gegen das Potential aufgetragen. Sie hilft uns einen Überblick über das elektrochemische Verhalten eines Korrosionssystems zu bekommen. Um die Lage von kritischen Potentialen zu bestimmen, kann man an einem unbekanntem System erst mal potentiodynamische Messungen durchführen. Da zum Beispiel bei Lochkorrosion der Durchbruch erst nach einer potentialabhängigen Inkubationszeit einsetzt, besteht die Gefahr das kritische Lochfraßpotential zu überfahren. Aus diesem Grund untersucht man das System im kritischen Potentialbereich bei ausreichend kleinen Polarisationsgeschwindigkeiten. Durch Änderung von  $dU/dt$  und der Polarisationsrichtung ist zu überprüfen, ob das Durchbruchpotential unabhängig von der Messtechnik ist. Die genaue Lage des kritischen Potentials muss man gegebenenfalls mittels potentiostatischer Halteversuche ermitteln. [16]



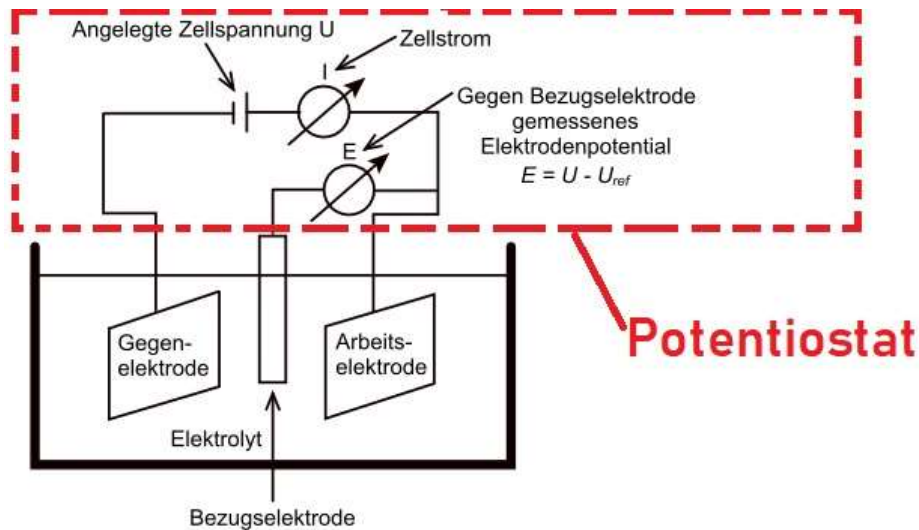


Abb. 11 Aufbau einer elektrochemischen Messzelle [15]

## 2.4. Metallographie

Die Aufgabe der Metallographie ist die qualitative und quantitative Beschreibung des Gefüges eines metallischen Werkstoffs. Sie hilft die Art, die Menge, die Größe, die Form, die örtliche Verteilung, die Orientierungsbezeichnung und die Realstruktur der Gefügeelemente zu ermitteln und zu bestimmen. Die Metallographie ist ein wichtiger Methodenkomplex der Werkstoffwissenschaften. Die Metallographie klärt die Zusammenhänge zwischen Technologie, Struktur und Eigenschaften sowie das Einsatzverhalten metallischer Werkstoffe auf.

Daher ist die Metallographie unverzichtbar zur Qualitätskontrolle als auch zur Schadensanalyse. Die wichtigsten Instrumente der Metallographie sind das Lichtmikroskop, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM). [17]

### 2.4.1. Präparation für die Mikroskopie

Die Probennahme erfolgt meistens durch Trennschnitte. Dabei ist zu beachten, dass der Schnitt so erfolgt, dass der interessierende Werkstoffbereich in der beabsichtigten Schliffebene erscheint. In den meisten Fällen trennt eine motorbetriebene Scheibe das Probenmaterial durch Herausschleifen (Trennscheibe). Der Trennvorgang selbst findet unter einer intensiven Kühlung statt. Hierfür wird ein Kühlmittel auf Wasserbasis verwendet.

Die beigefügten Additive bewirken einen Schmiereffekt und verhindern die Korrosion der Trennflächen sowie der Geräteteile im Trennraum der Trennmaschine. Je nach Probenmaterial muss auch die dementsprechende Trennscheibe gewählt werden.

Anschließend werden die Proben eingefasst. Ziel der Einfassung ist es:

- Probe in eine handliche Form zu bringen
- Pulverförmige, flexible, weiche, poröse, randrissige, spröde oder brüchige Proben zusammenzuhalten und vor Präparationsfehlern zu bewahren
- Rationalisierung der Anschliffherstellung kleiner Proben durch Zusammenfassen zu einem Probenkörper

Beim Warmeinpressen, der in dieser Arbeit verwendete Einbettvorgang, wird die Probe auf dem Unterstempel des Einbettwerkzeugs einer Einbettpresse positioniert.

Der Einbettzylinder wird mit körnigem – pulvrigem Warmeinbettmittel (Duro – oder Thermoplaste) gefüllt und der Oberstempel daraufgesetzt. Unter Wärmeeinwirkung und Krafteinwirkung wird die Probe eingebettet. Zeit – Temperatur – Druck – Zyklen sind in den modernen Einbettpressen einprogrammierbar und laufen automatisch ab.

Die nun eingebettete Trennfläche kann Ebenheitsabweichungen und unzulässige Rauigkeiten aufweisen. Außerdem befindet sich direkt hinter der Trennfläche eine gestörte Schicht. Sie besteht aus mechanisch geschädigten Werkstoffzonen. Die Schädigungen nehmen zum Probeninneren graduell ab. Um jetzt das wahre Gefüge im Mikroskop zu erkennen, muss die Schliffebene auf den Bereich des wahren Gefüges herabgesenkt werden. Dies erfolgt in zwei Arbeitsschritten dem Schleifen und dem Polieren.

Die mechanischen Verfahren beruhen auf dem Materialabtrag durch Spannung. Dadurch wird verfahrensbedingt stets eine Deformationsschicht oder gar Risse erzeugt. Um die Bearbeitungsschicht zu minimieren, muss die Probe einer schrittweisen Bearbeitung unterworfen werden. Durch Grobschleifen bzw. Planschleifen wird der Schliff zunächst eingeebnet. Das anschließende Feinschleifen dient der Verringerung der Oberflächenrauigkeit bei gleichzeitigem Abbau der von den vorherigen Präparationsschritten verfälschten Materialbereiche.

Ziel des mechanischen Polierens ist es, das wahre Gefüge frei zu legen.

Danach sollte die Oberflächenrauigkeit weniger als 0,1 µm betragen. Bei dieser geringen Rauigkeit spiegelt die Schlifffläche und zeigt den für die Probe üblichen metallischen Glanz.

Der Anschliff sollte im oberflächennahen Bereich keine Deformationszonen aufweisen oder die Deformationszone sollte kleiner als  $0,1 \mu\text{m}$  sein. Die von der Anschliffebene geschnittenen Strukturelemente müssen sich von ihrer Umgebung durch Grau – oder Farbkontraste unterscheiden. Oft reichen jedoch die von der polierten Anschlifffläche hervorgebrachten Kontraste nicht aus, um die lichtmikroskopisch erfassbaren Strukturen und Gefügeelemente sichtbar zu machen. Daher müssen Maßnahmen zur Kontrastierung durchgeführt werden. Eine Maßnahme ist das Ätzen des Schliffes mit einer Ätzlösung. Je nach Material verwendet man unterschiedliche Ätzmittel.

So wie jedes unterschiedliche Metall unterschiedliche Lösungstendenzen zeigt, tun dies auch die einzelnen Phasen in einer Legierung. Diesen Umstand macht man sich beim Ätzen zu nutzen.

So wie schon erwähnt ist die  $\alpha$  – Phase edler als die  $\beta'$  – Phase in den hier untersuchten Bronzen. Die zwischen den beiden Phasen bestehende Potentialdifferenz ist die Ursache dafür, dass in einer salzsauren  $\text{FeCl}_3$  – Lösung die  $\beta'$  – Phase eher bzw. stärker angeätzt wird als die  $\alpha$  – Phase. Es liegt ein Lokalelement vor, dessen Anode die  $\beta'$  – Phase und dessen Kathode die  $\alpha$  – Phase ist. [17]

#### **2.4.2. Lichtmikroskop**

Die wesentlichen optischen Elemente eines Auflichtmikroskops, nämlich Objektiv, Tubuslinse, Okular bzw. Projektiv, Illuminatoren und Beleuchtungseinrichtung mit Lichtquelle, Apertur – und Leuchtfeldblende sowie geeignete Systeme zur Bildregistrierung und Mattscheiben werden in modernen Mikroskopen zu einer kompakten Einheit zusammengefügt. Für diese Arbeit wurde ein Auflichtmikroskop mit umgekehrter Bauart verwendet. Bei ihm befindet sich die Probe auf einem mittig durchbrochenen, drehbaren und in  $x - y$  Richtung verschiebbaren Proben­tisch über der umgekehrt ausgeführten Mikroskopsäule. Diese Bauart hat den Vorteil, dass alle eben geschliffenen, sonst beliebig geformten Proben einfach auf den Proben­teller aufgelegt werden können. Das verwendete Mikroskop verfügt über eine Kamera zur digitalen Bildaufnahme. Die Bildregistrierung erfordert eine vollständig oder zumindest teilweise Umlenkung vor dem Okularsystem in Richtung des notwendigen Projektivs.

Die meisten in dieser Arbeit abgebildeten Mikroskopbilder sind Hellfeldabbildungen.

Bei der Hellfeldabbildung wird das regulär reflektierte Licht und das innerhalb des Öffnungsbereichs des Objektivs gebeugte bzw. diffus reflektierte zur Abbildung genutzt, wie es in Abb. 12 im Schema zeigt.

Dabei wird das Objekt nahezu senkrecht beleuchtet. Die Kontraste im mikroskopischen Bild resultieren daraus:

- Brechzahldifferenzen der Objektdetails, da das Reflexionsvermögen von der Brechzahl  $n$  abhängt
- Differenzen des Absorptionskoeffizienten  $k$ , der ebenfalls den Reflexionsgrad beeinflusst
- Durch Intensitätsverminderungen in Folge von diffusen Reflexionen bzw. Streuungen, die nicht mehr vom Objektiv aufgenommen werden können.

Brechzahldifferenzen tragen bei Metallen wegen ihrer Kleinheit nur unbedeutend zur Kontrastentstehung bei.

Die Kontrastentstehung von Metallen kommt eher durch ein geändertes Absorptionsverhalten und diffuse Reflexionen zustande. Generell sind die Kontraste bei Metallen sehr schwach und man muss Kontrastierungsmaßnahmen, wie Ätzen um günstige Bedingungen für Amplitudenkontraste zu schaffen.

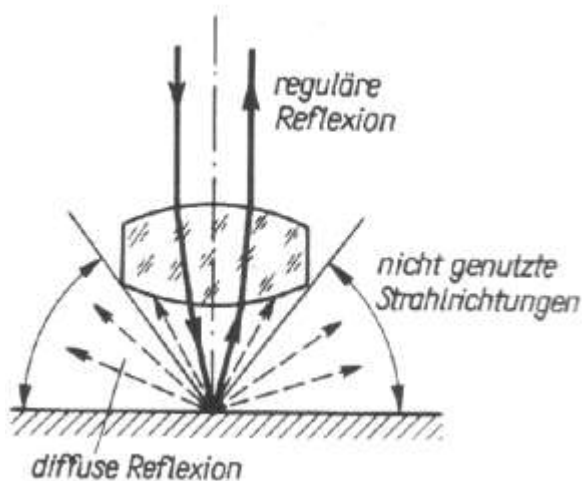


Abb. 12 Prinzip der mikroskopischen Hellfeldabbildung [17]

Auch verwendete man zur Analyse der Proben die Polarisationsmikroskopie.

Für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen verwendet man linear polarisiertes Licht, das durch einen Polarisator im Beleuchtungsstrahlengang erzeugt wird. Das vom Objekt reflektierte Licht kann hinsichtlich seines Polarisationszustandes analysiert werden, indem man

in den Abbildungsstrahlengang nach dem Planglas – bzw. Prismenilluminator einen um die optische Achse drehbaren Analysator einfügt, der wie der Polarisator Licht nur in einer Schwingungsebene passieren lässt. Untersucht man nun ein optisch isotropes Objekt unter diesen Bedingungen, dann ist es stets dunkel. Ursache dafür ist, dass bei senkrechtem Lichteinfall die Reflexion an einem optisch isotropen Objekt ohne Änderung des Polarisationszustands erfolgt und das auf den Analysator gelangende, linear polarisierte Licht wegen dessen Kreuzstellung zum Polarisator von ihm nicht durchgelassen wird. Bei optisch anisotropen Objekten unterliegt ein linear polarisierter einfallender Strahl der Doppelbrechung. Jedoch unterscheiden sich die Brechzahlen und die Absorptionskoeffizienten für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl. Das bedingt, dass auch die zugehörigen reflektierten Strahlen hinsichtlich ihrer Amplitude und Phasen differieren, das reflektierte Licht ist also elliptisch polarisiert und enthält damit Komponenten, die den Analysator passieren können. Dreht man den Analysator bei gekreuzten Polen so ergeben sich um  $90^\circ$  versetzte Positionen maximaler Aufhellung bzw. Dunkelheit. [17]

### 2.4.3. Rasterelektronenmikroskop

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) fährt ein primärer fein fokussierter Elektronenstrahl mit Hilfe von magnetischen Ablensystemen definiert über die Probe, wobei dessen Position auf die des Elektronenstrahls des Monitors übertragen wird.

Das REM verwendet kein optisches Verfahren für die mikroskopische Abbildung. Die maximale Vergrößerung lässt sich aus dem Verhältnis zwischen dem noch auflösbaren Bildpunktstand  $x$  des Monitors und dem Durchmesser des primären Elektronenstrahls  $d_e$  abschätzen:  $V_{\max} \approx x/d_e$ . Die Vergrößerung des REM ist ungefähr zwei Zehnerpotenzen besser als beim Lichtmikroskop. Weiters hat das REM auch eine hundertfach höhere Schärfentiefe als das Lichtmikroskop.

Die in dieser Arbeit abgebildeten REM – Bilder sind BSE – Bilder (Rückstreuelektronenbilder). Die BSE – Bilder eignen sich sehr gut, wenn Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sichtbar gemacht werden sollen.

Auch wurde das REM zur chemischen Analyse in dieser Arbeit verwendet. Dies ist möglich, da bei der Wechselwirkung der primären Röntgenstrahlung, die aus diskreten Spektrallinien, deren Wellenlänge  $\lambda_i$  bzw. Quantenenergien  $h \cdot \nu_i = h \cdot c / \lambda_i$  Eine Spektralanalyse dieser Röntgenstrahlung erlaubt sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Analyse.

Zur Spektralanalyse wird ein energieauflösendes Halbleitersystem verwendet. Dieses Halbleitersystem wandelt jedes absorbierte Strahlenquant in einen elektrischen Impuls um,

dessen Höhe proportional zur Quantenenergie  $h \cdot \nu_i$  ist. Über einen Vielkanalanalysator werden die auf den Detektor fallenden Quanten nach ihren Quantenenergien in verschiedenen Zählkanälen registriert. Man erhält ein dem Wellenspektrum entsprechendes Energiespektrum, der charakteristischen Röntgenstrahlen. Aus den Maxima des Energiespektrums wird die Ordnungszahl bestimmt und aus den Intensitäten die Konzentrationen. [17]

#### 2.4.4. Härtemessung

„Unter der Härte eines Körpers versteht man seinen Widerstand, den er dem Eindringen eines härteren (Prüf-)Körpers entgegensetzt“ (Martens). Um die Härte zu testen, drückt man daher einen möglichst harten, wenig deformierbaren Prüfkörper definierter Geometrie mit einer bestimmten Kraft  $F$  in die Oberfläche des zu prüfenden Körpers hinein, bestimmt geometrische Größe des erzielten Eindrucks entweder unter Last oder nach dem Entlasten am verbliebenen Eindruck und bezieht sich auf die aufgebrachte Last auf diese geometrischen Größen möglichst so, dass letztlich eine Angabe Kraft/ Fläche resultiert.

Als Indenter benutzt man in der Regel Diamantpyramiden. Je nach Geometrie unterscheidet man zwischen Vickers – Härte HV und Knoop – Härte HK. Bei der Vickershärte verwendet man eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche.

Bei der Härtebestimmung nach Vickers werden die Längen der beiden Eindruckdiagonalen  $d_1$  und  $d_2$  gemessen. Mit deren Mittelwert  $d = (d_1 + d_2) / 2$  wird die Eindruckfläche gemäß  $A = d^2 / 2 \sin(136^\circ / 2)$  bestimmt.

Bezieht man dann die verwendete Kraft auf die Fläche so erhält man die Vickershärte. [17]

### 3. APPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN

Die Proben der Nickel – Aluminium – Bronzen und der Mangan – Aluminium – Bronzen wurden wärmebehandelt, um festzustellen ob diese Wärmebehandlungen Auswirkungen auf das Gefüge haben. Hierfür wurden die Proben der einzelnen Wärmebehandlungen unter dem Lichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Weiterst wurde das Korrosionsverhalten der einzelnen wärmebehandelten Proben mittels potentiostatischer - und potentiodynamischer - Messmethoden untersucht.

#### 3.1. Wärmebehandlungen der Proben für die elektrochemischen Messungen

Die Nickel – Aluminium – Bronze wurde in Form eines Barrens erhalten, von diesem Barren wurden Scheiben abgeschnitten, diese wurden geteilt.

Anschließend wurden diese Scheiben wärmebehandelt. Die Probenbezeichnungen und die dazugehörigen Wärmebehandlungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Nach der Wärmebehandlung wurden die Scheiben in ca. 2x1 cm große und 3 mm dicke Plättchen für die potentiostatischen und potentiodynamischen Versuche geschnitten.

Tabelle 5: Wärmebehandlungen der Nickel – Aluminium – Bronzen

Probenbezeichnung	1. Wärmebehandlung [°C]	Dauer	2. Wärmebehandlung [°C]	Dauer
A Originalzustand	-----	-----	-----	-----
B In Wasser abgeschreckt	950	1 h	-----	-----
G An Luft abgekühlt	950	1h	-----	-----
C In Wasser abgeschreckt	700	30 min	-----	-----
D In Wasser abgeschreckt	500	30 min	-----	-----
E In Wasser abgeschreckt	950	1h	700	30 min
F In Wasser abgeschreckt	950	1h	500	30 min
I In Wasser abgeschreckt	950	1h	700	1 Tag
H In Wasser abgeschreckt	950	1h	500	1 Tag

Die Mangan – Aluminium – Bronzen wurden bereits als Plättchen in der Größe ca. 1x2 cm erhalten. Diese Proben waren bereits wärmebehandelt. Die Wärmebehandlungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Wärmebehandlungen der Mangan – Aluminium – Bronzen

Probenbezeichnung	Temperatur [°C]	Dauer	Abkühlverfahren
A2AR	gegossen	-----	An Luft abgekühlt
A2T1	850	1h	In Wasser abgeschreckt
A2T2	600	2h	Im Ofen abgekühlt für 6h

### 3.2. Verwendete Elektrolyte

Die Medien in denen der potentiostatische und der potentiodynamische Versuch durchgeführt werden soll, ist Meerwasser und Süßwasser. Es wurde vor allem künstliches Meerwasser verwendet, da dadurch die Chloridkonzentration genau definiert war. Damit konnte man einmal das korrosive Verhalten in einem Medium mit sehr geringer und sehr hoher Chloridkonzentration beobachten.

- Künstliches Süßwasser:

Süßwasser wurde durch eine Lösung, die aus  $1\text{mmolL}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  und  $0,5\text{mmolL}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bestand, simuliert.

Tabelle 7: Zusammensetzung künstliches Süßwasser

Eingesetztes Salz	In [mg] für 6 Liter	[mg/l <sup>-1</sup> ]
$\text{NaHCO}_3$ (zur Analyse)	504,06	84,01
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (zur Analyse)	426,12	71,02



- Künstliches Meerwasser

Das künstliche Meerwasser wurde nach DIN 50905-4 4.1 hergestellt.

Es war eine Lösung folgender Zusammensetzung herzustellen:

Die Salze, die in Tabelle 8 mit A bezeichnet werden sind in 885ml vollentsalztem Wasser zu lösen. Jene die in Tabelle 8 mit B bezeichnet werden sind in 100ml zu lösen. Diese beiden Lösungen werden vereinigt und der pH – Wert wird gegebenenfalls mit Natriumhydroxid zwischen 7 und 8 eingestellt.

Tabelle 8 Zusammensetzung künstliches Meerwasser

Eingesetztes Salz (A)	In [g] für 6 Liter	[g/885ml]
NaCl(technisch)	176,4	28
MgCl $\cdot$ 6H $_2$ O (zur Analyse)	31,5	5
CaCl $_2$ $\cdot$ 2H $_2$ O (zur Analyse)	10,14	1,61
Eingesetztes Salz (B)	In [g] für 6 Liter	[g/100ml]
NaHCO $_3$ (zur Analyse)	1,2	0,2
MgSO $_4$ $\cdot$ 7H $_2$ O (zur Analyse)	42,6	7

### 3.3. Versuchsaufbauten

Es wurden zwei Versuchsaufbauten benötigt. Einen für den potentiostatischen und einen für den potentiodynamischen Versuch. Für jeden Aufbau wurde als Bezugs elektrode eine Kalomelelektrode (SCE) verwendet. Deshalb beziehen sich alle Potentiale in dieser Arbeit auf die SCE. Da der potentiostatische Versuch sehr zeitaufwendig ist, wurde der Aufbau so gestaltet, dass man vier Proben gleichzeitig messen kann.

#### 3.3.1. Potentiodynamischer Versuch

Für den potentiodynamischen Versuch wurden zwei Plexiglasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 6 mm auf die Metallprobe mit neutral vernetzendem Silikon aufgeklebt. Die Bezugs elektrode wurde vor der Messung von außen mit Elektrolyt gespült. In eines der beiden Röhrchen wurde dann der Elektrolyt gefüllt. Anschließend wurde die Gegenelektrode und die Bezugs elektrode in die Lösung getaucht. Die Gegenelektrode war ein Platindraht, der um eine Haber - Luggin – Kapillare gewickelt war. Auf diese Kapillare wurde ein Ypsilonstück

gesetzt. Auf der einen Seite befand sich die Bezugsselektrode und auf der anderen eine Plastikspritze, mit der es möglich war Elektrolyt aufzusaugen. Der Aufbau dieser Apparatur ist in Abb. 13 gezeigt.

Nachdem der erste Versuch zu Ende war, wurde das zweite Röhrchen mit Elektrolyt gefüllt, die Bezugs- und Gegenelektrode gereinigt und den zweiten Versuch gestartet. Das Potential wurde über einen Potentiostaten geregelt. Dieser wurde über ein Programm, das Minipoti genannt wird, angesteuert. Zur elektrischen Abschirmung wurde eine Kartonschachtel mit Aluminiumfolie umwickelt und geerdet. Die Messung selbst wurde gestartet bis sich das Ruhepotential (EOC) eingestellt hat. Die Scanrate betrug  $0,01\text{mVs}^{-1}$ .

Im Süßwasser wurde ausgehen vom EOC bis zu einem Potential von  $350\text{mV}_{\text{SCE}}$  und retour bis zu einem Potential von  $-500\text{mV}_{\text{SCE}}$  gemessen. Betrag der Stromfluss jedoch negativer als  $-1\mu\text{A}$  wurde die Messung abgebrochen. Im Meerwasser wurden vom EOC bis  $0\text{mV}_{\text{SCE}}$  gemessen. Auch im Meerwasser wurde die Messung abgebrochen, wenn der Strom negativer als  $-1\mu\text{A}$  war.

Aufbau des Potentiodynamischen Versuches



Während der Messung

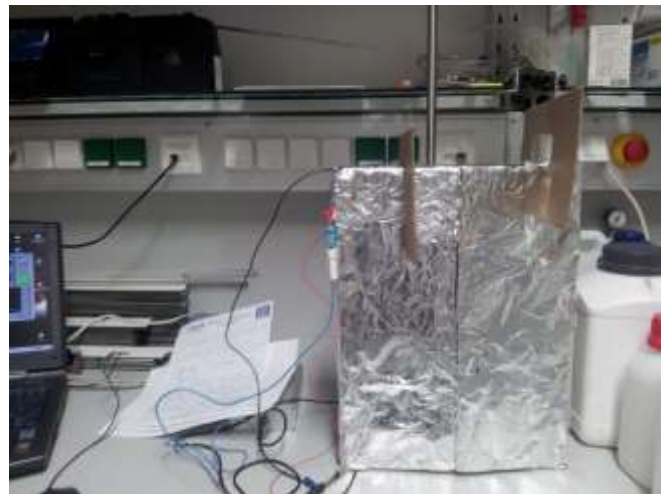


Abb. 13 Aufbau des potentiodynamischen Versuches

### 3.3.2. Potentiostatischer Versuch

Für den potentiostatischen Versuch wurde ein Plastikkübel mit 6 Liter Elektrolyt gefüllt. Als Gegenelektrode wurde ein Drahtnetz, aus nichtrostendem Stahl an der Innenwand befestigt. An einem Ring mit Halterungen wurden die Proben befestigt. In die Mitte dieses Ringes wurde die Bezugslektrode gegeben. Dieser Versuchsaufbau ist auch in Abb. 14 dargestellt. Mittels eines Potentiostaten, der gleichzeitig bis zu acht Messungen machen kann, wurde das Potential der Proben konstant gehalten. Die Änderung des Stroms innerhalb von 72 Stunden wurde aufgezeichnet. Nach Beendigung der Messung wurde der Elektrolyt entsorgt, das Drahtnetz, der Plastikkübel und die Bezugslektrode gereinigt. Danach wurden die Messdaten gespeichert und eine neue Messung gestartet.

Probenaufhängung



Aufbau des potentiostatischen Versuchs

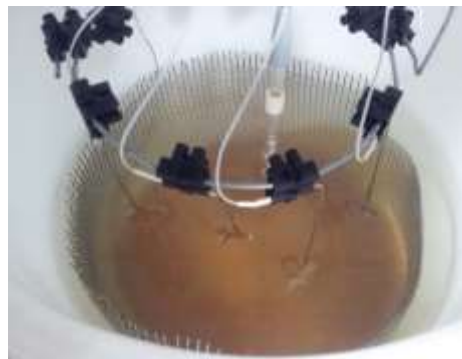


Abb. 14 Aufbau Potentiostatischer Versuchs

Sowohl im Süßwasser als auch im Meerwasser wurde das niedrigste Potential so gewählt, dass es beim freien Korrosionspotential liegt. Das höchste Potential für die Süßwasserprobe wurde so gewählt, dass es dem Vorfall, wie im Wasserkraftwerk[2] entspricht. Es entspricht dem Fall, dass die Bronze mit nichtrostendem Stahl galvanisch verbunden ist und der nichtrostende Stahl durch mikrobielles Ennoblement auf bis zu etwa +300 bis +400 mVsce polarisiert wird. Das höchste Potential für Meerwasser wurde so gewählt, dass es in einem Bereich liegt, wo Bronze erfahrungsgemäß heftig korrodieren.

Die weiteren Potentiale wurden zwischen diesen beiden Extremwerten gewählt, wie in Tabelle 9 zu erkennen ist

Tabelle 9 Verwendete Potentiale beim Potentiostatischen Versuch

Eingestellte Potentiale in Süßwasser [mV <sub>SCE</sub> ]	Eingestellte Potentiale in Meerwasser [mV <sub>SCE</sub> ]
52 mV <sub>SCE</sub>	-262 mV <sub>SCE</sub>
150 mV <sub>SCE</sub>	-211 mV <sub>SCE</sub>
263 mV <sub>SCE</sub>	-156 mV <sub>SCE</sub>
368 mV <sub>SCE</sub>	-104 mV <sub>SCE</sub>

### 3.3.3. Herstellung der metallographischen Proben

Da von den Nickel – Aluminium – Bronzen ausreichend Probenmaterial vorhanden war, wurden hier auch eine Schliffprobe angefertigt bevor die Probe dem potentiostatischen Versuch unterworfen wurde. Bei den Mangan – Aluminium – Bronzen war dies aus Mangel an Probenmaterial nicht möglich.

Das Schleifen und Polieren wurde gemäß nach Tabelle 7 durchgeführt.

Die Proben nach dem potentiostatischen Versuch wurden photographiert. Von den Proben, die am höchsten Potential gehalten wurden, wurde anschließend ein ca. 3-4 mm breiter Streifen abgeschnitten. Diese Stückchen wurden eingebettet, geschliffen und poliert, ebenfalls wie in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle Proben wurden zur Sichtbarmachung des Gefüges einmal mit Eisen(III)-chlorid und einmal mit Kupferammoniumchlorid geätzt. Dies geschah bei Raumtemperatur. Die NAB wurden zirka fünf Sekunden lang geätzt. Die MAB wurden nur für drei Sekunden geätzt.

Tabelle 10 Daten zur metallographischen Probenpräparation

	Schleifen	Feinschleifen	Polieren1	Polieren 2	Polieren 3
Unterlage	Steures MD SIC 220	Steures MD Largo	Steures MD Dac	Steures MD Mol	Steures MD Nap
Susp.Steures	Wasser	Dia Pro A/L	Dia Pro Dac	Dia Pro Dac	Dia Duo
Korngröße	46µm	9µm	3µm	3µm	1µm
Druck	15N/P	20N/P	20N/P	20N/P	15N/P
Zeit	Bis plan (ca.3min)	3min	4min	4min	3min

## 4. RESULTATE

Für die verschiedenen Bronzelegierungen und Wärmebehandlungen werden die Ergebnisse der Metallographischen und elektrochemischen Messungen gezeigt.

### 4.1. Nickel – Aluminium – Bronze (Ni-Al-Bronze) (NAB)

Um nicht den Überblick zu verlieren werden die Resultate der Analyse der Nickel – Aluminium – Bronze getrennt von denen der Mangan – Aluminium – Bronzen betrachtet. Die Probenbezeichnungen und die dazugehörigen Wärmebehandlungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

#### 4.1.1. Metallographische Untersuchung der Ni-Al-Bronzen nach den Wärmebehandlungen

##### ➤ Probe A

Die Probe wurde mittels EDX untersucht und mit der Zuhilfenahme der Tabelle 3 (S11) geht hervor, dass die großen hellen Körner aus  $\alpha$  – Phase bestehen und die groben globularen, dunklen Ausscheidungen aus  $\kappa_I$  oder  $\kappa_{IV}$  – Phase bestehen.

Durch die Ätzung mit  $\text{FeCl}_3$  ist die  $\beta'$  – Phase sehr gut zum Vorschein gekommen, wie man in Abb. 15 sehen kann. Die dunklen Bereiche inmitten der Lamellenstruktur ist die  $\beta'$  – Phase, die martensitisch ist. Die bereits angesprochenen Lamellen bestehen aus  $\kappa_{III}$  – Phase. Durch die Ätzung mit  $\text{CuNH}_4\text{Cl}$  wird die  $\kappa_I$  und die  $\kappa_{IV}$  grau gefärbt.

##### ➤ Probe B

Die Struktur der Probe ist sehr nadelförmig. Es gibt nur wenige runde Körner. Dies ist gut in der Abb. 16 durch die Ätzung mit Eisen(III)chlorid zu erkennen.

Die Ätzung mit Eisen(III)chlorid bringt auch die  $\beta'$  sehr gut zum Vorschein. Die durch Kupferamoniumchlorid grau gefärbten Körner bestehen aus  $\kappa$  – Phase. Durch die Analyse mittels EDX und der Tabelle 3 (S11) ist ersichtlich, dass in dieser Probe hauptsächlich  $\kappa_I$  – Phase vorliegt.

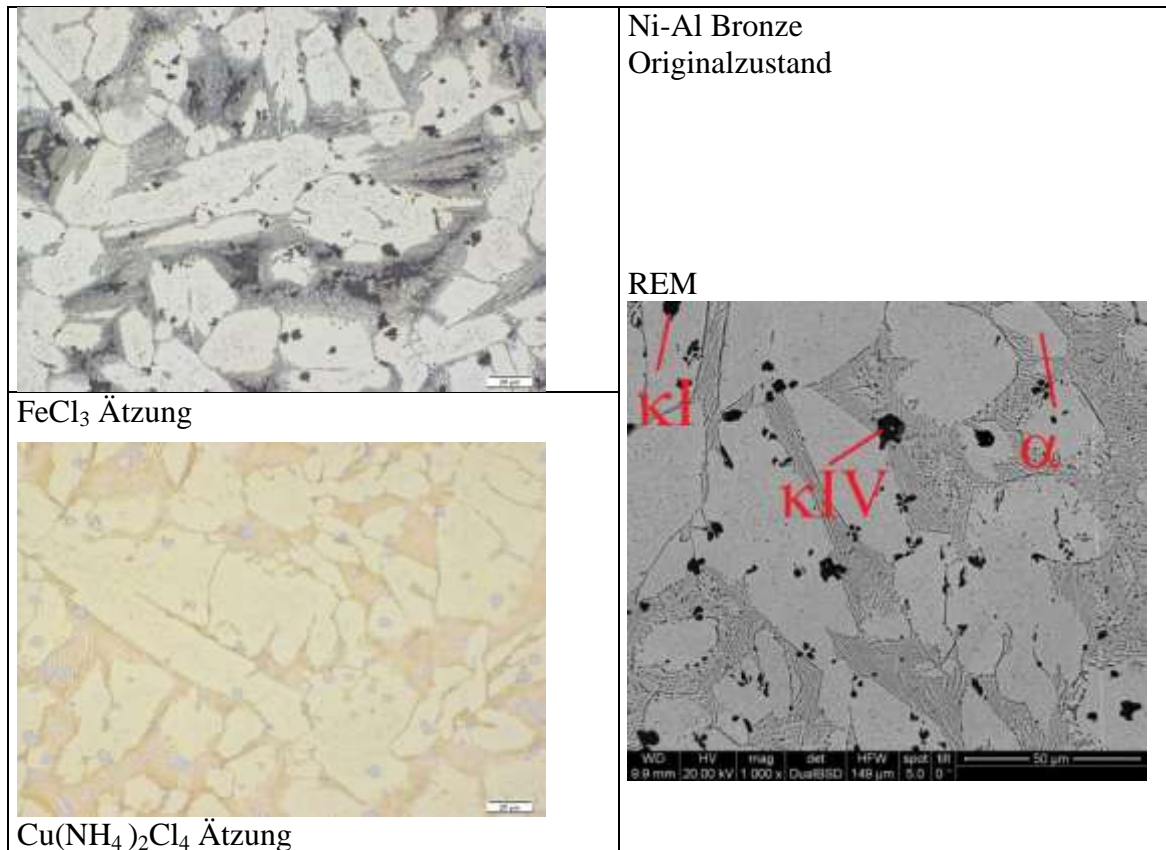


Abb. 15: Ni-Al-Bronze Probe A

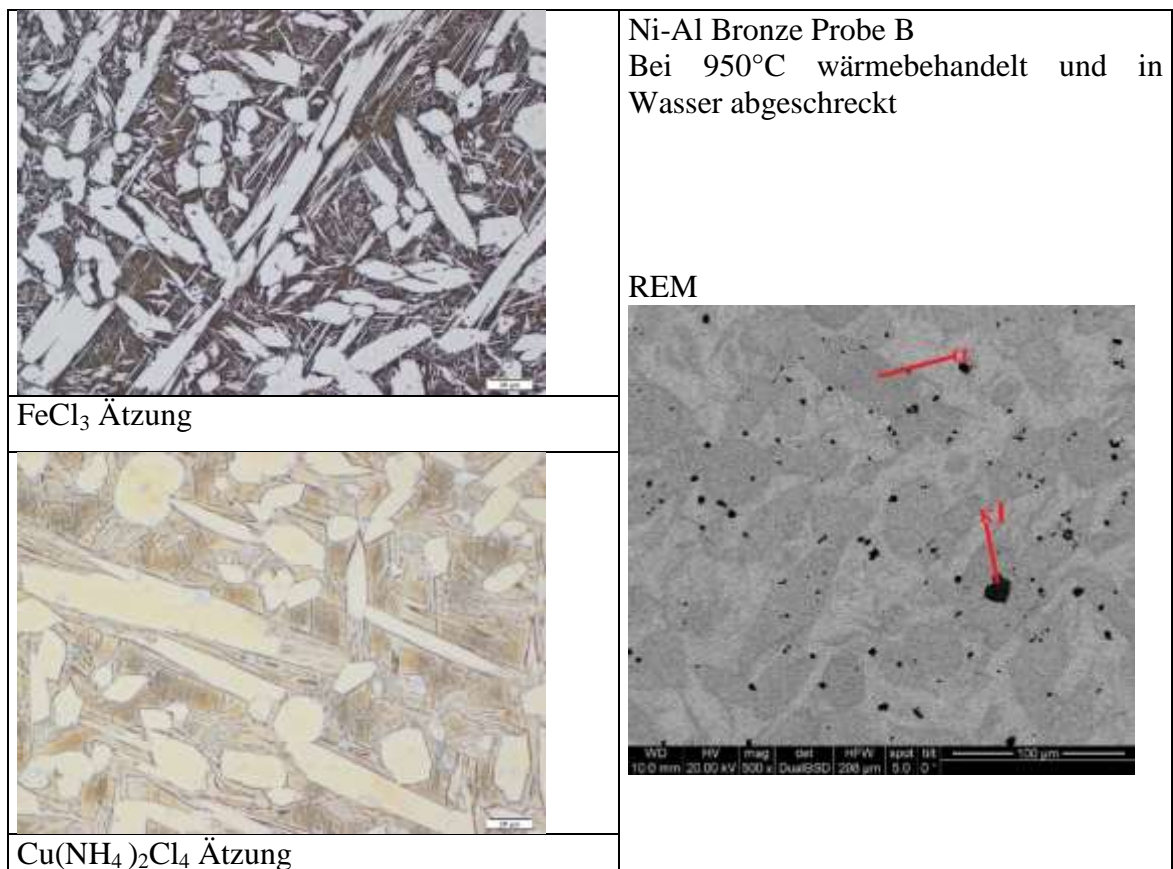


Abb. 16: Nickel -Aluminium-Bronze Probe B

➤ Probe G

Aus der Ätzung mit Eisen(III)chlorid in Abb. 17 erkennt man, die  $\beta'$  – Phase und Ätzung mit Kupferammoniumchlorid färbt die  $\kappa$  – Phase grau. Anhand der Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop erkennt man, dass die kleineren Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase aus  $\kappa_{II}$  – Phase bestehen und die größeren aus  $\kappa_I$  – Phase. Die großen hellen Körner bestehen aus  $\alpha$  – Phase. Die lamellenartige Struktur in der Rasterelektronenmikroskopaufnahme besteht aus  $\kappa_{III}$  – Phase.

➤ Probe C

Anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abb. 18 erkennt man, dass sich in Probe C die  $\kappa_{IV}$  – Phase fein in der  $\alpha$  – Phase ausgeschieden hat. Weiters erkennt man, dass sich auch die lamellenförmige  $\kappa_{III}$  – Phase gebildet hat. Die groben Ausscheidungen bestehen aus  $\kappa_I$  – Phase. Diese Phase ist in der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid grau gefärbt. Durch die Ätzung mit Eisen(III)chlorid erkennt man, dass auch ein hoher Anteil an  $\beta$  – Phase vorhanden ist

➤ Probe D

Durch die Ätzung mit Kupferammoniumchlorid hat sich die  $\kappa$  – Phase grau gefärbt. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops kann man in Abb. 19 erkennen, dass diese groben dendritischen Ausscheidungen aus  $\kappa_I$  – Phase bestehen. Weiters erkennt man, dass die großen hellen Körner aus  $\alpha$  – Phase bestehen. In diesen Körnern bestehend aus  $\alpha$  – Phase findet man feine Ausscheidungen an  $\kappa_{IV}$  – Phase. Am Rand dieser Körner findet man die lamellenförmige  $\kappa_{III}$  – Phase. Mittels der Ätzung mit Eisen(III)chlorid wird sehr gut die martensitische  $\beta'$  Phase sichtbar gemacht.

➤ Probe E

Die Ätzung mit Eisen(III)chlorid zeigt in Abb. 20, dass nur wenig  $\beta'$  Phase vorhanden ist. Dies kann man auch in der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid erkennen. Weiters fällt einem aus der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid auf, dass die grau gefärbte  $\kappa$  – Phase sehr grob ist. Aus der Analyse mittels Rasterelektronenmikroskops geht hervor, dass diese großen dendritischen Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase aus  $\kappa_I$  – Phase bestehen. Weiters findet man feine Ausscheidungen an  $\kappa_{IV}$  – Phase

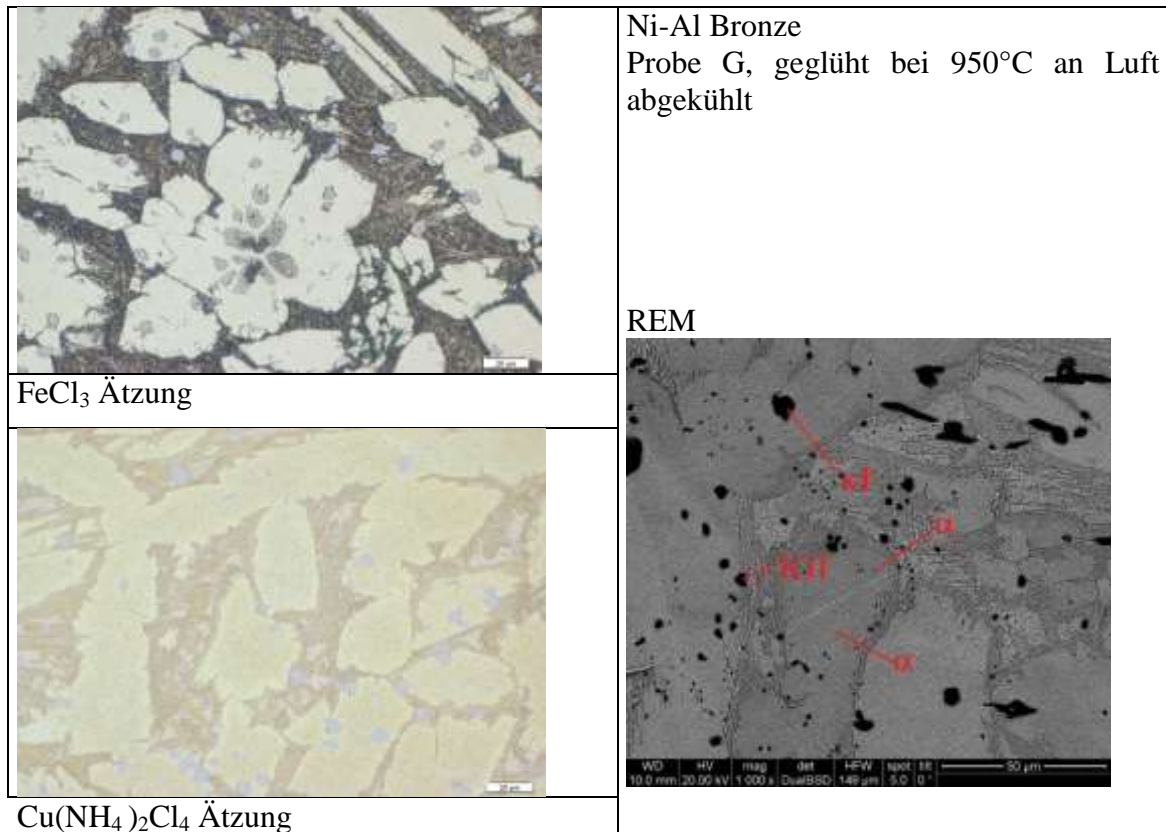


Abb. 17: Nickel – Aluminium Bronze Probe G

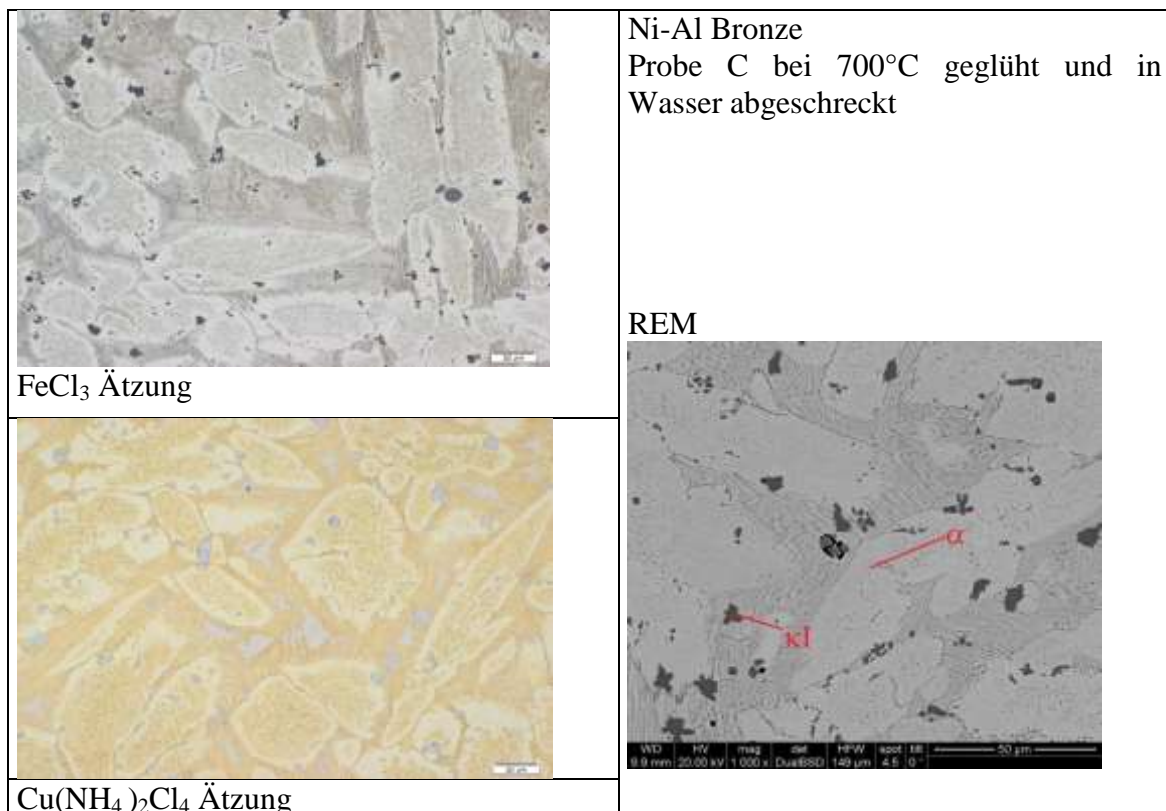


Abb. 18: Nickel -Aluminium-Bronze Probe C



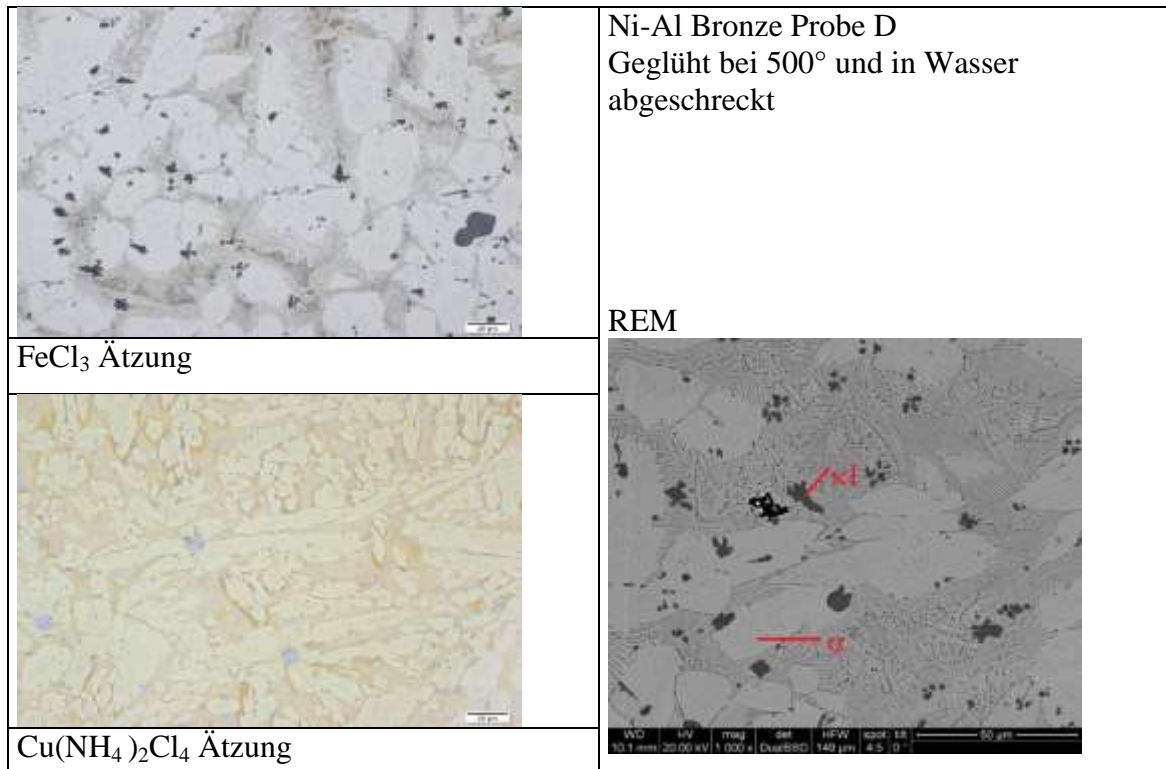


Abb. 19: Nickel – Aluminium Bronze Probe D

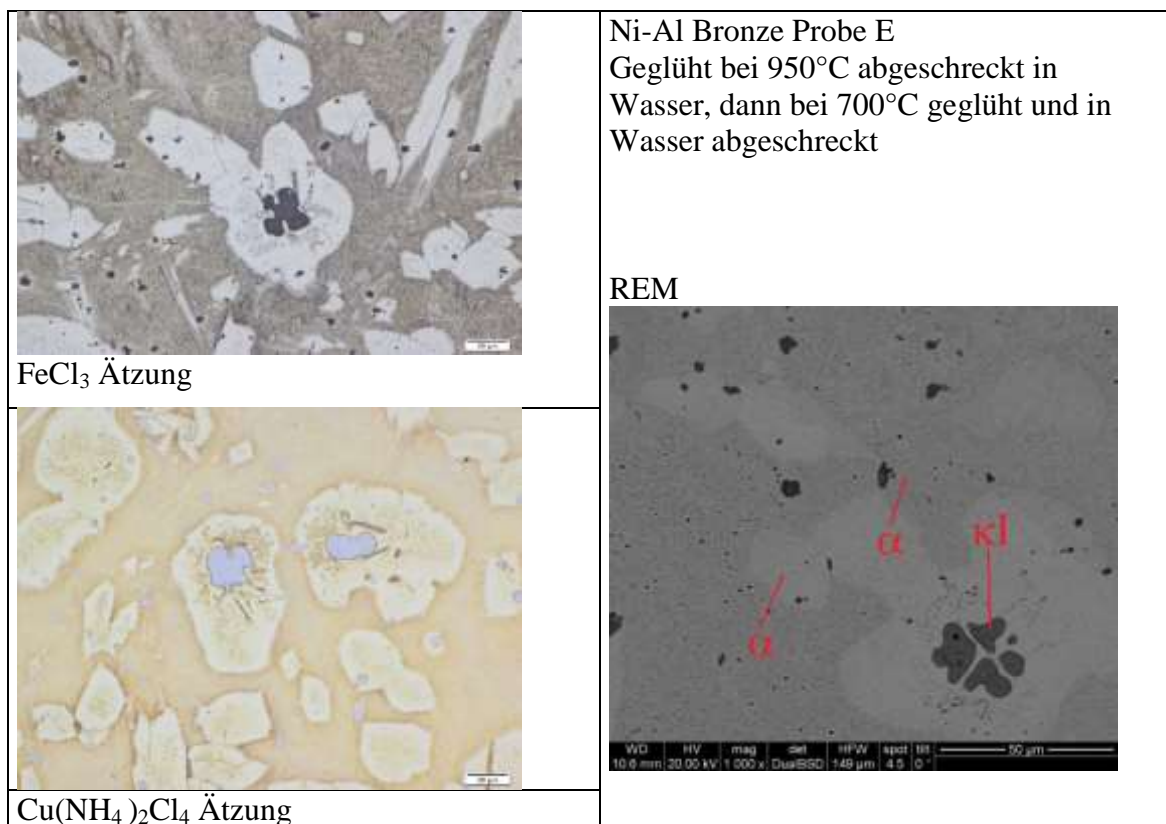


Abb. 20: Nickel – Aluminium Bronze Probe E

➤ Probe F

Das Gefüge besteht aus kleinen nadelförmigen Kristalliten und großen Körnern. Die Ätzung mit Eisen(III)chlorid in Abb. 21, die auch bei dieser Probe  $\beta'$  – Phase vorhanden ist. Die Ätzung mittels Kupferammoniumchlorid färbt die  $\kappa$  – Phase grau und zeigt, dass feine Ausscheidungen an  $\kappa_{IV}$  – Phase vorliegen. Durch die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop weiß man, dass es sich bei den groben Ausscheidungen um  $\kappa_I$  – Phase handelt.

➤ Probe I

Das Gefüge der in Abb. 22 gezeigten Probe besteht aus großen teilweise länglichen Körnern, die übersät mit Nadeln sind. Nach der Färbung dieser Nadeln durch die Kupferammoniumchlorid Ätzung scheinen diese aus  $\kappa$  – Phase zu bestehen. Aus der Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop ergibt sich, dass die groben Ausscheidungen aus  $\kappa_I$  – Phase bestehen. Die großen Körner bestehen aus  $\alpha$  – Phase.

➤ Probe H

Die in Abb. 23 gezeigte Probe besteht aus eher länglichen großen Körnern. Es ist nur wenig  $\beta'$  – Phase aus der Ätzung mit Eisen(III)chlorid zu erkennen. Die Analyse der Probe mittels Rasterelektronenmikroskops zeigt, dass die grauen Ausscheidungen aus  $\kappa_{IV}$  – Phase besteht.

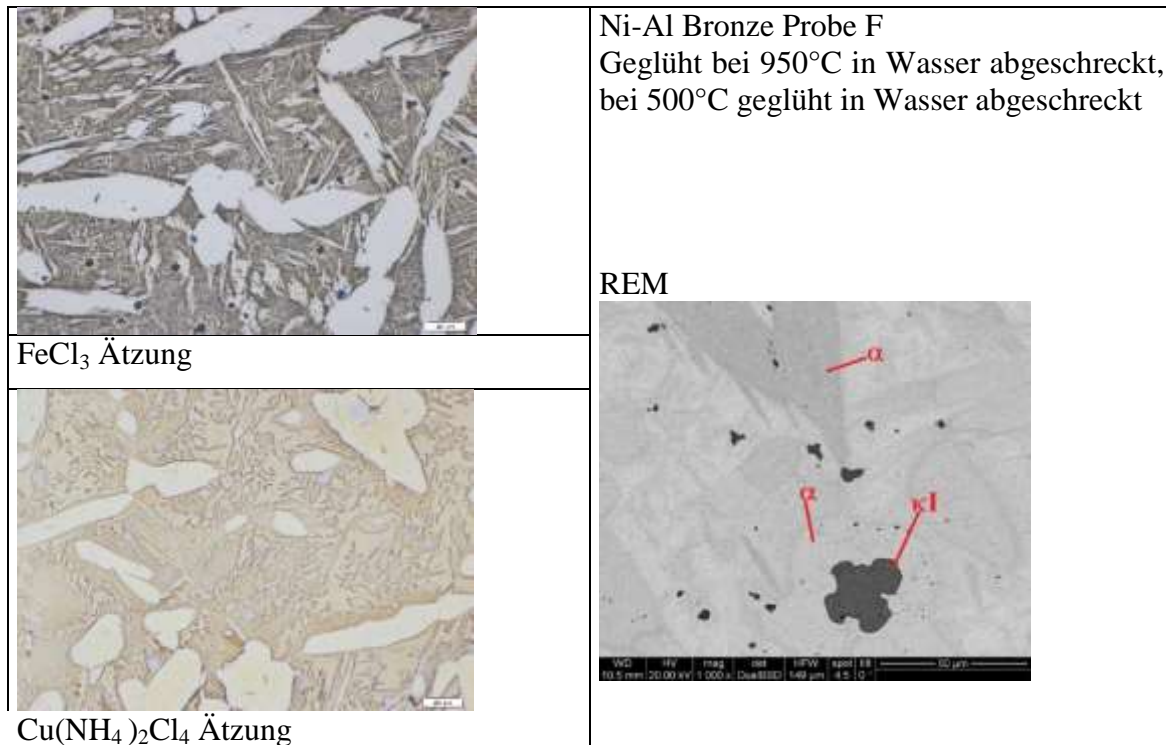


Abb. 21: Nickel – Aluminium Bronze Probe F

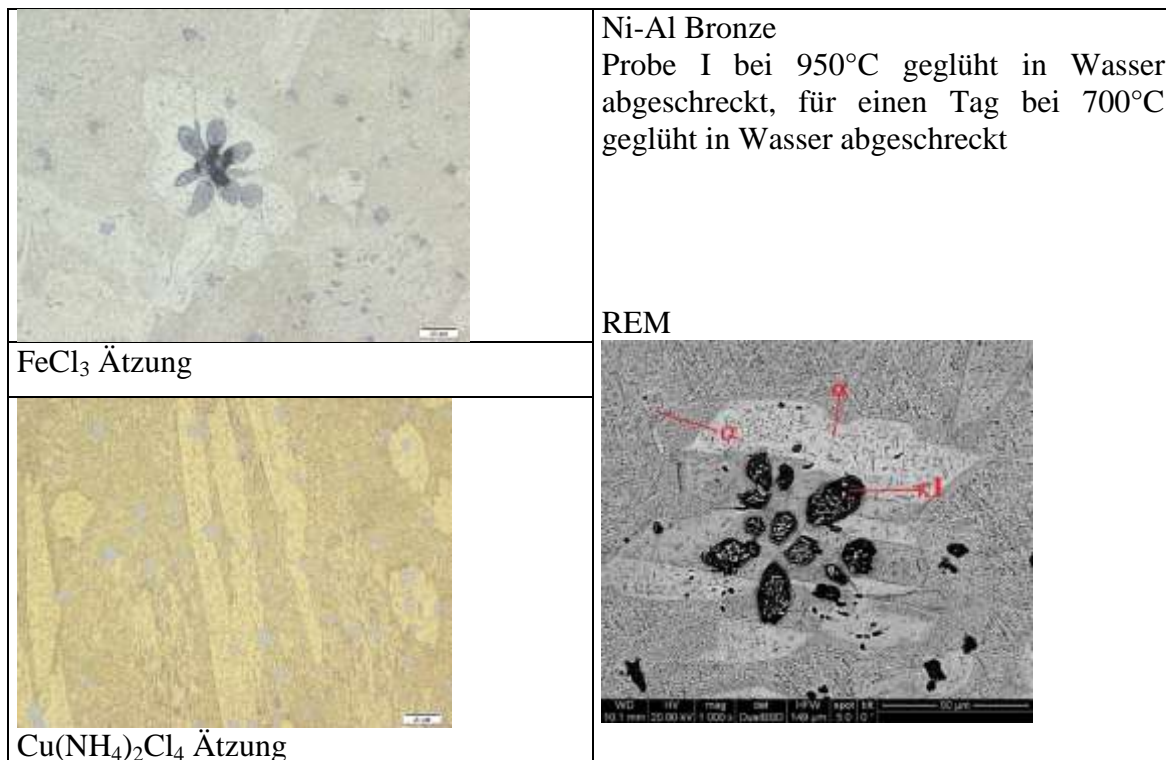


Abb. 22: Nickel – Aluminium Bronze Probe I

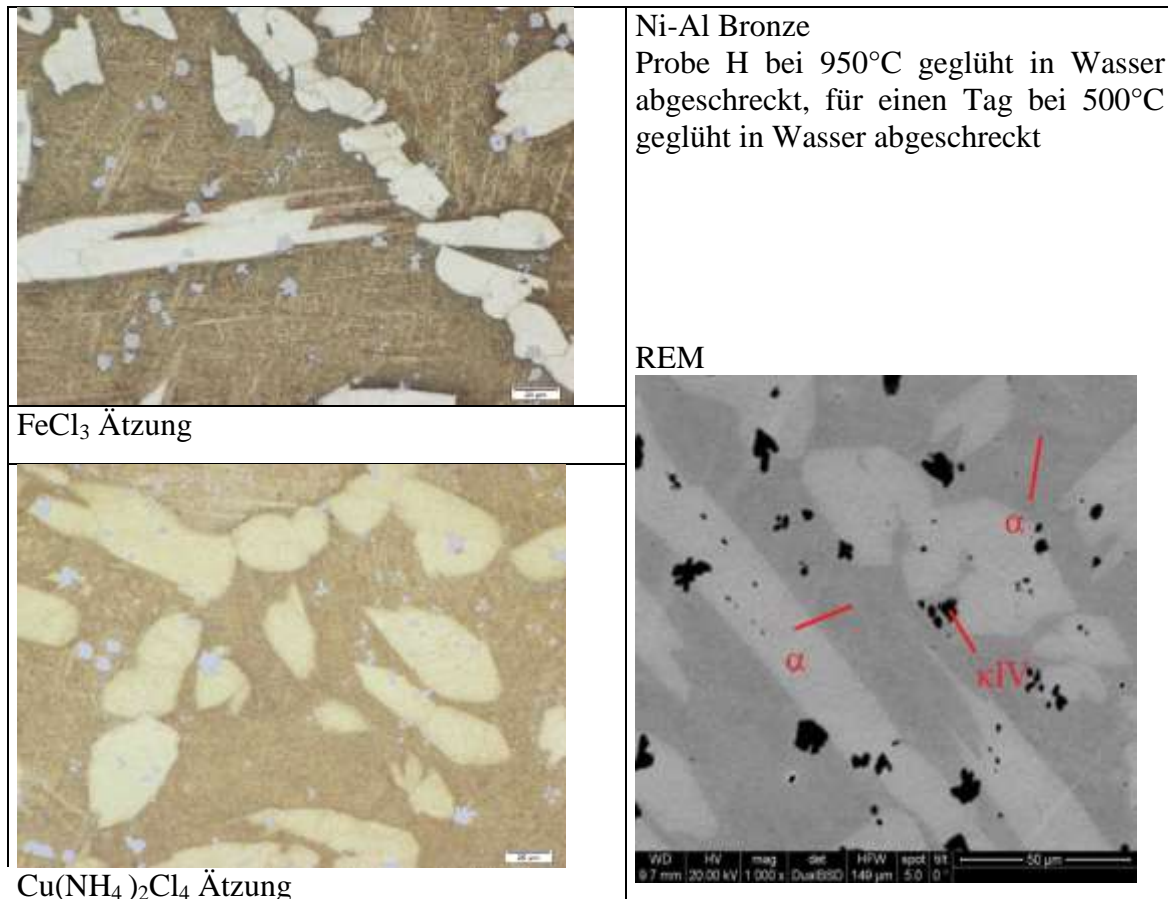


Abb. 23: Nickel – Aluminium Bronze Probe H

#### 4.1.2. Härtemessung der Ni–Al–Bronze

Die Härte wurde nach Vickers gemessen. Für 20s wurde mit einer Last von 5 kp (49,0332N) auf den Werkstoff eingedrückt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11 Ergebnisse der Härtemessung der Nickel – Aluminium - Bronze

Probenbezeichnung	HV5	Mittelwert	Standardabweichung
Probe A			
	158		
	161	160	3
	163		
Probe B			
	230		
	232	232	3
	236		
Probe C			
	181		
	184	183	2
	184		
Probe D			
	159		
	160	160	2
	162		
Probe E			
	200		
	201	202	4
	207		
Probe F			
	276		
	280	276	4
	273		
Probe G			
	183		
	181	183	3
	187		
Probe H			
	233		
	227	232	4
	236		
Probe i			
	196		
	198	197	1
	198		

### 4.1.3. Korrosionsuntersuchung an Ni-Al-Bronze in Süßwasser

Im folgenden Abschnitt werden alle Ergebnisse der elektrochemischen Messungen in Süßwasser zusammengefasst, als auch die metallographischen Untersuchungen zu den einzelnen elektrochemischen Versuchen.

#### ➤ Probe A

Das Diagramm in Abb. 24 zeigt die erhaltenen Kurven aus der potentiodynamischen Messung. Die Messergebnisse der potentiodynamischen Messung sind auch logarithmisch dargestellt. In der ersten Messung steigt der Strom an und bleibt auf gleichbleibendem Niveau.. In der zweiten Messung steigt der Strom ebenfalls an und bleibt auf gleichbleibendem Niveau.

Die potentiostatischen Messungen zeigen wie sich die Proben nach längerer Zeit bei einem bestimmten Potential verhalten. Daher sind die 4 Plättchen der Probe A, die für 3 Tage in Süßwasser waren, in Abb. 24 abgebildet. Es ist ersichtlich, dass sich bei niedrigerem Potential weniger Korrosionsprodukte gebildet haben als bei höherem Potential. Des weiterem erkennt man, dass bei niedrigerem Potential die Korrosion von der Kontaktstelle zwischen Probenhalterung und Probe ausging. Der Angriff ist flächig. Da der Angriff an den Stellen wo die Probe in Kontakt mit der Probenhalterung kam am heftigsten war, sieht es so aus, als ob durch Spaltkorrosion die zuerst gebildete schützende Oxidschicht zerstört wurde.

Die Korrosionsprodukte sind rötlich und gelblich.

Die erhaltenen Ergebnisse aus der potentiostatische Messung ist in Abb. 24 abgebildet. Bei  $52\text{mV}_{\text{SCE}}$  verhält sich die Probe passiv. Erst nach mehr als einem Tag beginnt der Strom zu steigen und die Korrosion nimmt zu. Dieser Anstieg hört auch nach drei Tagen nicht auf. Bei den höheren Potentialen kam es kurzfristig zu einem Abfall des Stroms. Daraufhin stieg der Strom stark an bis er ein Plateau erreicht hat. Es haben sich dann ausreichend Korrosionsprodukte gebildet, die eine ausreichend passivierende Wirkung haben, um das Fortschreiten der Korrosion zu dämpfen.

Anhand der metallographischen Untersuchungen, die in Abb. 24 dargestellt sind erkennt man, dass der Angriff wie schon vom Betrachten der Probe mit bloßem Auge ein flächiger war.

Der Angriff ging nicht tief ins Material. Man erkennt durch den Einsatz der Polarisationsmikroskopie, dass sich während des Korrosionsversuchs  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet hat. Dies erkennt man daran, dass das Kupfer(I)oxid im polarisierten Licht rot erscheint. Die Untersuchungen im Rasterelektronen Mikroskop mittels EDX – Messung konnte zeigen, dass die Oberfläche aus viel Kupfer aber auch viel Aluminium und Sauerstoff bestand. Es ist davon auszugehen, dass sie aus Kupferoxid besteht.

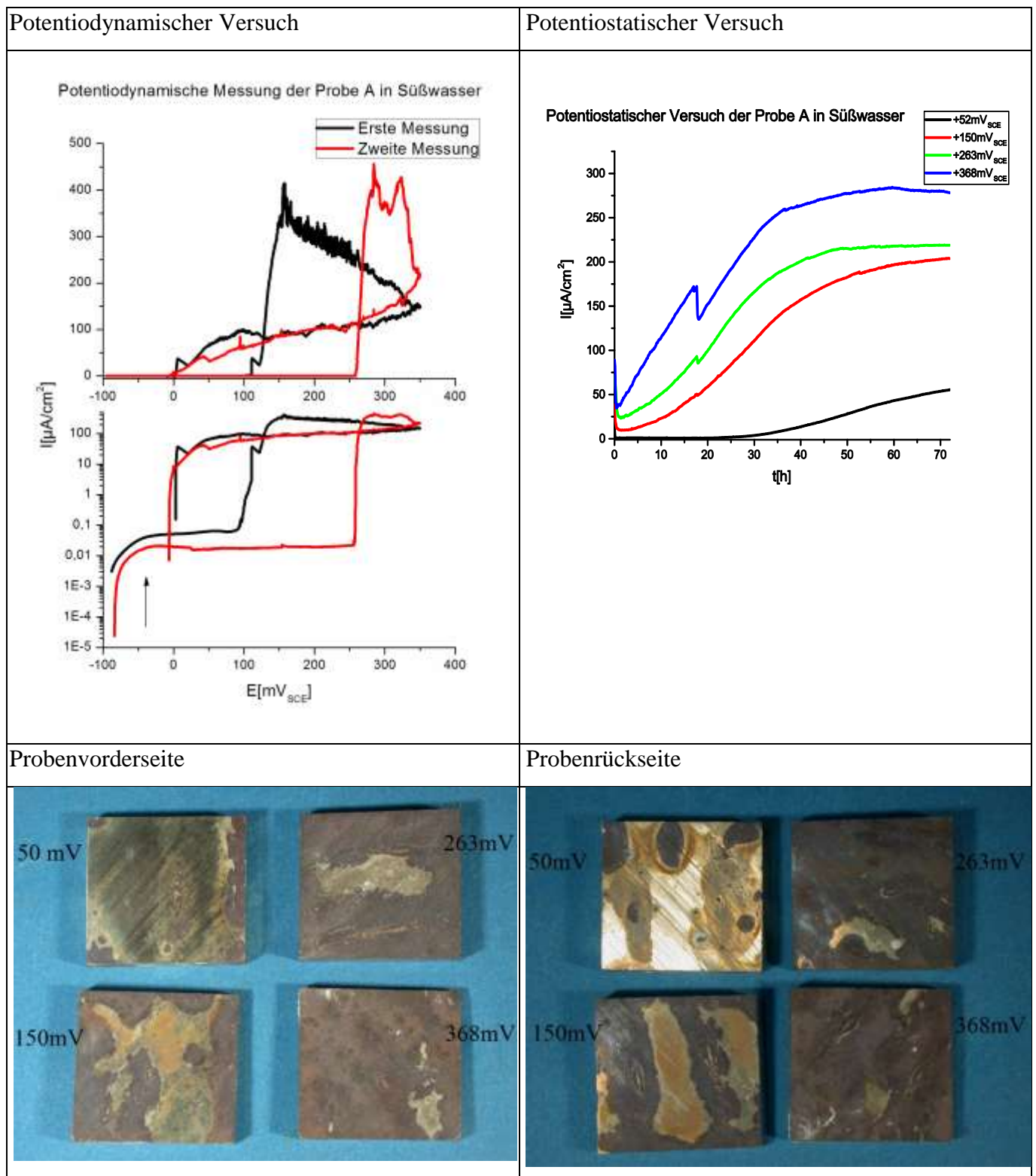


Abb. 24 Ni-Al-Bronze Probe A (unbehandelte Probe) in Süßwasser



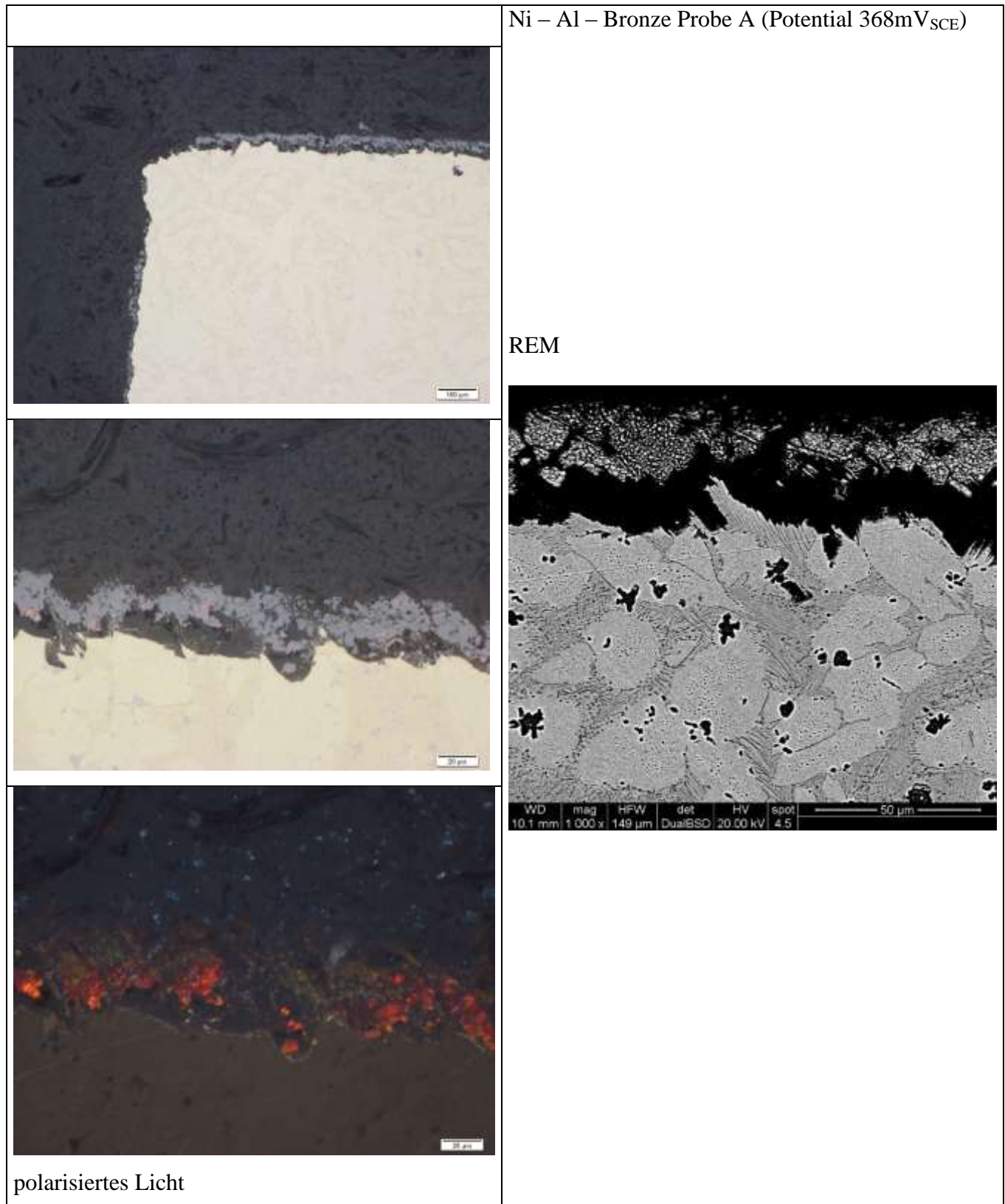


Abb. 25 Nickel – Aluminium Bronze Probe A (unbehandelte Probe) in Süßwasser

### ➤ Probe B

Durch die Strom – Spannungskurve aus dem potentiodynamischen Versuch, die in Abb. 26 auch logarithmisch dargestellt ist, erkennt man, dass sich die Probe in einem Potentialbereich bis ca.  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv verhält. Bei der ersten Messung kommt es dann zu einem großen Stromanstieg und damit zu einer starken Korrosion. Es kommt sogar zu einer intensiven Lochkorrosion. Dies ist an der großen Spitze in der Strom – Spannungskurve erkennbar. Bei der zweiten Messung fand keine Lochkorrosion statt. Auch war die Korrosion bei der zweiten Messung sehr gering.

In Abb. 26 sind die Daten der potentiostatischen Messung dargestellt. Am Beginn der Messung fällt der Strom bei allen Proben ab, da sich eine Passivschicht bildet. Bei einem Potential von  $50\text{mV}_{\text{SCE}}$  bleibt diese Passivschicht bis zu 25 Stunden erhalten. Dann schwächt sich die schützende Wirkung der Passivschicht ab und der Strom nimmt zu. Dieser Anstieg ist jedoch nicht sehr steil. Es kommt daher nicht zu einem starken Angriff. Allerdings steigt der Strom stetig bis zum Ende der Messung an. Bei höherem Potential steigt der Strom nach dem ersten Abfall stark an. Flacht sich jedoch zu Ende der Messung ab und bleibt auf konstantem Niveau. Es gibt kleine Zacken in der Kurve. Dies deutet darauf hin, dass es minimal zur Lochkorrosion kommt.

Betrachtet man nun die Proben nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb. 26 abgebildet sind mit freiem Auge, so erkennt man den flächigen Angriff als auch die geringe Lochkorrosion. Auffällig ist, dass es bei den Kontaktstellen zwischen Probe und Halterung zu sehr viel Korrosion gekommen ist im Vergleich zur restlichen Probe. Es scheint, dass die Korrosion im Spalt zwischen Probe und Probenhalterung begonnen hat. Die Korrosionsprodukte selber sind rötlich bis bräunlich.

Auch zeigen die Lichtmikroskopischen Aufnahmen, dass es zu einem flächigen Angriff kam, wie Abb. 26 zeigt. Weiters ist zu erkennen, dass sich eine Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet hat. Diese Schicht ist Großteils dunkelgrau mit einigen hellgrauen Körnern. Unter Verwendung von polarisiertem Licht ist durch die Rotfärbung dieser hellgrauen Körner, dass diese aus Kupfer(I)oxid bestehen.

Nach einer chemischen Analyse im REM hat sich herausgestellt, dass diese Schicht aus Kupferoxid besteht. Es hat sich eine schützende Oxidschicht gebildet. Diese Schicht ist im REM – Bild in Abb. 27 dargestellt.

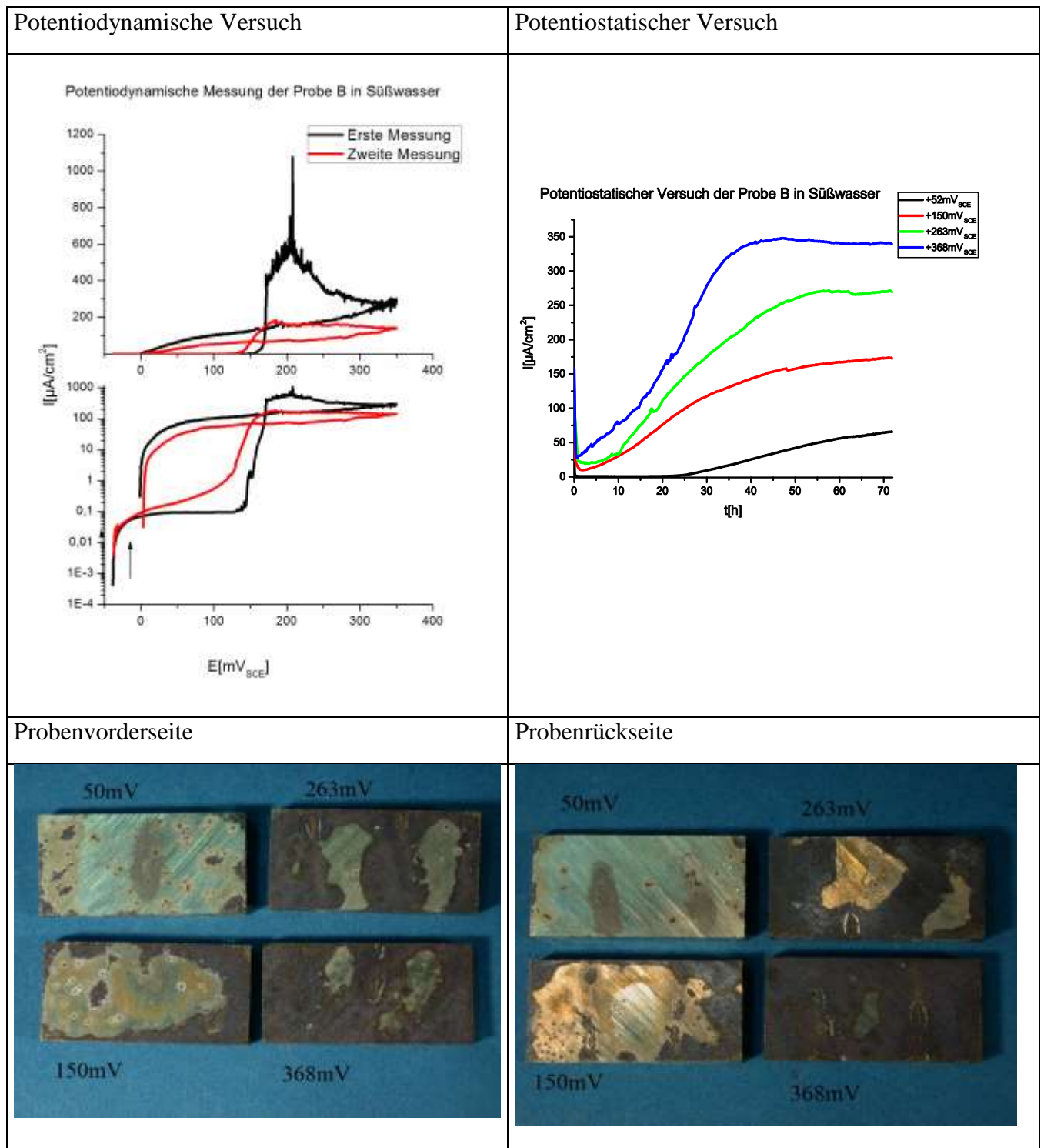


Abb. 26 Probe B Nickel Aluminium Bronze Probe B (bei 950°C gegläht in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

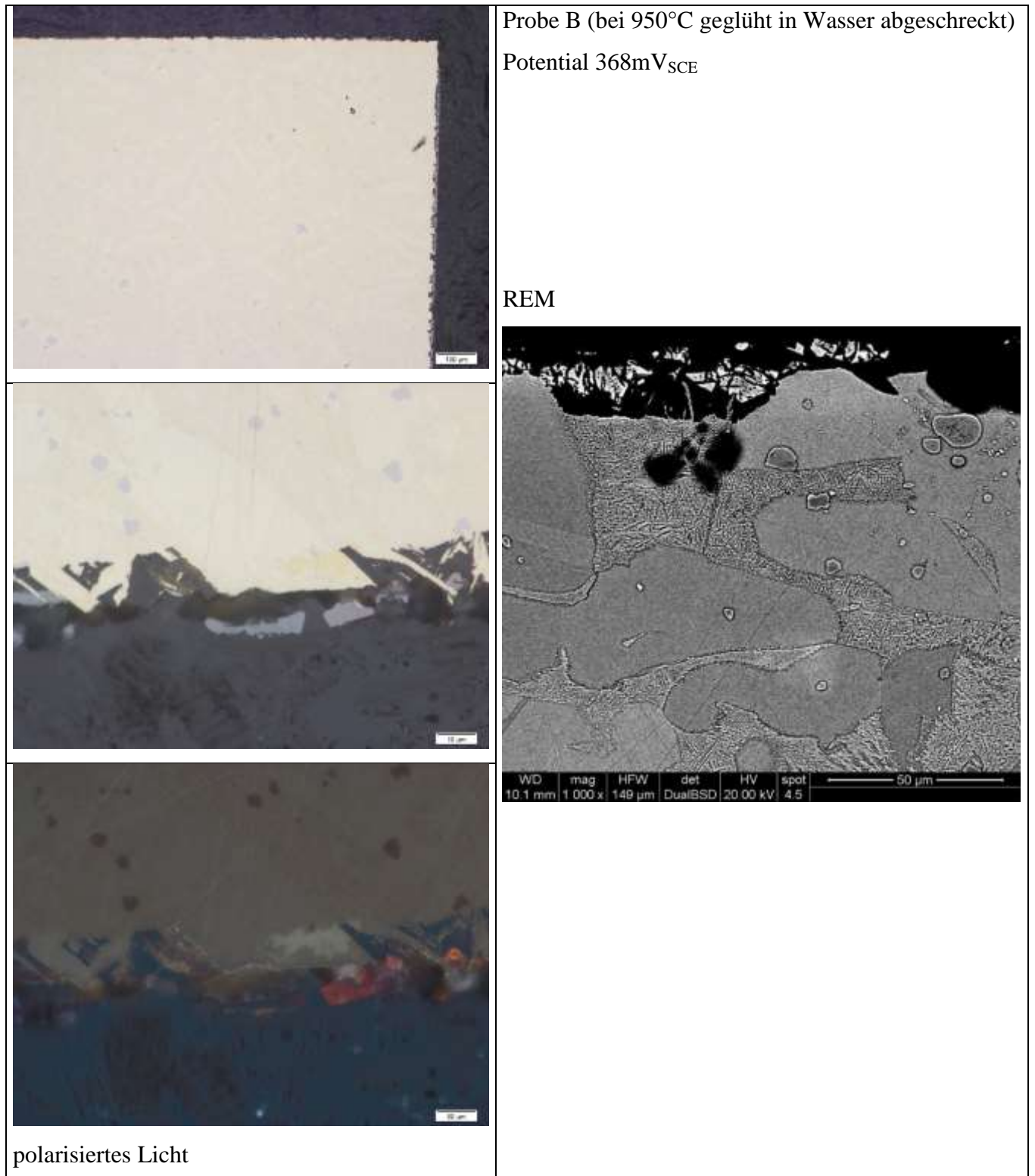


Abb. 27 Nickel Aluminium Bronze Probe B (bei 950°C geblüht in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe G

Die beiden potentiodynamische Messungen der Probe G sind sehr ähnlich wie in der Abb. 28 zu erkennen ist. In beiden Messungen verhält sich die Probe passiv. Beim Scannen in kathodischer Richtung kommt es bei beiden Messungen bei  $200\text{mV}_{\text{SCE}}$  zu einem Anstieg des Stroms. Dies zeigt, dass es zu einer Lochkorrosion kam. Aus den Ergebnissen des potentiostatischen Versuchs, die in Abb. 28 dargestellt sind, deutet nichts auf Lochkorrosion hin.

Zu Beginn der Messung fällt der Strom bei allen Potentialen ab und steigt dann wieder an.

Bei allen Potentialen hört der Strom nach 24 Stunden auf zu steigen. Die Proben bleiben auf einem stationären Zustand.

Betrachtet man nun die Photographien der Probe G nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb. 28 abgebildet sind, so ist ersichtlich, dass sowohl ein flächiger Angriff stattgefunden hat als auch, dass es zu Lochkorrosion kam.

Anhand der mikroskopischen Bilder, die in Abb. 29 dargestellt sind, konnte gezeigt werden, dass der korrosive Angriff flächig war. Doch an einigen Stellen erkennt man, dass der Angriff tiefer ins Material ging. Es kam zum selektiven Angriff der  $\beta$  – Phase. Dadurch entstand ein Spalt und es folgte eine Spaltkorrosion. In diesen Spalten haben sich interne Kathoden gebildet und es kam zur Abscheidung von Kupfer. Der selektive Angriff ging nicht sehr tief in das Material hinein, da die  $\beta$  – Phase nicht durchgehend war. Durch die Polarisationsmikroskopie konnte sichtbar gemacht werden, dass sich sehr viel Kupfer(I)oxid gebildet hat.

Mittels REM – Analyse hat sich gezeigt, dass die oberste Schicht, die in Abb. 29, aus reinem Kupfer, Kupferoxid, Resten an  $\alpha$  – Phase und  $\kappa_1$  – Phase besteht.

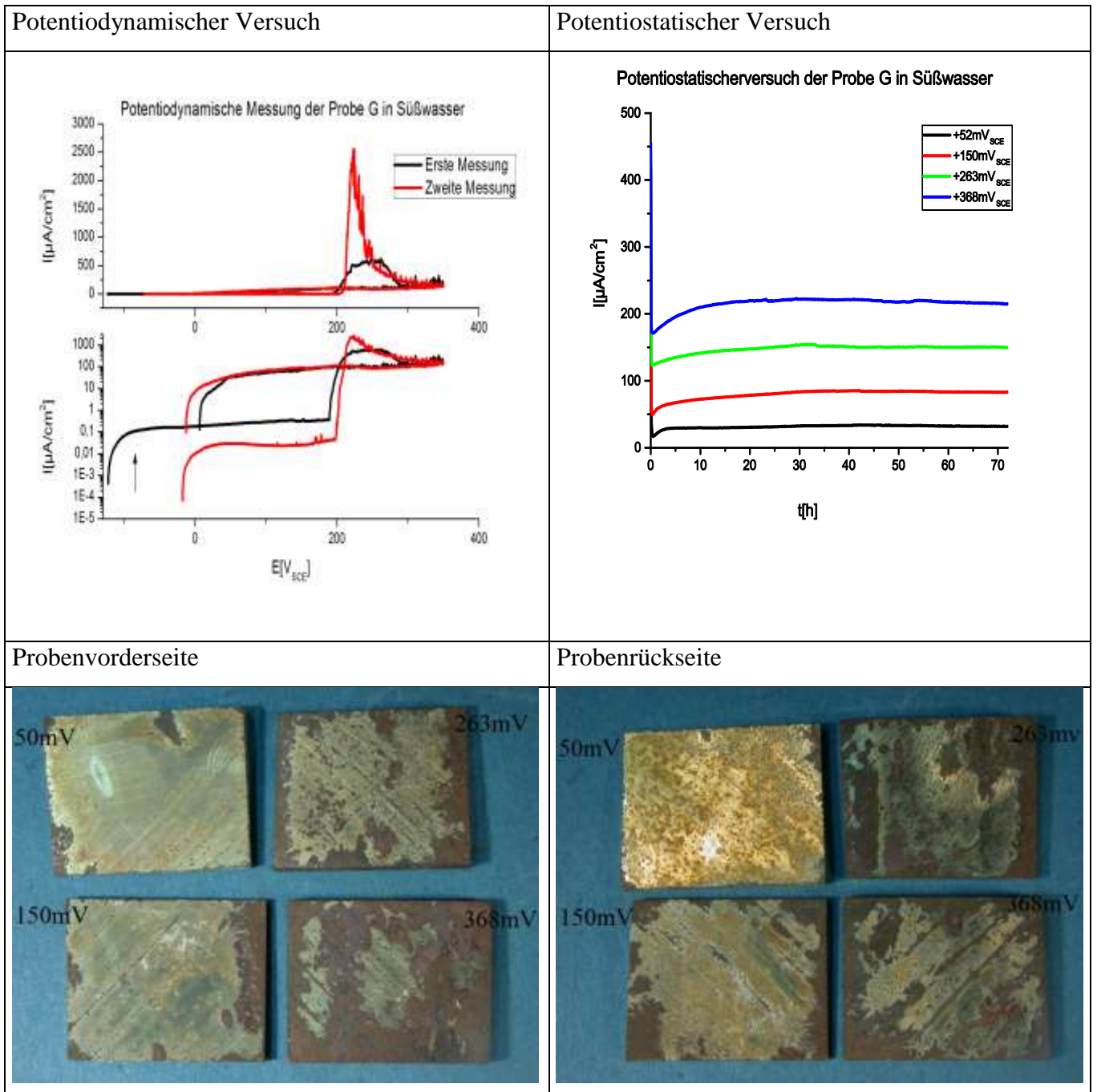


Abb. 28 Nickel Aluminium Bronze Probe G (bei 950°C für 1h gegläht; an Luft abgekühlt) in Süßwasser

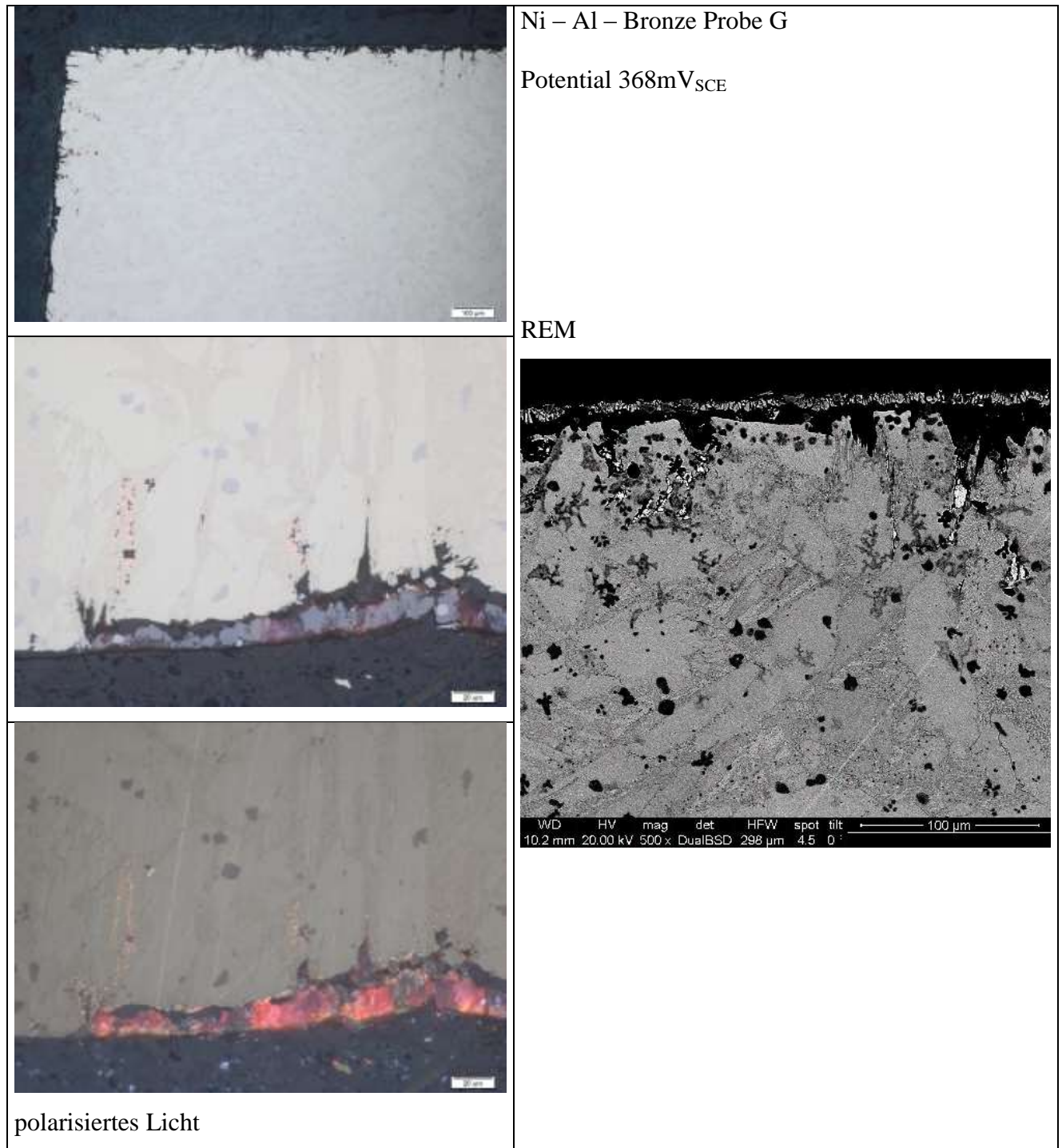


Abb. 29 Nickel Aluminium Bronze Probe G (bei 950°C für 1h geglüht; an Luft abgekühlt) in Süßwasser

### ➤ Probe C

Die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe C sind wie die Abb. 30 zeigt sehr ähnlich. Auch in der logarithmischen Darstellung. In der zweiten Messung gab es mehrere Spitzen, was auf vermehrte Lochkorrosion hindeutet.

Beim potentiostatischen Versuch, der über drei Tage ging und der ebenfalls in Abb. 30 abgebildet ist, deutet nichts auf Lochkorrosion hin. Zu Anfang sinkt bei allen Potentialen der Strom ab. Dies entsteht durch eine sich ausbildende Passivschicht. Diese besteht allerdings nur für ein paar Stunden und dann steigt der Strom wieder an. Doch bleibt der Strom nach zwei Tagen konstant.

Aus der Betrachtung der Proben nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb. 30 abgebildet sind, ist erkennbar, dass die Korrosion im Bereich der Probenhalterung anging. Man erkennt, dass der Angriff eindeutig flächig war. Die Korrosionsprodukte sind rotbraun und violett.

Mikroskopische Aufnahmen zeigen ebenfalls, dass es zu einem flächigen Korrosionsangriff kam. Jedoch an einzelnen Stellen ging der Angriff tiefer ins Material rein, wie man in Abb. 31 sehen kann. Vergrößert man diese Mulden in denen der Angriff ins Material ging, so erkennt man, dass sich neben dunklen Korrosionsprodukten auch graue Körner gebildet haben. Betrachtet man die Probe weiters unter polarisiertem Licht, dann erkennt man, dass diese grauen Körner, dann rot erscheinen. Daraus kann man schließen, dass es sich bei diesen Körnern um Kupfer(I)oxid handelt.

Aus der chemischen Analyse mittels REM hat sich ergeben, dass diese Oxidschicht aus Kupfer und Sauerstoff besteht. Die  $\kappa$ -Phase wurde nicht korrosiv angegriffen. Das zugehörige REM – Bild befindet sich ebenfalls in Abb. 31.



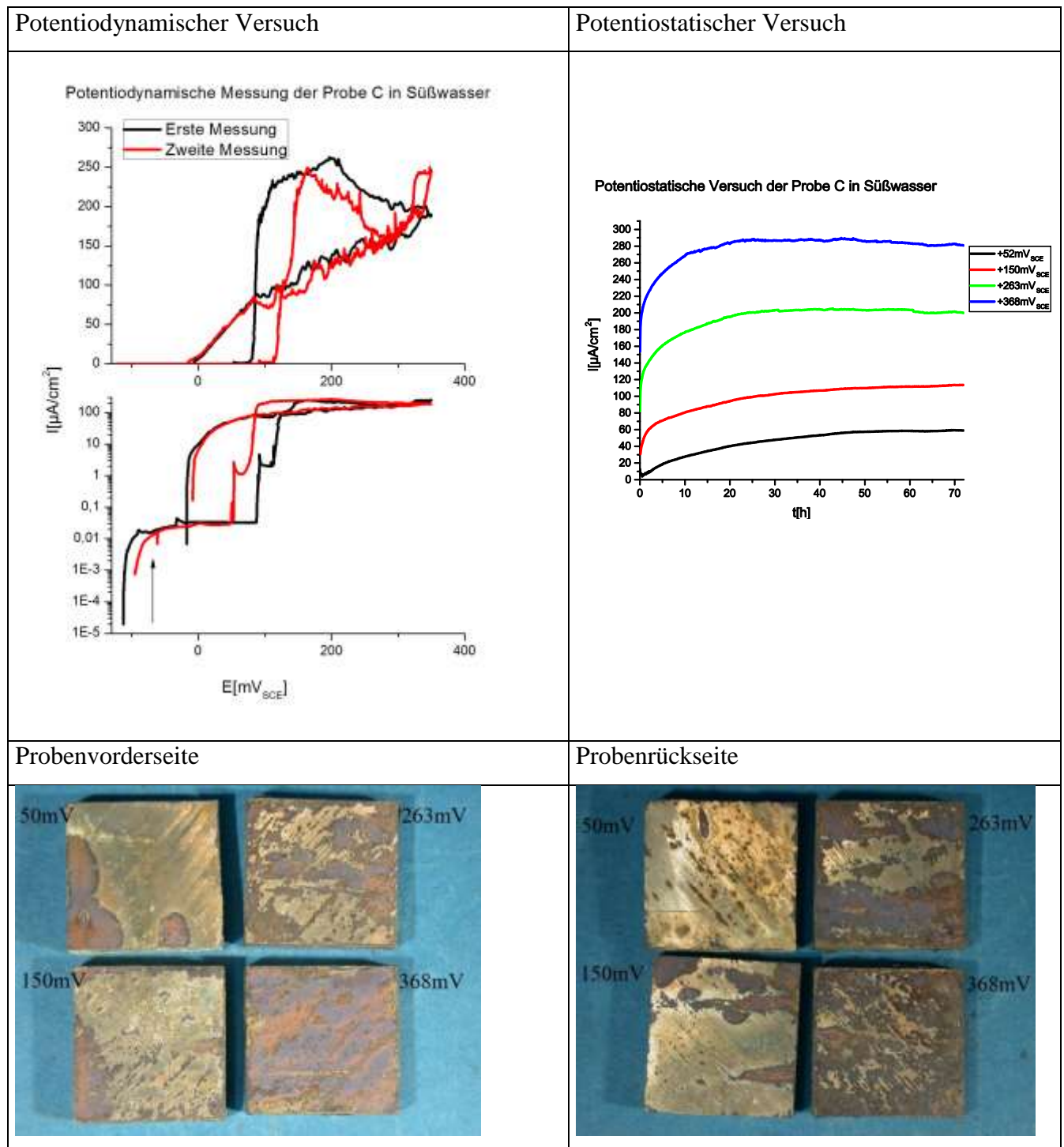


Abb. 30 Nickel Aluminum Bronze Probe C (bei 700°C für 30 min gegläht; in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

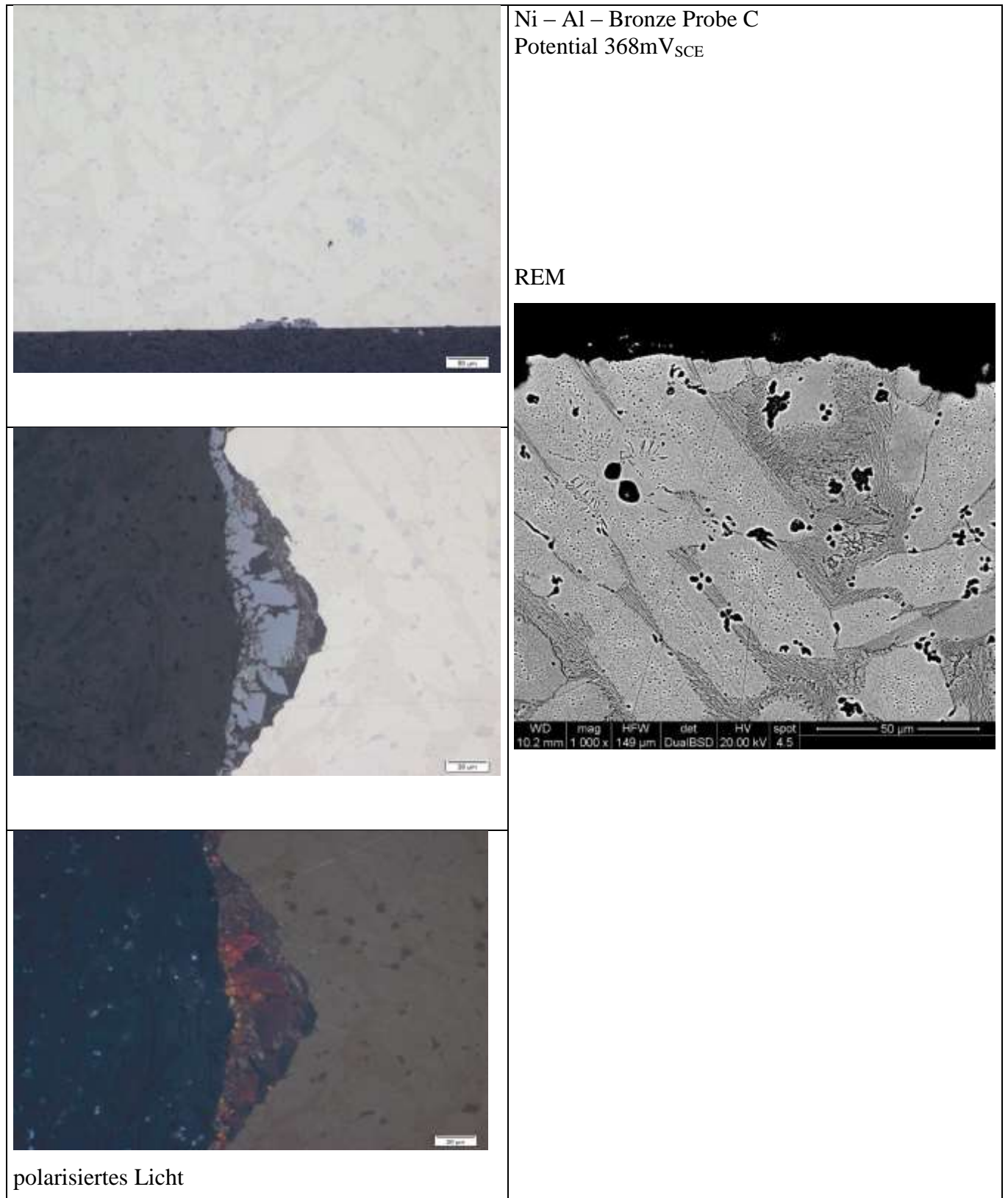


Abb. 31 Nickel Aluminium Bronze Probe C (bei 700°C für 30 min gegläht; in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe D

In Abb. 32 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen dargestellt. Die Beiden potentiodynamischen Messungen der Probe D unterscheiden sich sehr stark. Bei der ersten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv und wechselt dann in einen Aktivbereich. Der Strom steigt an. Bei der zweiten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $125\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Dann kommt es zu einem starken Anstieg des Stroms, der dann aber wieder rasch abfällt. Auch sehen wir im weiteren Verlauf der Kurve, der zweiten Messung, mehrere Spitzen. Dies deutet auf eine starke Lochkorrosion hin.

Bei den Strom – Kurven der Potentiostatischen Messung in Abb. 32 deutet nichts auf Lochkorrosion hin. Zu Beginn der Messung fällt bei allen Potentialen der Strom ab. Dies liegt daran dass sich kurzfristig eine Passivschicht ausbildet. Dann steigt der Strom wieder an. Nach zwei Tagen bleibt der Strom dann konstant. Es findet eine gleichbleibende flächige Korrosion statt. Nur bei einem Potential von  $50$  und  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  steigt der Strom auch nach drei Tagen noch leicht an.

Auch bei den Photographien der Proben D nach dem potentiostatischen Versuch, in Abb. 32 dargestellt, zeigt sich, die Korrosion wieder vom Bereich der Kontaktstelle zwischen Probe und Probenhalterung ausgeht. Man erkennt, dass der korrosive Angriff war flächig. Jedoch an einigen Stellen sind auch Löcher vorhanden.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Außerdem erkennt man in Abb. 33, dass es an manchen Stellen entlang der laminaren  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase zu einem selektiven Angriff der  $\alpha$  – Phase kam. Die  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase ist nicht durchgehend, daher ist der selektive Angriff der  $\alpha$  – Phase nicht sehr tief ins Material gegangen. Die Polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass nur wenige rote Punkte in der Oxidschicht vorhanden sind. Daher ist davon auszugehen, dass sich wenig Kupfer(I)oxid gebildet hat.

Mittels Rasterelektronenmikroskop konnte keine Oxidschicht gefunden werden. Nur  $\alpha$  – Phase und  $\kappa$  – Phase. An manchen Stellen eine erhöhte Kupferkonzentration.

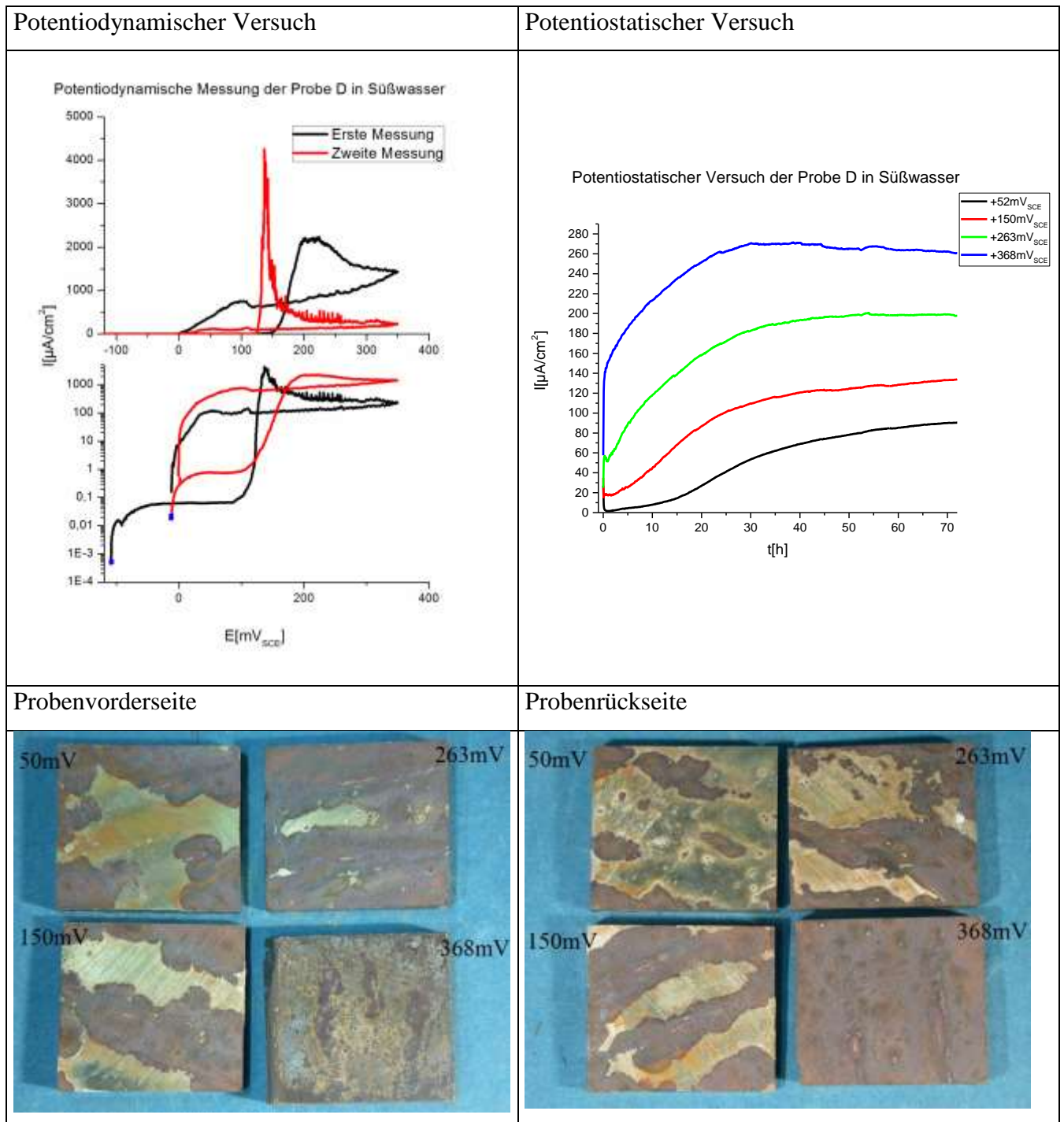


Abb. 32 Nickel Aluminium Bronze Probe D (bei 500°C für 30 min gegläht; in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

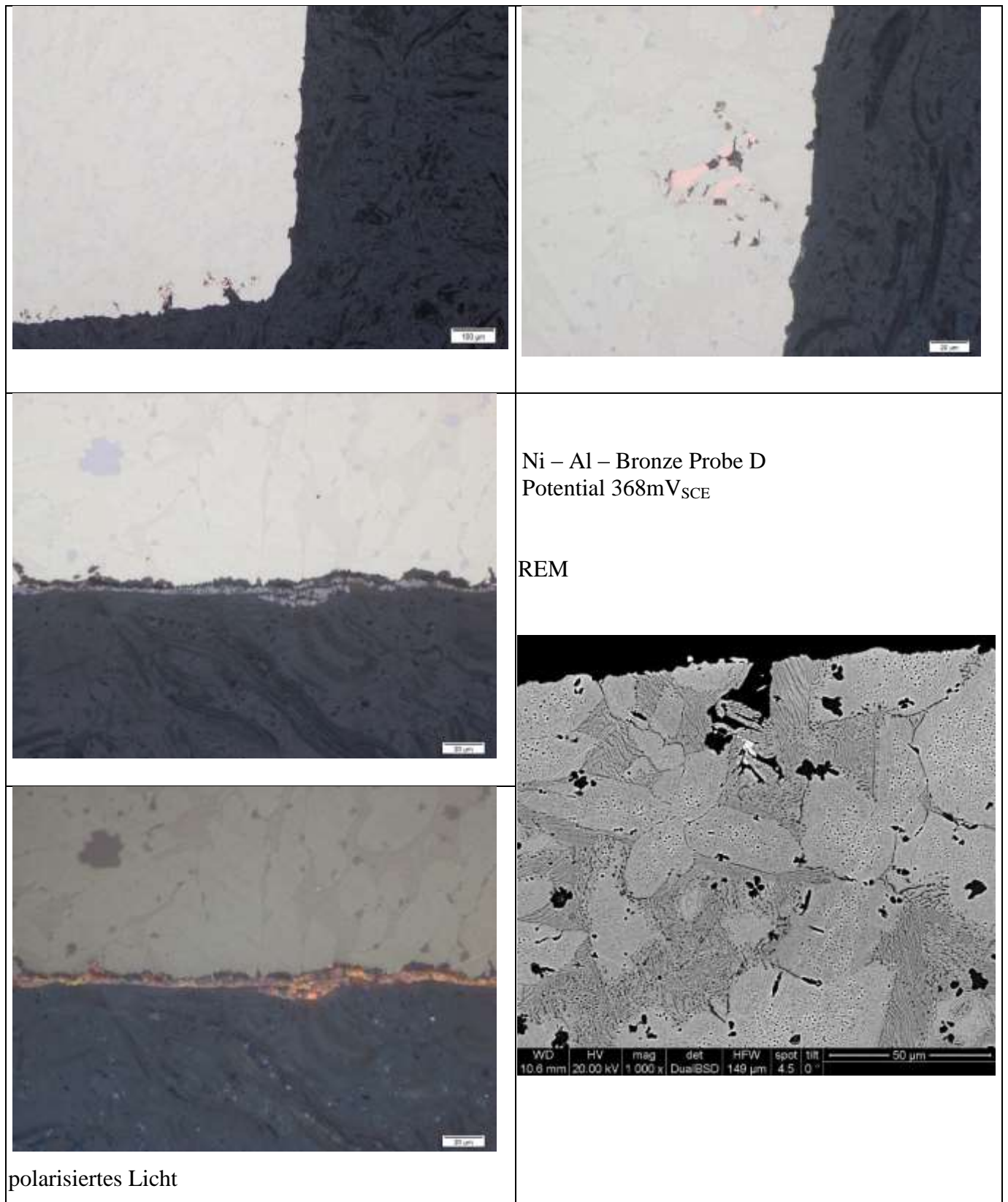


Abb. 33 Nickel Aluminium Bronze Probe D (bei 500°C für 30 min geglüht; in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe E

Die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe E sind wie man in der Abb. 34 sehen kann sehr unterschiedlich. In der ersten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $220\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Dann wechselt sie in einen Aktivbereich. Dadurch immer wieder Stromspitzen entstehen, erkennt man, dass es zu Lochkorrosion kommt. Weiters weist die Kurve der ersten Messung eine negative Hysterese auf, dies weist wiederum auf flächige Korrosion hin. Bei der zweiten Messung verhält sich die Probe nur bis zu einem Potential von  $100\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Wechselt, dann in einen Aktivbereich. Die Kurve ist eher flach, aber doch gering gezackt. Dies kann auf minimale Lochkorrosion hindeuten.

Die Ergebnisse des potentiostatischen Versuchs, der Probe E sind in Abb. 34 zusammengefasst. Zu Beginn der Messung fällt der Strom bei allen vier Potentialen ab und steigt dann an. Nach drei Tagen pendelt sich der Strom auf ein konstantes Niveau bei allen Proben ein. Am Verlauf der Kurven erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam.

Betrachtet man sich nun die Proben der potentiostatischen Messung makroskopisch in Abb. 34 so erkennt man auch hier, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Die Korrosionsprodukte sind rötlich bis violett und an einigen Stellen auch weiß.

Die Untersuchungen mittels Lichtmikroskop, die in Abb. 35 dargestellt sind, haben gezeigt, dass der korrosive Angriff flächig erfolgte. Weiters erkennt man, dass sich in der dünnen Schicht an Korrosionsprodukten Kupfer vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass es zum Dealloying kam. Die Polarisationsmikroskopie zeigt, dass sich Kupfer(I)oxid gebildet hat.

Die Analyse mittels REM zeigt, dass an der Oberfläche die  $\kappa$  – Phase als auch  $\alpha$ -Phase neben Kupferoxid vorhanden ist.

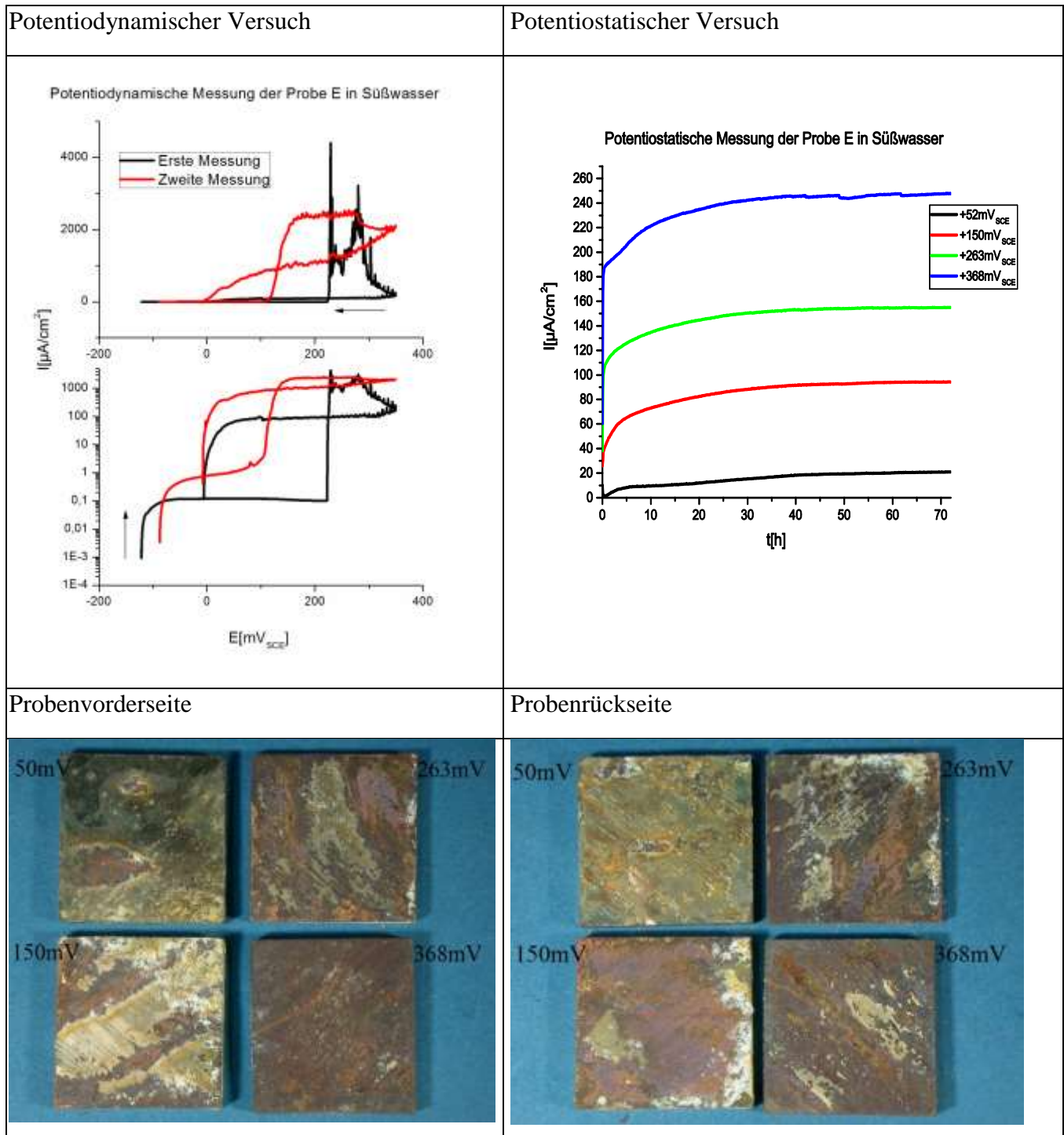


Abb. 34 Nickel Aluminium Bronze Probe E (bei 950°C für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 700°C für 30 min gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

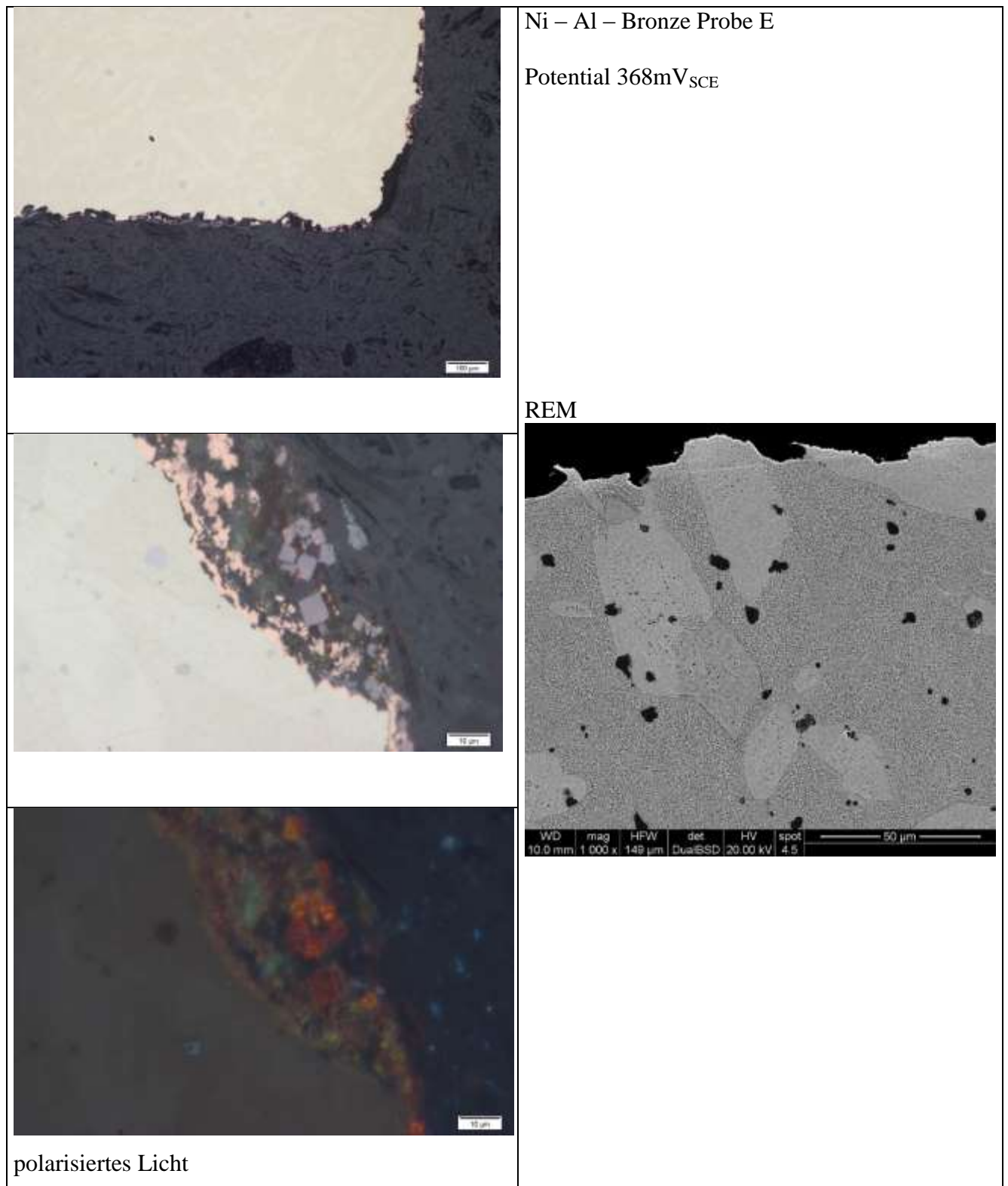


Abb. 35 Nickel Aluminium Bronze Probe E (bei 950°C für 1h geblüht; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 700°C für 30 min geblüht und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser



### ➤ Probe F

Aus Abb. 36 ist ersichtlich, dass sich die Probe in den zwei Messungen sehr unterschiedlich verhält. In der ersten Messung gibt es einen steilen Anstieg des Stroms danach sinkt er ab und bleibt auf diesem Niveau. Der Anstieg zeigt, dass es zu Lochkorrosion kam und danach repassivierte der Werkstoff. In der zweiten Messung verhielt sich die Probe bis zu einem Potential von  $100\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Dann jedoch steigt der Strom an. Die negative Hysterese deutet auf einen flächigen Angriff hin.

Auch beim Betrachten der potentiostatischen Messergebnisse in Abb. 36 erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Zu Beginn der Messung sinkt der Strom ab und steigt anschließend wieder an. Bei den Messungen bei einem Potential von  $52$  und  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  ist der Strom auf einem konstanten Niveau. Wiederum bei den Messungen bei einem Potential von  $263\text{mV}_{\text{SCE}}$  und  $368\text{mV}_{\text{SCE}}$  scheint der Strom nach drei Tagen wieder zu sinken.

Betrachtet man nun Abb. 36, die die Probe F nach dem Potentiostatischen Versuch zeigt, so erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Vereinzelt findet man auch größere Löcher. Die Korrosionsprodukte sind hauptsächlich violett.

Im Lichtmikroskop zeigt sich, wie man in Abb. 37 sehen kann, dass der Angriff groß teils flächig war, aber an einigen Stellen haben sich Mulden gebildet. Anhand der Polarisationsmikroskopie erkennt man durch die Rotfärbung der Oxidschicht, dass diese aus Kupfer(I)oxid besteht.

Die Analyse mittels Rasterelektronen Mikroskop zeigt, dass sich eine Oxidschicht aus Kupfer und Aluminium gebildet hat. Weiters erkennt man, dass im Bereich der Oberfläche, selektiv die  $\alpha$  – Phase angegriffen wurde und die  $\kappa$  – Phase blieb unangegriffen. Mittels REM kann man auch erkennen, dass es in geringem Ausmaß zu Dealloying kam.

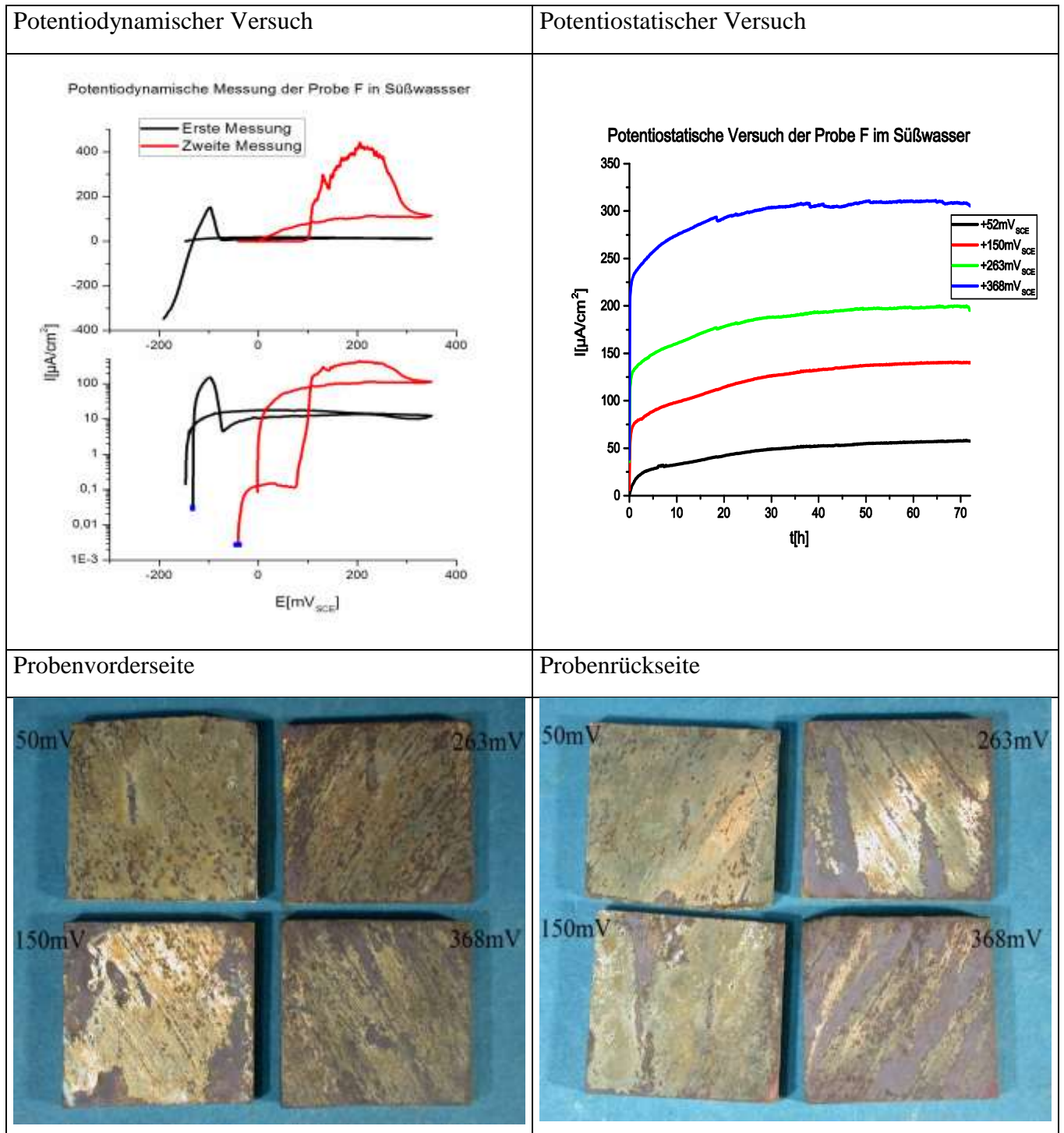


Abb. 36 Nickel Aluminium Bronze Probe F (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 500°C für 30 min geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

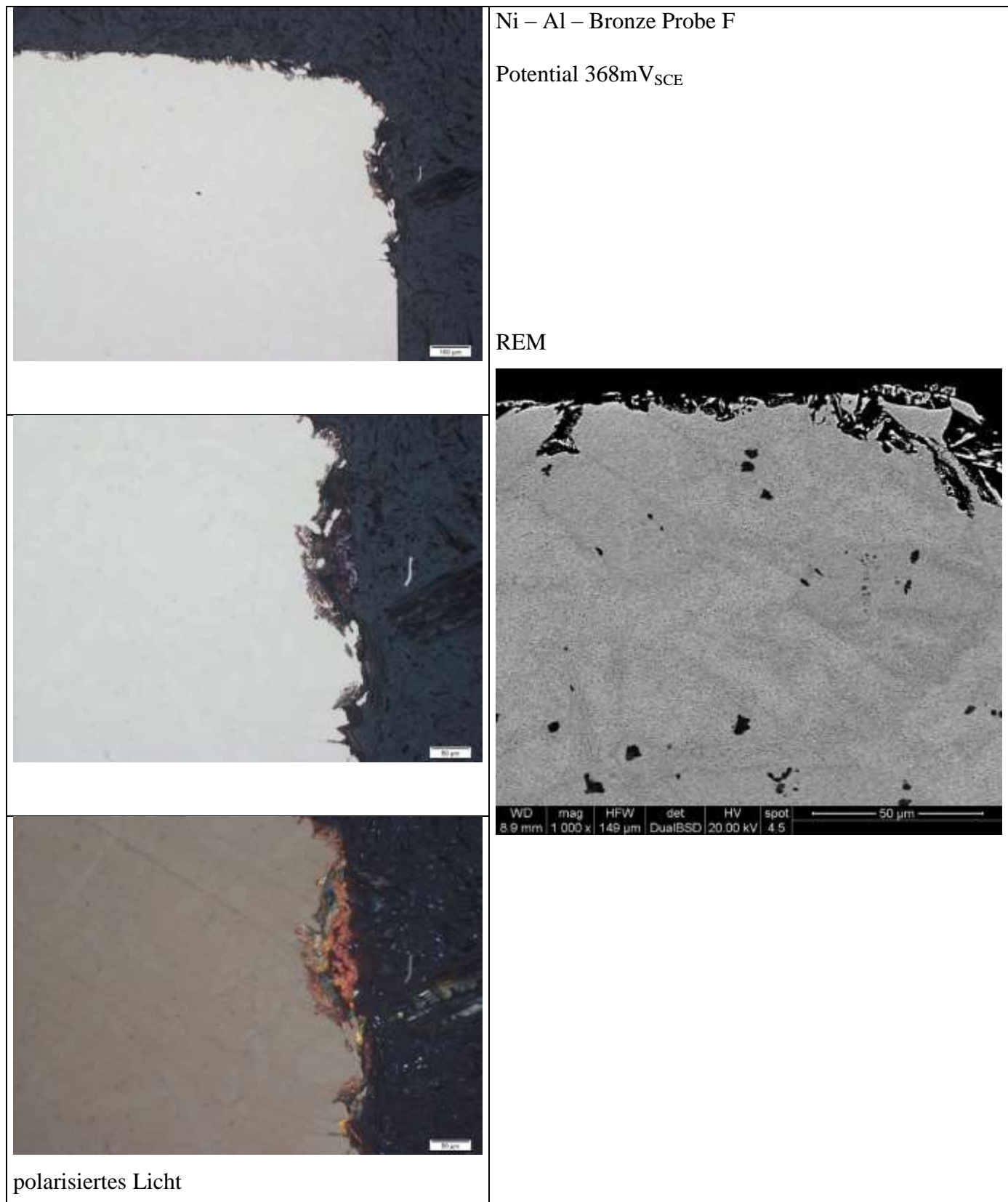


Abb. 37 Nickel Aluminium Bronze Probe F (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 500°C für 30 min geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe I

Die Ergebnisse der potentiodynamischen Messung sind in Abb. 38 dargestellt. Beide Messungen weisen eine negative Hysterese auf. Dies deutet auf einen flächigen Angriff hin. Wiederum weist die zweite Messung viele Stromspitzen auf. Dies deutet eher auf Lochkorrosion hin. In der ersten Messung verhält sich die Probe I bis zu einem Potential von  $80\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Jedoch in der zweiten Messung verhält sie sich nur bis zu einem Potential von  $10\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv.

Die Ergebnisse des potentiostatischen Versuches in Abb. 38 zeigen, dass ein flächiger Angriff stattfand. Zu Beginn der Messungen fällt bei allen Potentialen der Strom ab und steigt dann wieder an. Auffällig ist, dass es bei den Proben, die bei einem Potential von  $52\text{mV}_{\text{SCE}}$  und  $263\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden, länger dauert bis es zu einem Anstieg des Stroms kommt. Gegen Ende der Messung hat sich bei allen Proben der Strom auf ein konstantes Niveau eingependelt.

Betrachtet man nun die Abb. 38, die die Photographien der Probe I nach dem potentiostatischen Versuch darstellt, so erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Allerdings erkennt man, dass es an manchen Stellen Löcher sind. Die Korrosionsprodukte sind orange, braun, teilweise violett und an manchen Stellen sind sie weiß.

In den Lichtmikroskop Aufnahmen und im REM – Bild, die in man, Abb. 39 abgebildet sind, erkennt man, dass der korrosive Angriff flächig war, aber dennoch haben sich an einigen Stellen Mulden gebildet. Durch die Polarisationsmikroskopie erkennt man anhand der Rotfärbung, dass sich Kupfer(I)oxid gebildet hat.

Aus der chemischen Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop hat sich ergeben, dass die Schicht mit den Korrosionsprodukten, aus Kupfer und Sauerstoff besteht. Dies lässt darauf schließen, dass sich Kupferoxide gebildet hat. Die  $\kappa$  – Phase ist unverändert geblieben

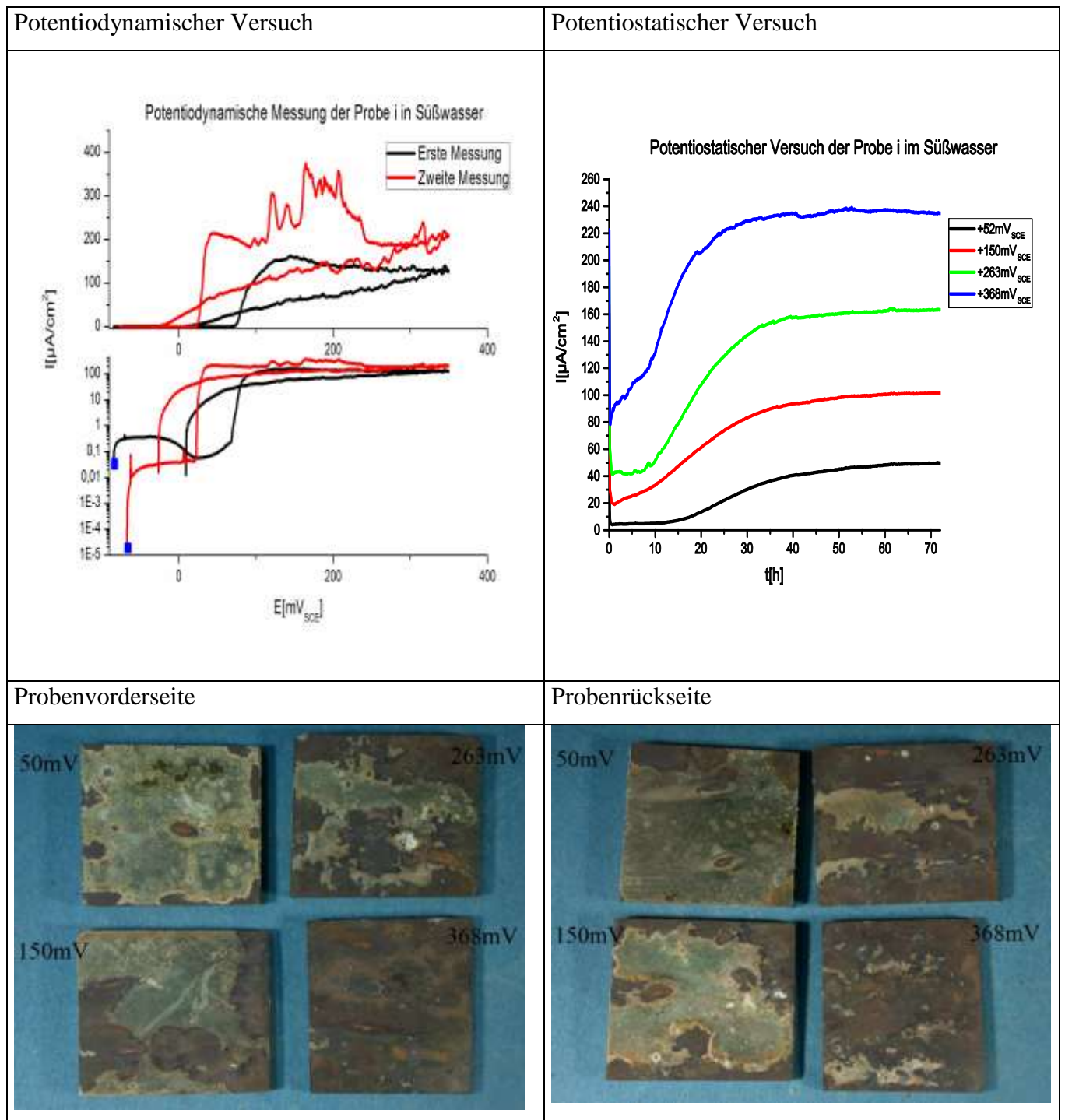


Abb. 38 Nickel Aluminium Bronze Probe I (bei 950°C für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 700°C gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

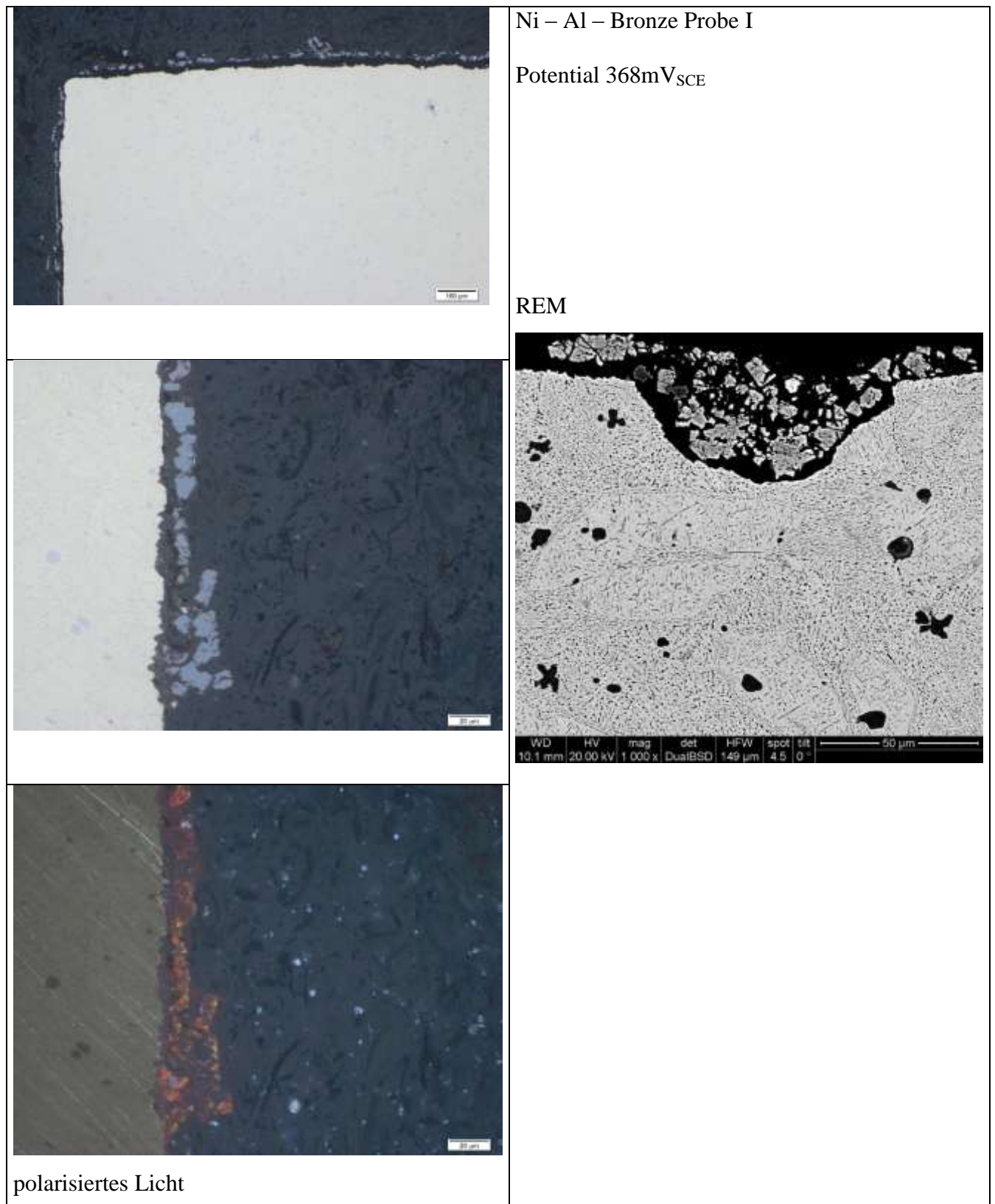


Abb. 39 Nickel Aluminium Bronze Probe I (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 700°C geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe H

In Abb. 40 sehen die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe H sehr unterschiedlich aus. Anhand der logarithmischen Darstellung ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse jedoch nicht stark unterscheiden. Bei der ersten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $90\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Bei der zweiten Messung verhält sich die Probe H bis zu einem Potential von  $110\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv.

Auch die Ergebnisse der potentiostatischen Messung in Abb. 40 zeigen, dass es zu einem flächigen Angriff kommt. Zu Beginn der Messung sinkt der Strom bei allen Potentialen ab und steigt dann wieder an. Bei allen Potentialen pendelt sich der Strom nach zwei Tagen bei einem bestimmten Potential wieder ein und steigt nicht weiter an.

Beim Betrachten der Proben des potentiostatischen Versuchs in Abb. 40 erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Aber an manchen Stellen erkennt man auch Löcher. Die Korrosionsprodukte sind orange, violett und auch teilweise weiß.

Im Lichtmikroskop erkennt man, dass der Angriff flächig war, aber dennoch haben sich auch Mulden gebildet, wie Abb. 41 zeigt. Die Polarisationsmikroskopie zeigt, dass sich kaum Kupfer(I)oxid gebildet hat.

Allerdings ergab die Analyse mittels REM, dass die  $\alpha$  – Phase selektiv angegriffen wurde und, dass die  $\kappa$  – Phase unverändert blieb.

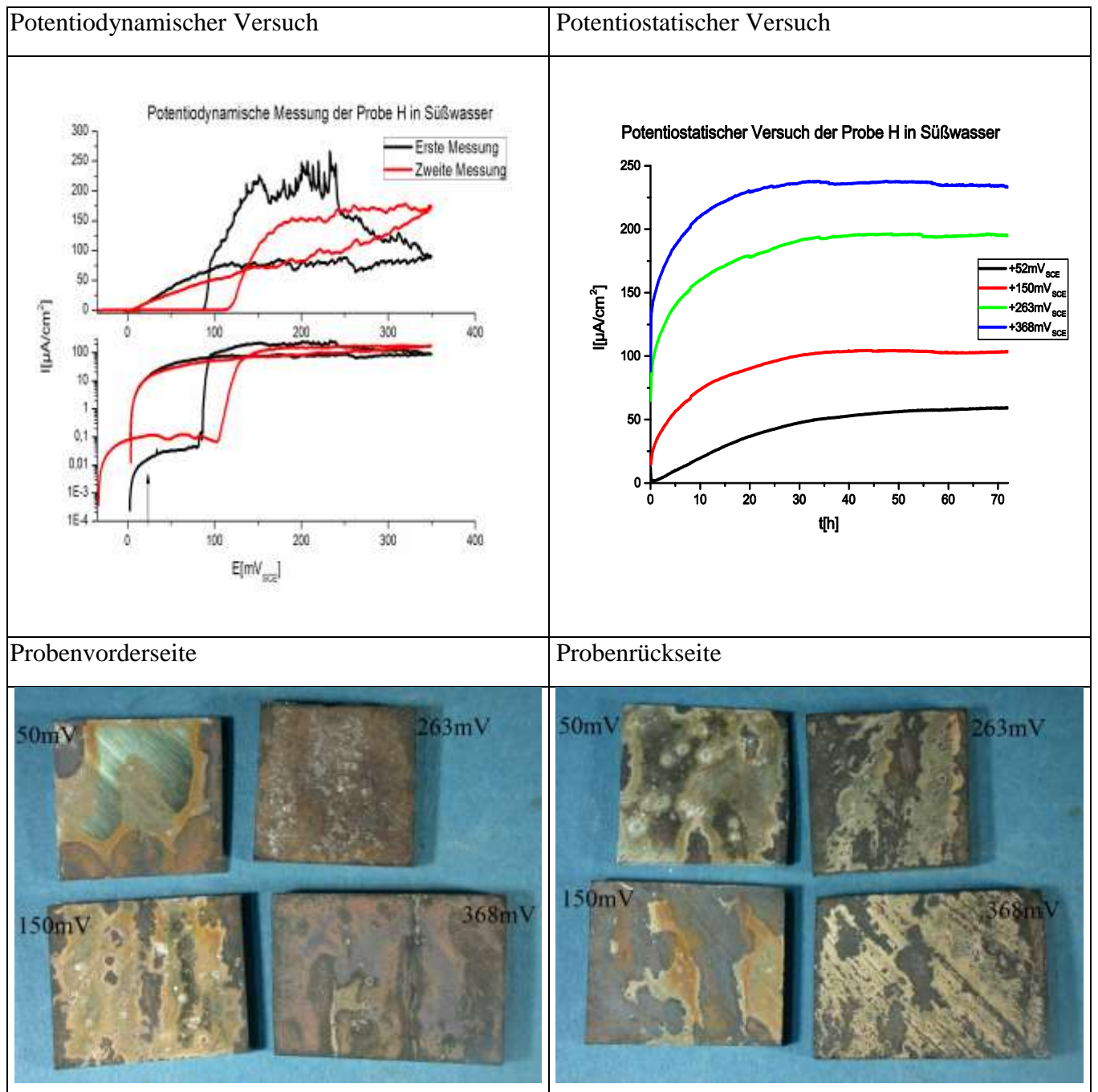


Abb. 40 Nickel Aluminium Bronze Probe H (bei 950°C für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 500°C gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser



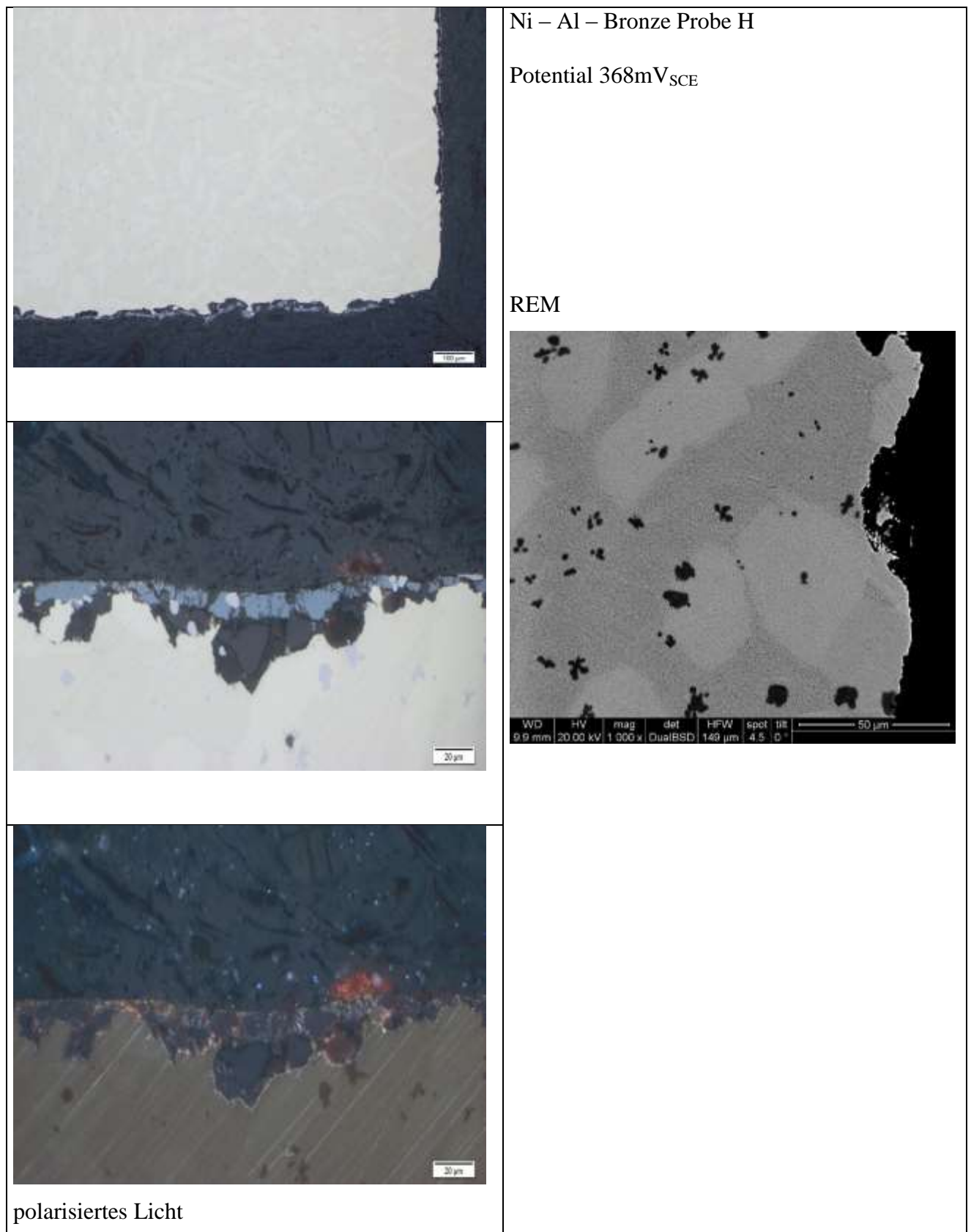


Abb. 41 Nickel Aluminium Bronze Probe H (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 500°C geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

#### 4.1.4. Untersuchung der Aluminium – Nickel – Bronze in Meerwasser

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen als auch die der metallographischen Untersuchungen der Proben, die in Meerwasser getestet wurden, zusammengefasst

##### ➤ Probe A

Die beiden Kurven der potentiodynamischen Messungen sind, wie man in Abb. 42 erkennen kann, sehr ähnlich. Bis  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  verhält sich die Probe passiv und ab  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  wechselt die Probe in den Aktivbereich. Auch in der logarithmischen Darstellung, die in Abb. 42 abgebildet ist, erkennt man, dass die beiden Kurven der Messungen nur minimal zueinander verschoben sind.

In Abb. 42 sind die Ergebnisse der potentiostatischen Messung zusammengefasst. Gleich zu Beginn der Messung fällt bei allen Potentialen der Strom auf Null. Die Probe hat passiviert und es kommt im ganzen weiteren Verlauf der Messung zu keinen Korrosionsvorgängen. Bis auf die Probe, die auf einem Potential von  $104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde. Der Strom sinkt zwar auch, aber nicht bis Null, sondern pendelt sich bei  $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ein. Es kommt zu einem gleichmäßigen flächigen Angriff der Probe

Die Plättchen der Probe A aus dem potentiostatischen Versuch im Salzwasser sind mit einer dünnen Schicht von Korrosionsprodukten überzogen, wie man in Abb. 42 sehen kann. Lediglich die Probe die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  zeigt einen flächigen Angriff der von der rechten Seite ausgeht. Diese Korrosionsprodukte sind eher gelblich und türkisfarben.

Die Aufnahmen der Probe A im Lichtmikroskop, die in Abb. 43 abgelichtet sind, zeigt, dass es zu einem gleichmäßigen Angriff kam. Allerdings wurde gleichmäßig nur die  $\beta$  – Phase angegriffen. Dies erkennt man sehr gut in Abb. 43, da die hellen Lamellen im schwarzen Bereich die  $\kappa_{\text{III}}$  – Phase ist, die nicht angegriffen wurde. Der selektive Angriff der  $\beta$  – Phase ging nicht sehr tief ins Material, da sie nicht kontinuierlich ist. Analyse des Bereiches des korrosiven Angriffs mittels Rasterelektronenmikroskops wurden Stellen gefunden, an denen sich fast nur Kupfer und Sauerstoff befinden. Dies lässt darauf schließen, dass sich eine schützende Oxidschicht aus Kupferoxid gebildet hat. Die  $\kappa$  – Phase wurde nicht korrosiv angegriffen

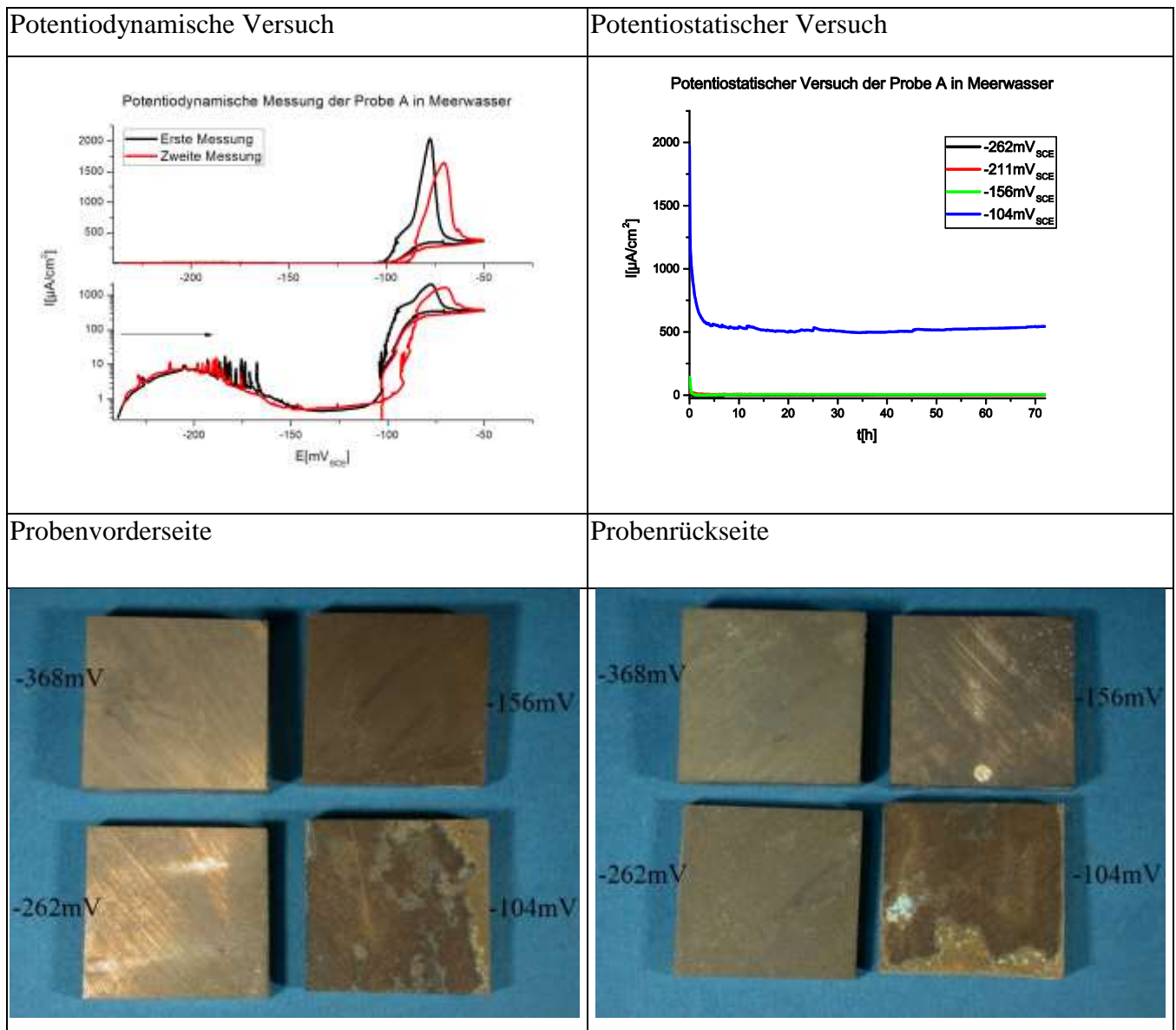


Abb. 42 Nickel – Aluminium Bronze Probe A (unbehandelte Probe) in Meerwasser

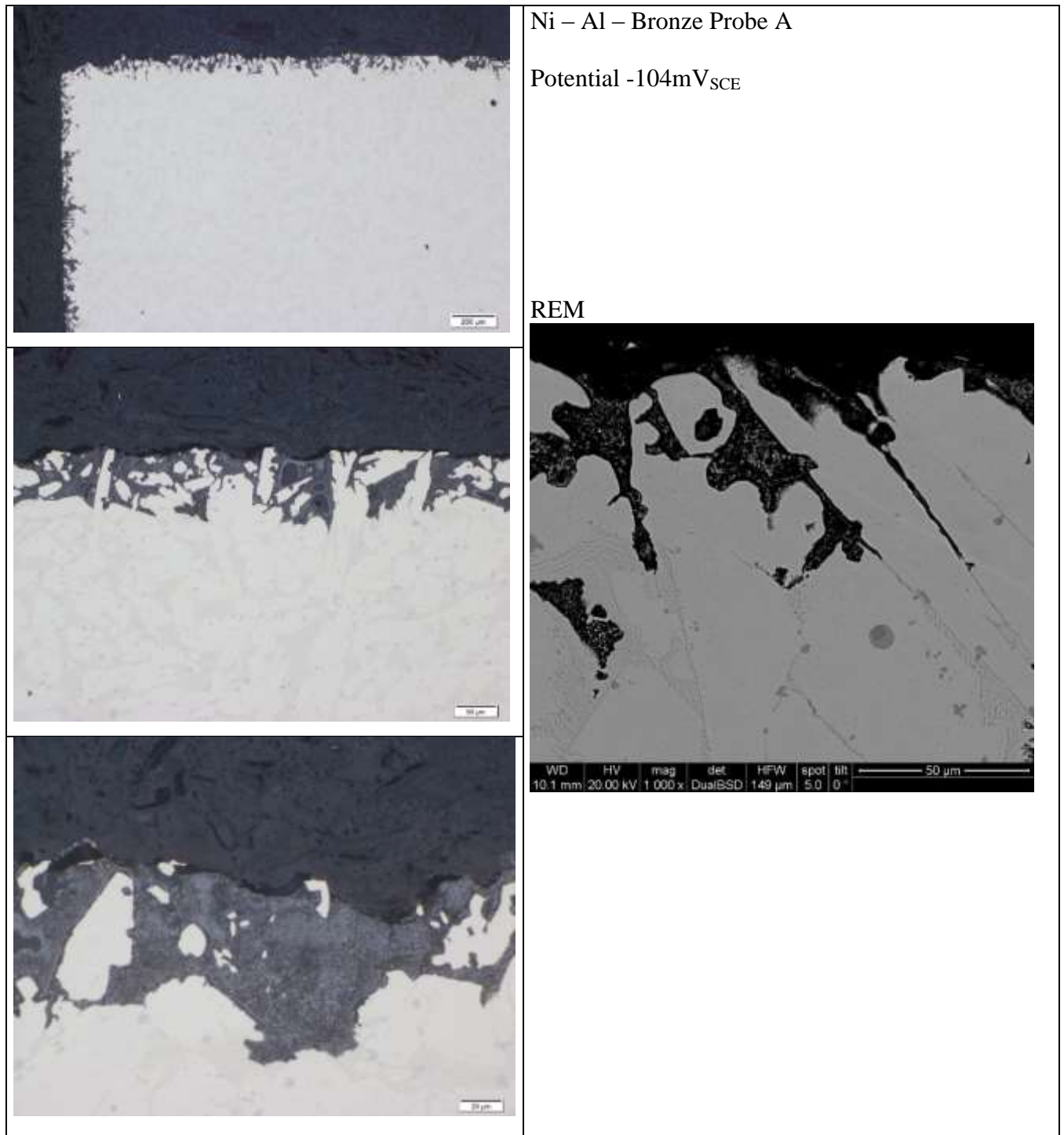


Abb. 43 Nickel – Aluminium Bronze Probe A (unbehandelte Probe) in Meerwasser

### ➤ Probe B

Abb. 44 zeigt die potentiodynamische Messung der Probe B in Salzwasser. Anhand der logarithmischen Darstellung zeigt sich, dass die beiden Potentiodynamischen Messungen der Probe B in Salzwasser sich kaum unterscheiden. Bei beiden Messungen der Strom bei  $-250\text{mV}_{\text{SCE}}$  an. Aus der logarithmischen Darstellung geht hervor, dass bei der zweiten Messung der Strom stärker ansteigt als in der ersten Messung. Jedoch fällt der Strom bei einem Potential von  $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$  wieder ab. Es wird ein passiver Bereich erreicht, der aber weniger gut ausgebildet ist als bei der ersten Messung. Ab einem Potential von  $-110\text{mV}_{\text{SCE}}$  steigt der Strom stark an. Der potentiostatische Versuch in Abb. 44 zeigt, dass bei allen eingestellten Potentialen bis auf das Potential bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  kaum Strom fließt. Dies war bereits aus den potentiodynamischen Messungen zu erwarten, da ab einem Potential von  $-110\text{mV}_{\text{SCE}}$  der Strom stetig anstieg. Die Kurve ist selbst bei  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  sehr gezackt. Dies deutet darauf hin, dass es zu lokaler Korrosion kam. Die Kurve bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  ist ebenfalls stark gezackt und deutet auf Lochkorrosion hin. Der Strom beim Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  nahm während des Versuches stetig ab. Auch am Ende lässt sich ein Trend zu geringerem Strom erkennen. Offensichtlich bildet sich bei diesem Potential nur sehr langsam eine Passivschicht aus.

Photographien, die in Abb. 44 abgebildet sind, zeigen, dass die Proben nach dem potentiostatischen Versuch alle mit einer dünnen Schicht von Korrosionsprodukten überzogen waren. Bis auf die Probe, deren Potential auf  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  eingestellt wurde. Diese Probe ist stark korrodiert. Auch bei der Probe deren Potential auf  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde gibt es neben der feinen Schicht aus Korrosionsprodukten auch feine kleine Löcher.

In Abb. 45 sind die Mikroskop – Bilder der Probe abgebildet. Es kam zu einem gleichmäßigen flächigen Angriff. Es wurde selektiv nur die  $\beta$  – Phase angegriffen.

Mittels der chemischen Analyse im REM ergab sich, dass die nicht angegriffen Körner aus  $\alpha$  – Phase bestehen. Also wurde die rund herum befindliche  $\beta$  – Phase angegriffen. Die  $\kappa$  – Phase wurde ebenfalls nicht angegriffen.

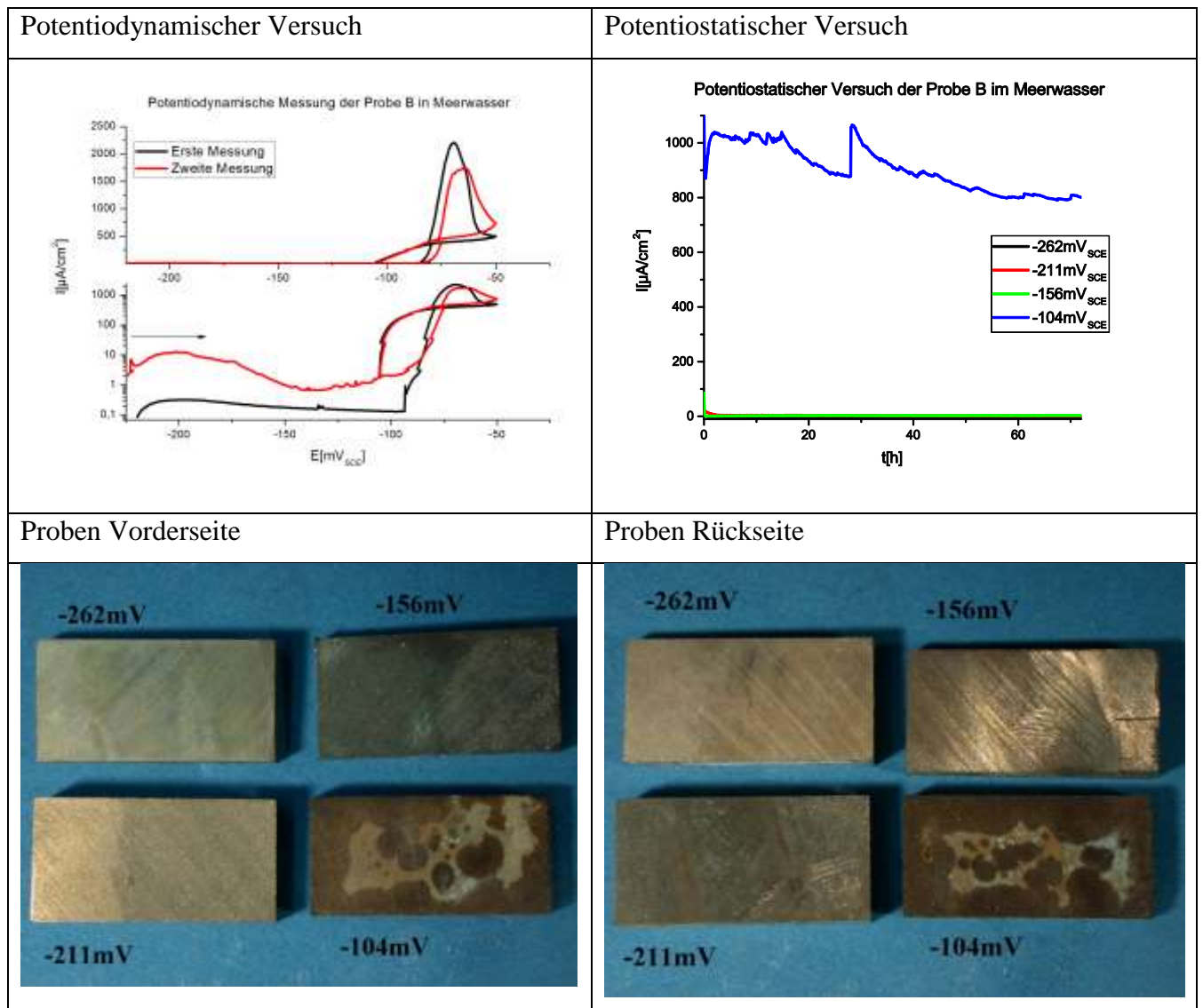


Abb. 44 Nickel Aluminium Bronze Probe B (bei 950°C gegläht in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

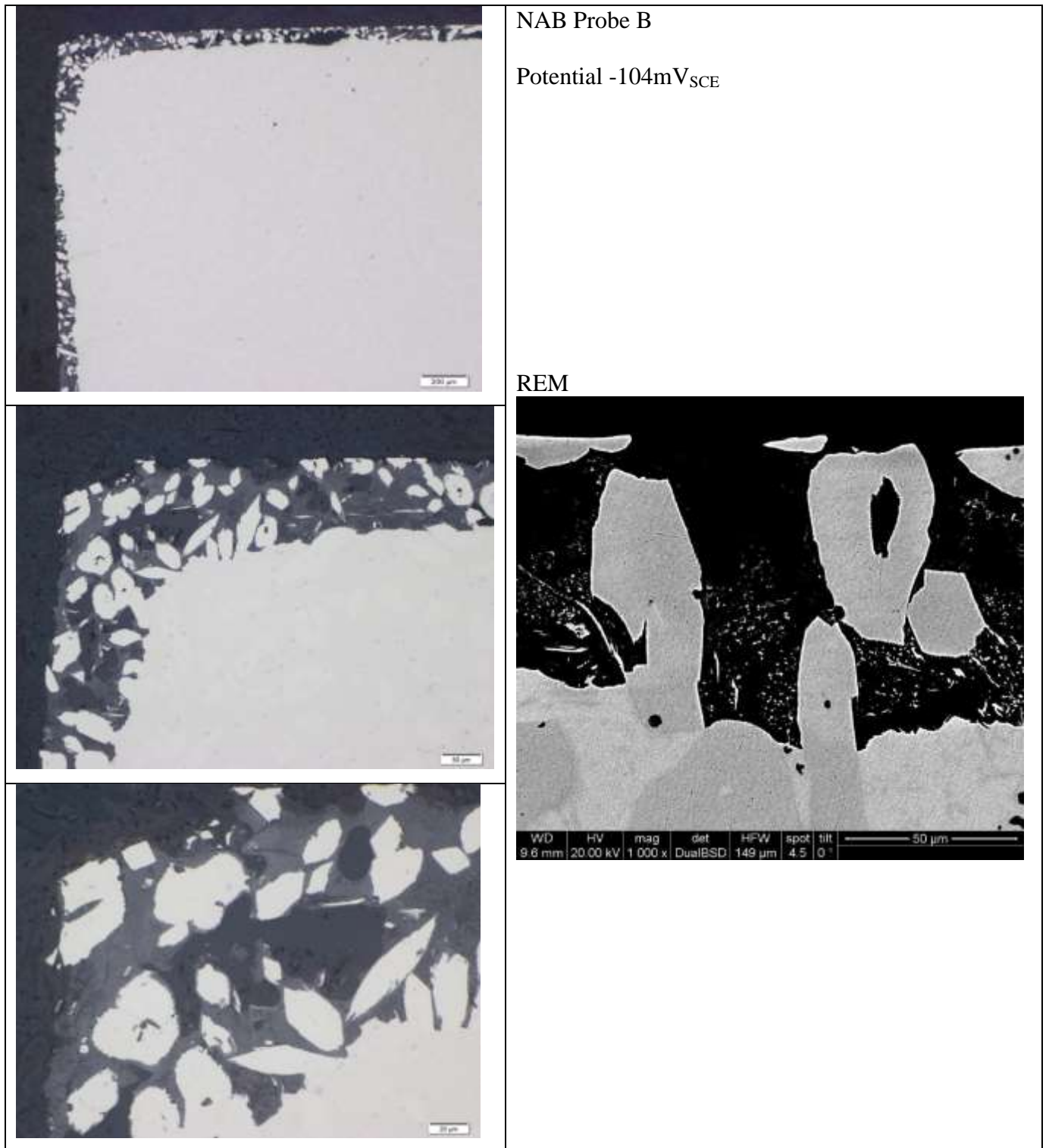


Abb. 45 Nickel Aluminium Bronze Probe B (bei  $950^{\circ}\text{C}$  geglüht in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

### ➤ Probe G

Die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen der Probe G sind in der Abb. 46 zusammengefasst. Die potentiodynamische Messung zeigt, dass sich der Werkstoff bis zu einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCV}}$  passiv verhält und dann in den Aktivbereich wechselt. Die beiden Messungen zueinander unterscheiden sich nur in der Höhe des geflossenen Stroms.

Aus dem potentiostatischen Versuch, der ebenfalls in Abb. 46, geht hervor, dass alle Proben passivieren. Nur bei der Probe, die bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wird, sinkt der Strom nicht ganz auf null. Bleibt jedoch konstant auf diesem Niveau. Daher kann man auf einen flächigen Angriff schließen. Jedoch befinden sich auch Spitzen in der Kurve. Anscheinend kommt es noch neben dem flächigen Angriff auch zu Lochkorrosion. Gegen Ende der Messung steigt der Strom dann leicht an.

Die Proben wurden nach dem potentiostatischen Versuch fotografiert. Diese Photographien sind in Abb. 46 abgelichtet. Alle Proben sind mit einem dünnen türkisfarbenen Film überzogen. Die Probe, die auf einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde weist Löcher auf. Es kam bei dieser Probe wie erwartet zu Lochkorrosion

In Abb. 47 sind die Mikroskop-Aufnahmen der Probe abgelichtet. Diese bestätigen, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Bei genauer Betrachtung ist zu sehen, dass nur die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen wurde. Dies ist sehr gut bei der 500 – fachen Vergrößerung zu erkennen. Die weißen Körner im Bereich des Angriffs bestehen aus  $\alpha$  – Phase und die grauen Punkte und Lamellen im Bereich des Angriffs bestehen aus  $\kappa$  – Phase.

Dies konnte mittels chemischer Analyse im REM bestätigt werden. Wiederum konnte man an diesen Stellen auch Sauerstoff finden. Daraus ist zu schließen, dass sich eine schützende Kupferoxidschicht gebildet hat.



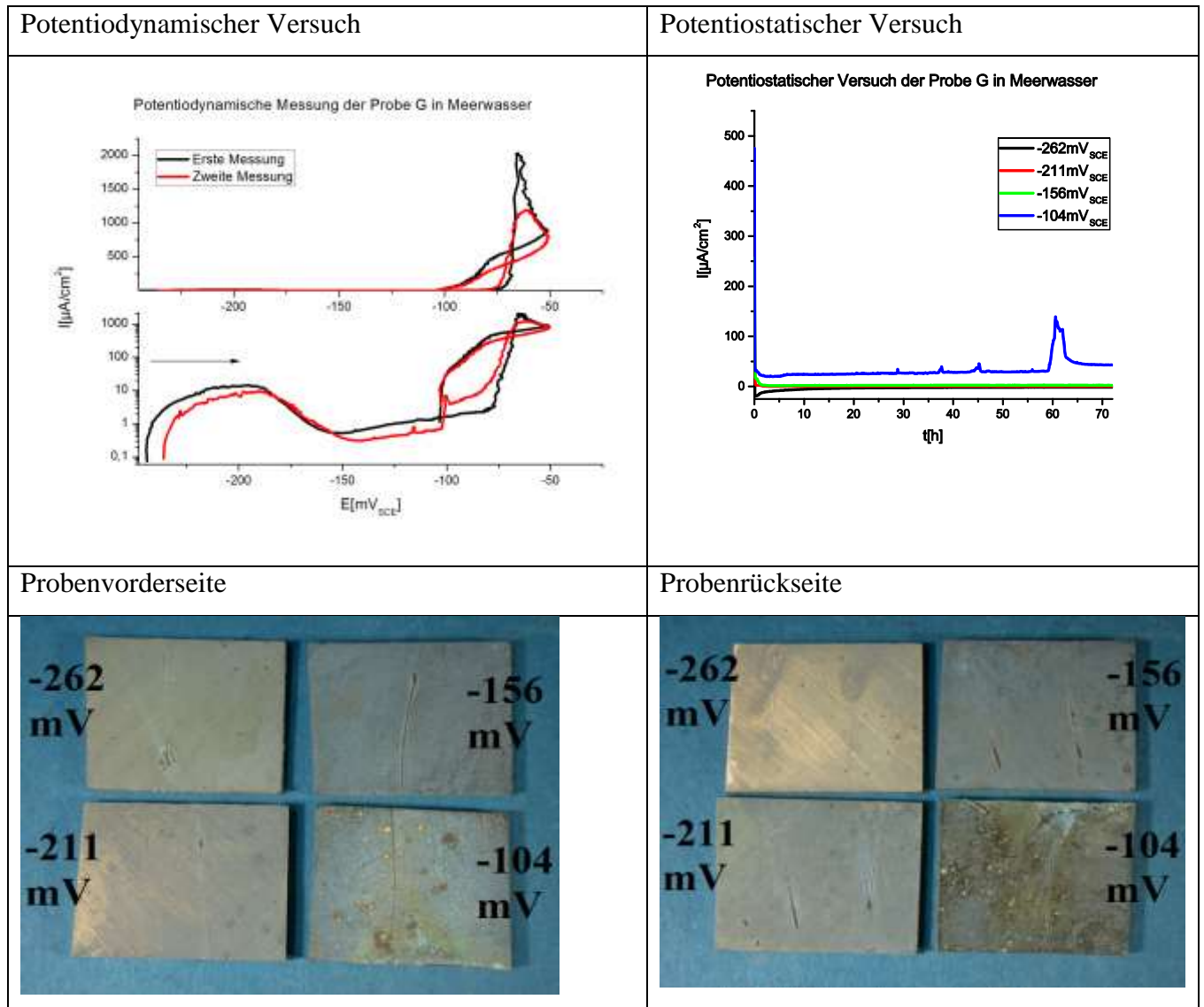


Abb. 46 Nickel Aluminium Bronze Probe G (bei 950°C für 1h gegläht; an Luft) in Meerwasser

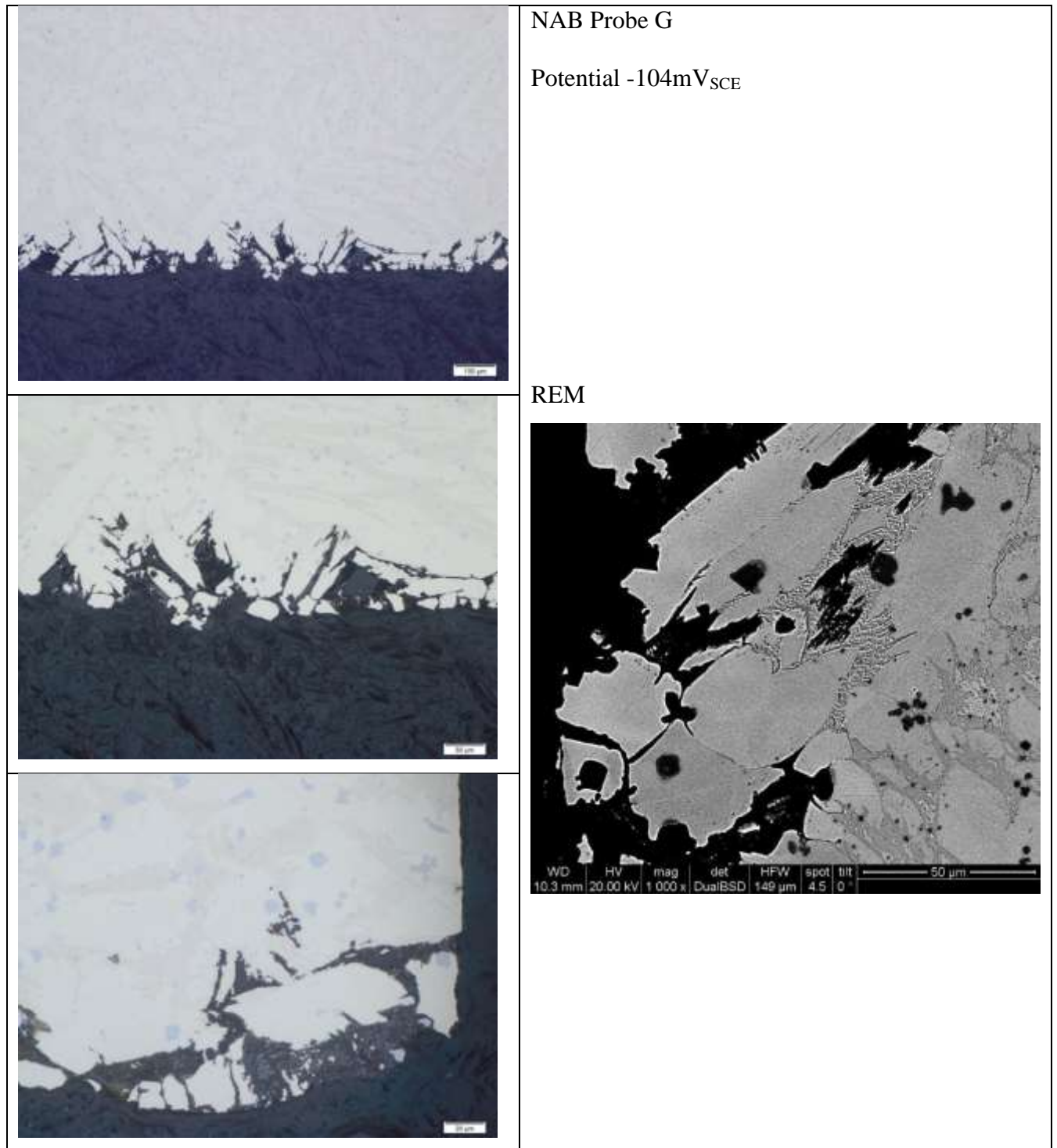


Abb. 47 Nickel Aluminium Bronze Probe G (bei  $950^{\circ}\text{C}$  für 1h geglüht; an Luft) in Meerwasser

### ➤ Probe C

In der Abb. 48 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen der Probe C zusammengefasst. Die Kurven der beiden potentiostatischen Messungen unterscheiden sich nur gering. Bis zu  $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$  steigt der Strom und fällt dann ab. Steigt jedoch gleich wieder an. Ab einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  kommt man in einen transpassiven Bereich. Anhand der gezackten Linie bei einem Potential von  $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$ , davon auszugehen, dass es in diesem Bereich vermehrt zu Lochkorrosion kommt.

In Abb. 48 sind die Ergebnisse des potentiostatischen Versuches zusammengefasst. Alle Proben passivieren sehr schnell. Nur die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde passiviert nicht vollständig. Der Strom fällt bis zu einem gewissen Level ab. Es kommt zu einer gleichmäßigen konstant bleibenden Korrosion. Die Kurve weist ein paar Zacken auf, dies lässt darauf schließen, dass es in geringem Ausmaß zu Lochkorrosion kam. Die Proben wurden nach dem potentiostatischen Versuch fotografiert und sind in Abb. 48 abgebildet. Alle Proben bis auf jene die bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden sind nur leicht angelaufen. Lediglich die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, weist einen flächigen, korrosiven Angriff und teilweise Lochkorrosion auf. Auch bei der Probe, die bei einem Potential von  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, kam es in geringem Ausmaß zu Lochfraß. Die Korrosionsprodukte sind orangefarben bis bräunlich.

In Abb. 49 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen abgebildet. Aus diesen geht hervor, dass es zu einem gleichmäßigen flächigen Angriff kam. Allerdings wurde nur die  $\beta$  – Phase korrodiert. Die  $\alpha$  – Körner blieben erhalten. Auch erkennt man im dunklen Bereich, wo die  $\beta$  – Phase angegriffen wurde, graue Punkte als auch feine Lamellen. Dies ist die  $\kappa$  – Phase, die ebenfalls nicht korrosiv angegriffen wurde.

Dies konnte durch die chemische Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop bestätigt werden.

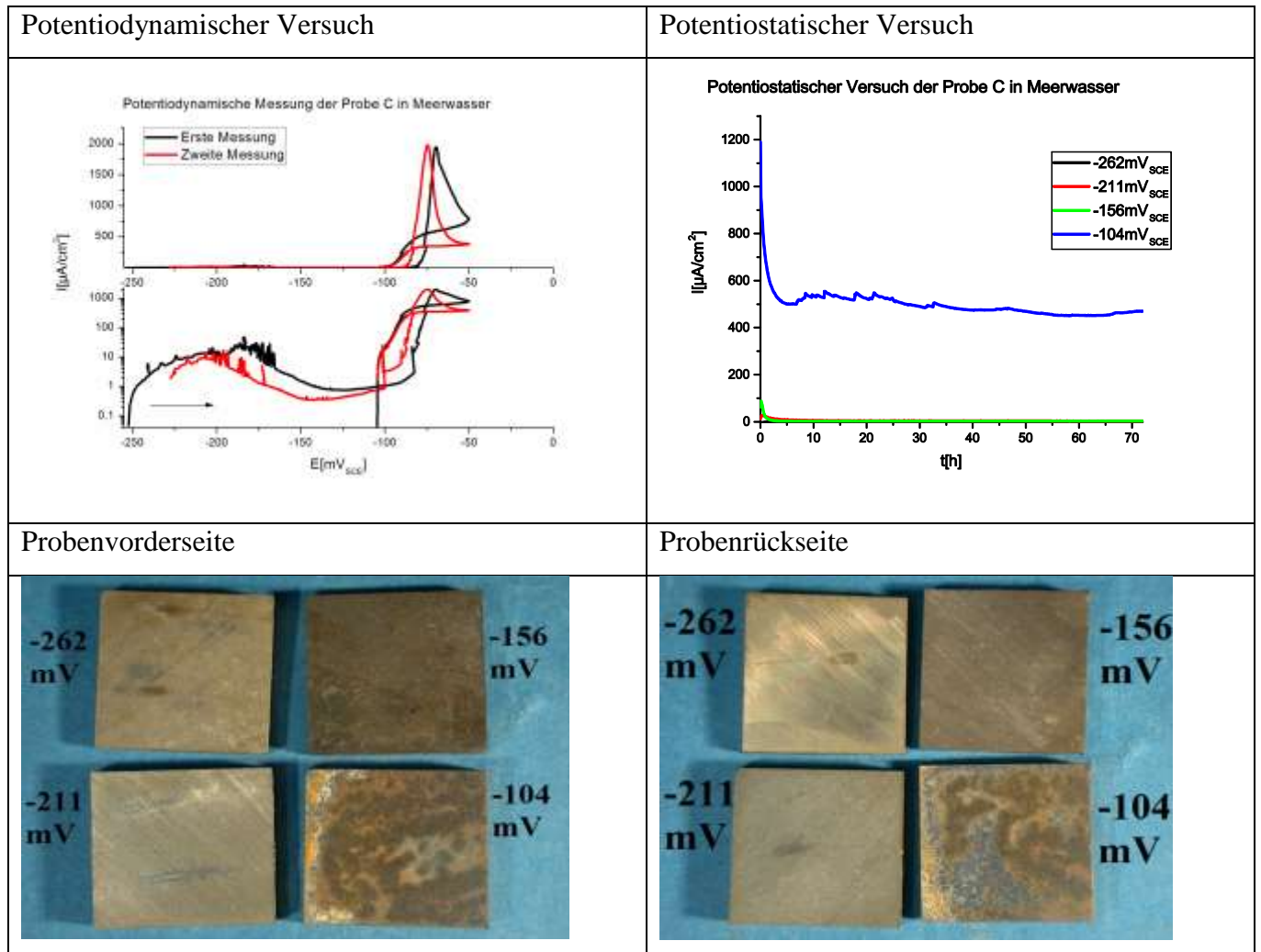


Abb. 48 NAB Probe C (bei 700°C für 30 min gegläht; in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

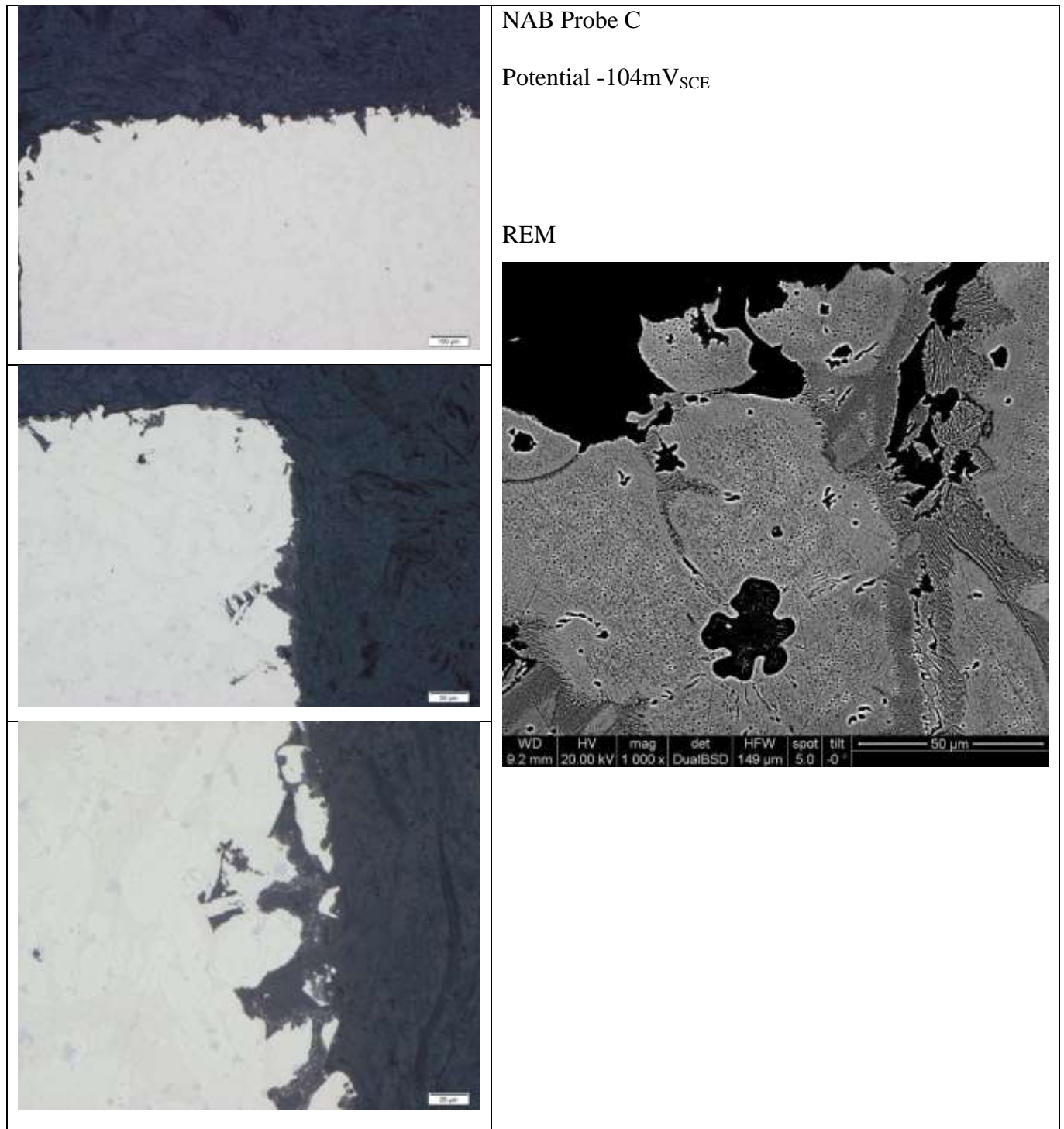


Abb. 49 NAB Probe C (bei  $700^{\circ}\text{C}$  für 30 min geglüht; in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

### ➤ Probe D

Die Abb. 50 zeigt die Ergebnisse der beiden potentiodynamischen Messungen der Probe D. Die Ergebnisse dieser Messungen sind fast identisch. In der logarithmischen Darstellung ist jedoch erkennbar, dass der Strom bis zu einem Potential von  $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$  gering ansteigt und dann abfällt. Der Werkstoff passiviert. Dann ab einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  steigt der Strom stark an und der Aktivbereich wird erreicht.

Der potentiostatische Versuch, der in Abb. 50 abgebildet ist, zeigt, dass alle Proben sehr schnell passivieren. Bis auf die Probe die auf einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wird. Auch hier sinkt der Strom sehr schnell auf ein bestimmtes Niveau ab, auf dem er dann auch bleibt. Es bildet sich anscheinend eine Schutzschicht aus, die jedoch durchlässig ist. Es kommt zu einem konstanten korrosiven Angriff.

Die Photographien der Proben nach dem potentiostatischen Versuch sind in Abb. 50 abgebildet. Man erkennt, dass alle Proben leicht angelaufen sind. Nur die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde ist korrosiv angegriffen worden. Man erkennt schon mit freiem Auge, dass dieser Angriff flächig war. Die Korrosionsprodukte sind orangefarben bis bräunlich, als auch türkisfarben an manchen Stellen.

In Abb. 51 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Lichtmikroskop als auch jene mittels Rasterelektronenmikroskops zusammengefasst. Der korrosive Angriff war eine flächiger. Allerdings wurde nur die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen. Dies erkennt man sehr gut bei einer 500x Vergrößerung, denn im dunklen Bereich, wo die Probe korrodiert ist, sind graue Punkte als auch weiße Lamellen zu erkennen. Diese Punkte und Lamellen bestehen aus  $\kappa$  – Phase, die nicht korrosiv angegriffen wurde. Die hellen Körner, die ebenfalls nicht angegriffen wurden bestehen aus  $\alpha$  – Phase. Dies konnte man mit Hilfe der chemischen Analyse im Rasterelektronenmikroskop nur bestätigen. In diesem Fall wurde lediglich die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen.

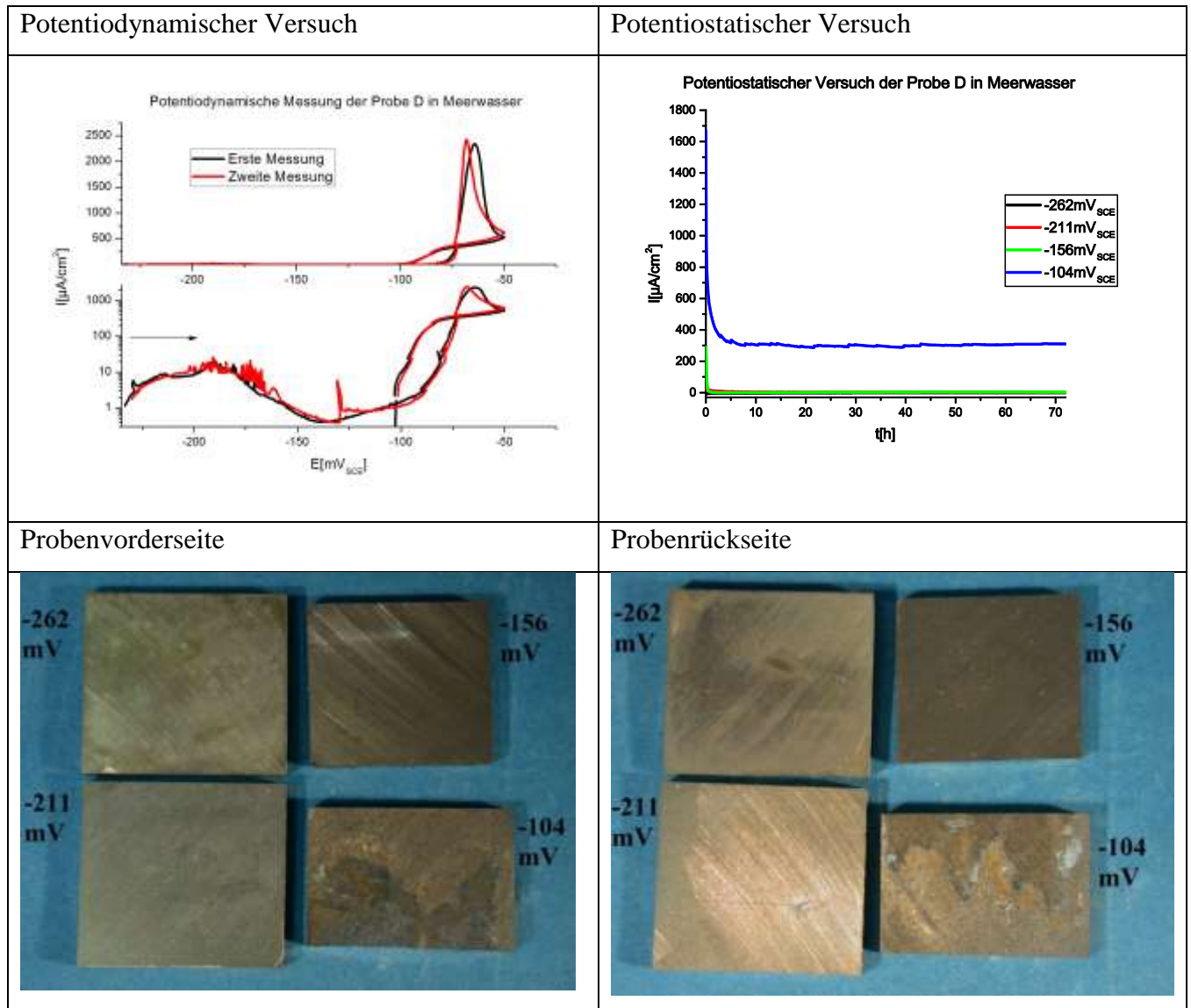


Abb. 50 NAB Probe D (bei 500°C für 30 min gegläht; in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

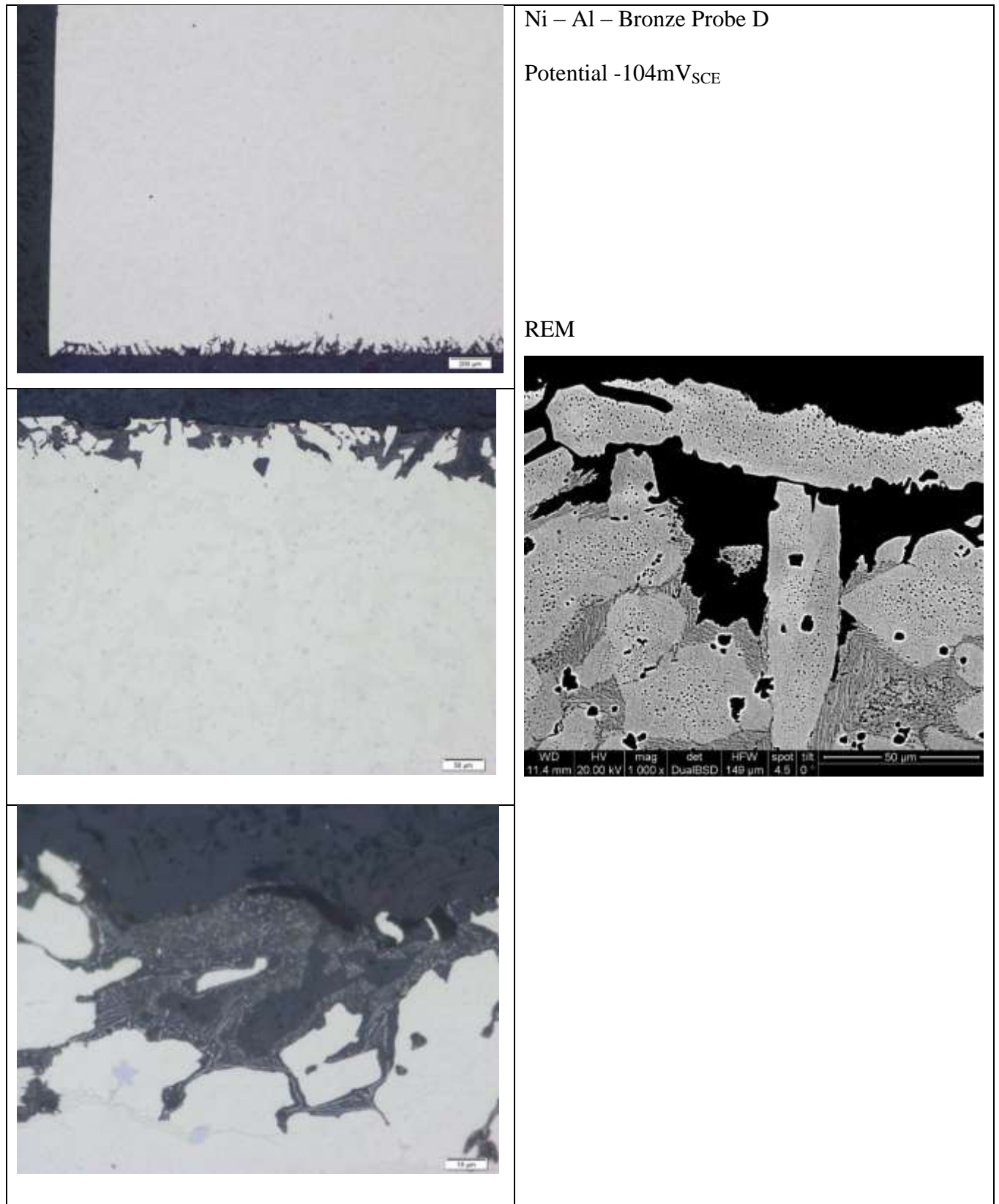


Abb. 51 NAB Probe D (bei  $500^{\circ}\text{C}$  für 30 min geglüht; in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser



### ➤ Probe E

Die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen sind in Abb. 52 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt, dass die beiden Kurven sehr ähnlich aussehen. Bis zu einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  verhält sich die Probe passiv. Danach steigt der Strom stark an und der Aktivbereich wird erreicht. Lediglich in der ersten Messung gibt es eine Spitze in der Kurve, die auf Lochkorrosion hindeutet.

Im potentiostatischen Versuch, dessen Ergebnisse in Abb. 52 abgebildet sind, verhalten sich alle Proben passiv, bis auf jene die bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden. Bei dieser Probe fällt der Strom gleich zu Beginn der Messung auf ein bestimmtes Niveau und verändert sich dann kaum bis zum Ende der Messung. Von der Form der Kurve erkennt man, dass ein gleichmäßiger, flächiger Angriff von statten geht.

In Abb. 52 sind die Proben nach dem potentiostatischen Versuch abgebildet.

Alle Proben weisen in geringem Ausmaß Lochkorrosion auf. Alle sind leicht bläulich angelaufen. Jedoch die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, weist einen stärkeren korrosiven Angriff auf. Diese war eindeutig flächig. Die Korrosionsprodukte sind orangefarben bis bräunlich und an manchen Stellen auch weiß.

Die in Abb. 53 dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Probe E zeigen, dass der korrosive Angriff nur sehr schwach an der Oberfläche stattfand. Dennoch haben sich an manchen Stellen kleine Mulden gebildet. Des Weiteren erkennt man anhand der 500-fachen Vergrößerung, dass es auch in sehr geringem Ausmaß zu Dealloying kam.

Die chemische Analyse im Rasterelektronenmikroskop hat ergeben, dass an den Stellen, wo sich die Mulden gebildet haben die  $\beta$  – Phasen angegriffen wurden und die  $\alpha$  – Phase unversehrt blieb.

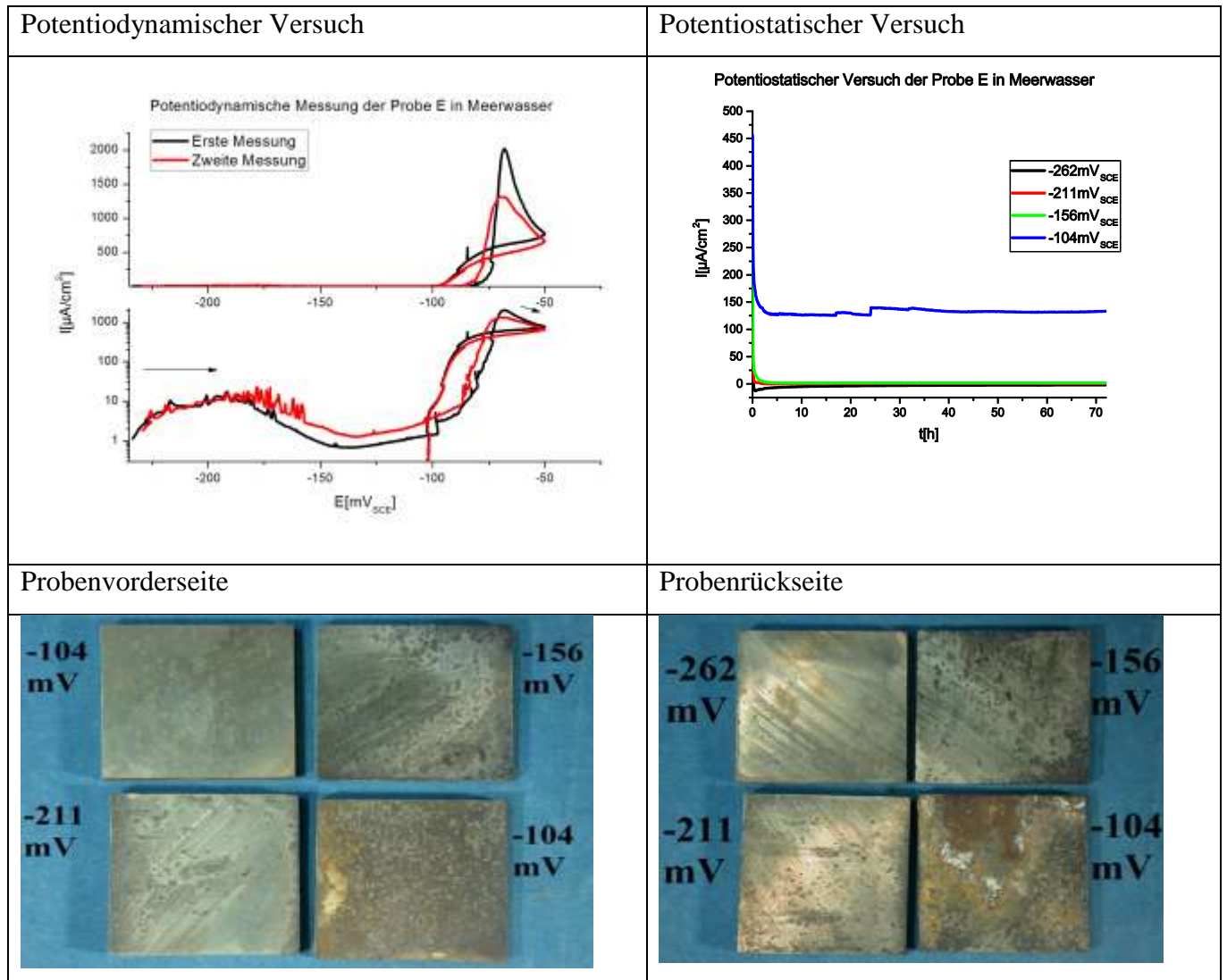


Abb. 52 NAB Probe E (bei 950°C für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 700°C für 30 min gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

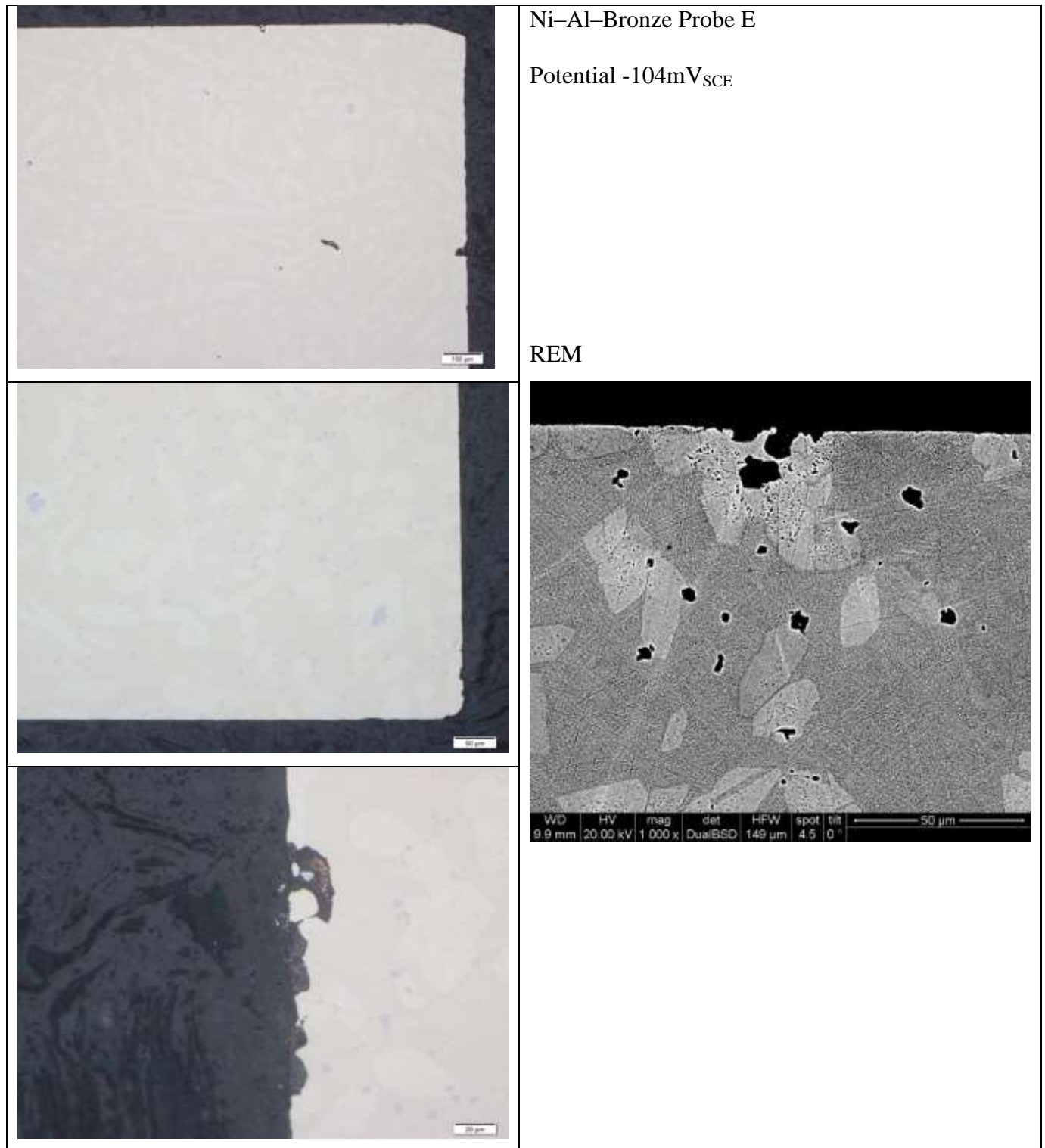


Abb. 53 NAB Probe E (bei  $950^{\circ}\text{C}$  für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt und erneut bei  $700^{\circ}\text{C}$  für 30 min gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

### ➤ Probe F

Die Abb. 54 zeigt die Ergebnisse der potentiodynamischen Versuche der Probe F. Aus dieser Abbildung erkennt man, dass fast kein Unterschied zu den beiden Messungen besteht. Bis zu einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  verhält sich die Probe passiv. Danach steigt der Strom an und die Probe erreicht den Aktivbereich.

Aus dem potentiostatischen Versuch, der in Abb. 54 dargestellt ist erkennt man, dass alle Proben nach sehr kurzer Zeit passivieren, bis auf die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde. Der Strom ist hier nach einem geringen Abfall wieder angestiegen. Dann pendelte sich der Strom auf einem Niveau ein, doch gegen Ende der Messung zeigt die Kurve wieder einen Anstieg des Stroms. Weiters weist die Kurve auch Zacken auf. Daraus lässt sich schließen, dass neben einem flächigen Angriff es auch noch zu Lochfraß kam.

Die Photographie der Probe nach dem potentiostatischen Versuch ist in Abb. 54 abgebildet. Die Probe, die auf einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde weist sowohl einen flächigen Angriff als auch Lochfraß auf. Die anderen Proben sind lediglich etwas angelaufen.

Die mikroskopischen Aufnahmen der Probe sind in Abb. 55 abgebildet. Es ist ein flächiger Angriff zu erkennen. Allerdings wurde selektiv nur die  $\beta$  – Phase angegriffen. Die hellen Körner in der dunklen Fläche ist die  $\alpha$  – Phase, die nicht korrosiv angegriffen wurde. Auch sind die Punkte und Lamellen der  $\kappa$  – Phase erkennbar. Auch die  $\kappa$  – Phase wurde daher nicht angegriffen.

Sehr gut zu erkennen ist dies in der Aufnahme vom REM, die ebenfalls in Abb. 55 abgebildet ist. Die chemische Analyse mittels REM hat ergeben, dass die hellen Körner im Bereich des korrosiven Angriffes aus  $\alpha$  – Phase bestehen.

Auch findet man in diesem Bereich  $\kappa$  – Phase. Es kam lediglich zu einem Angriff der  $\beta$  – Phase.

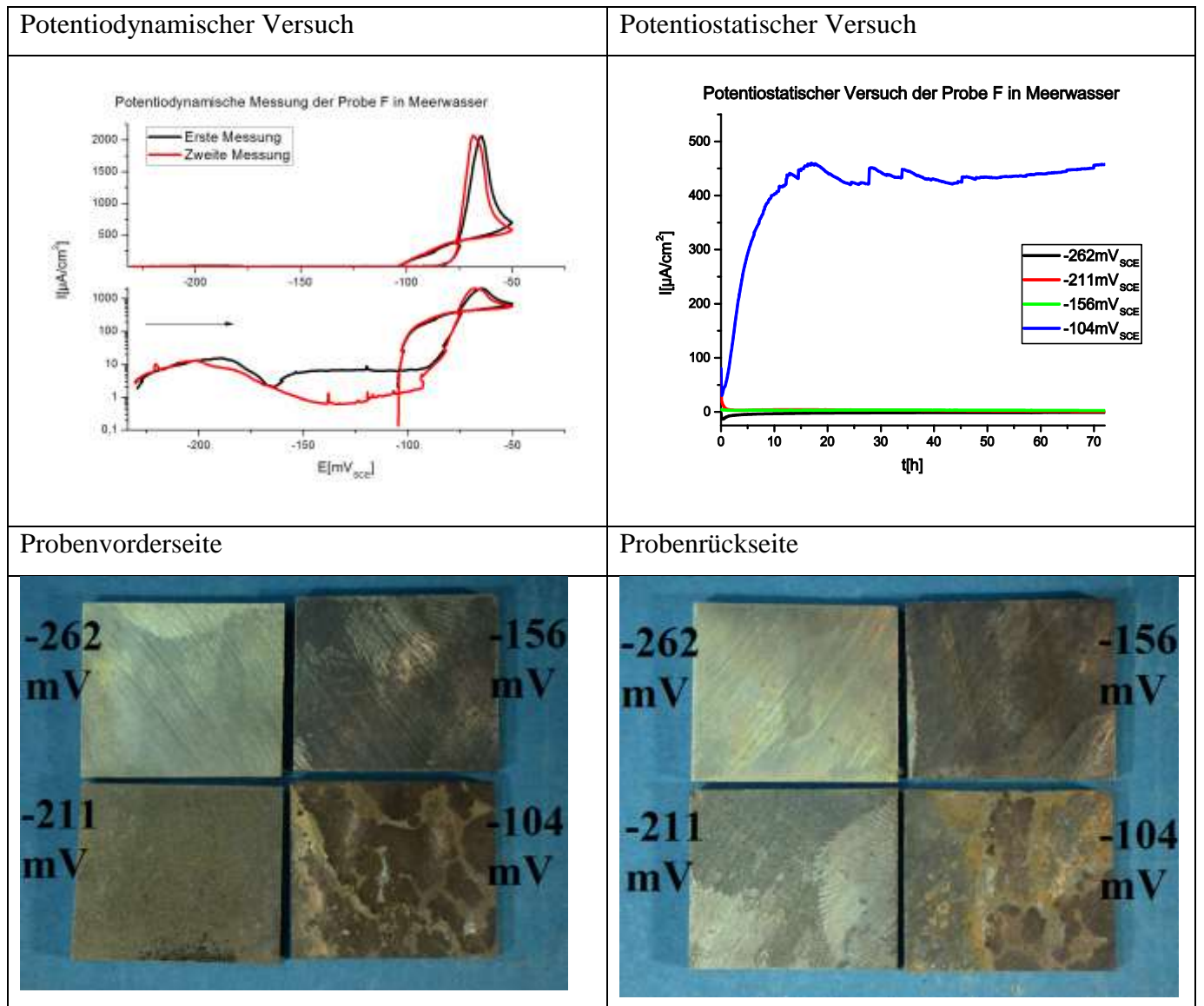


Abb. 54 NAB Probe F (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt und erneut bei 500°C für 30 min geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

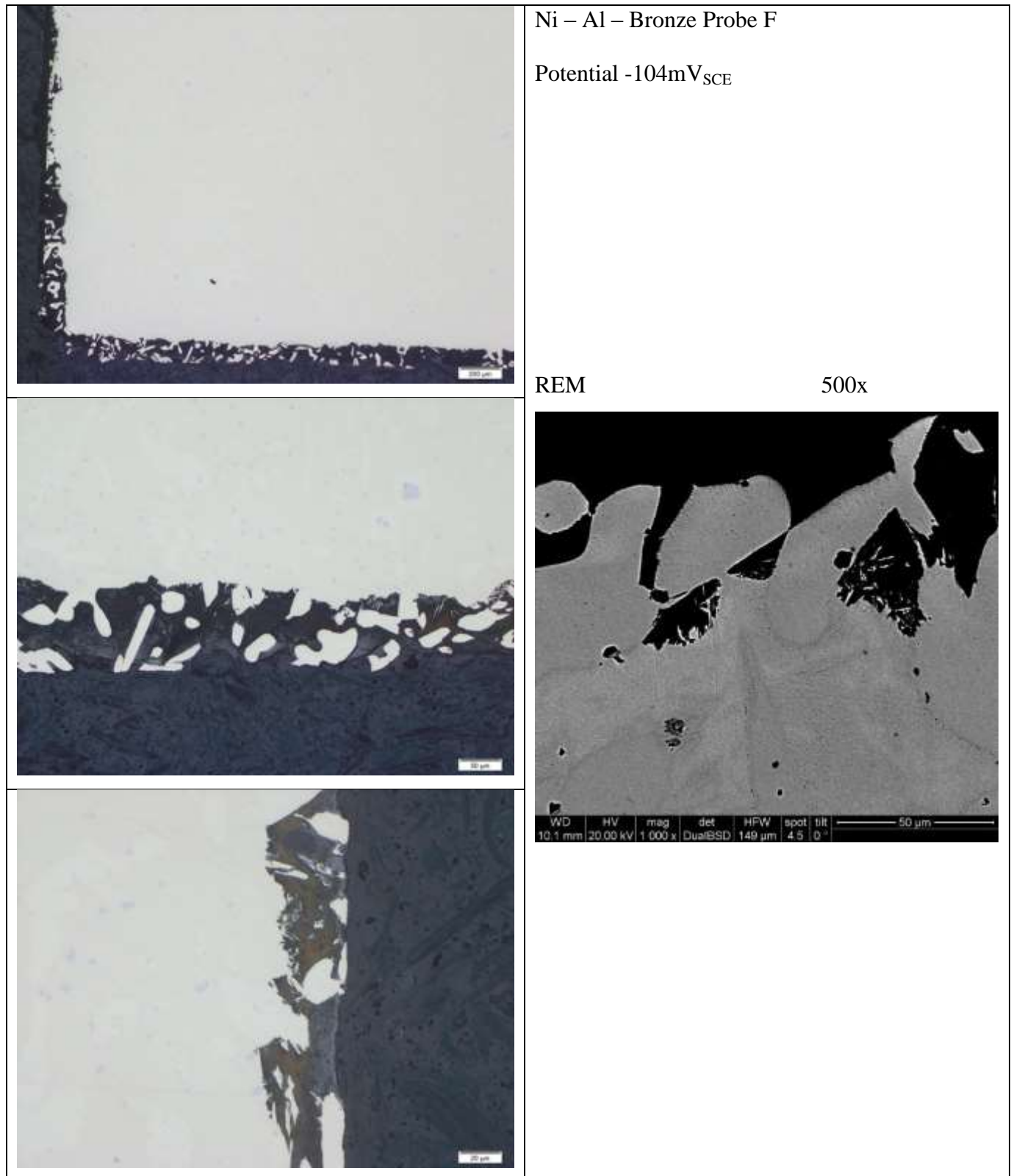


Abb. 55 NAB Probe F (bei  $950^{\circ}\text{C}$  für 1h geglüht; in Wasser abgeschreckt und erneut bei  $500^{\circ}\text{C}$  für 30 min geglüht und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

### ➤ Probe I

In der Abb. 56 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen der Probe I zusammengefasst. Der Verlauf beider Kurven ist gleich. Bis zu einem Potential von  $-100\text{mV}_{\text{SCE}}$  verhält sich die Probe passiv. Dann steigt der Strom an und die Probe kommt in den Aktivbereich. Die Kurven unterscheiden sich nur in der Menge an geflossenem Strom.

Im potentiostatischen Versuch, der in Abb. 56 dargestellt ist, wurden alle Proben passiviert. Außer jener Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde. Auch sinkt der Strom dieser Probe zu Beginn des Versuchs ab, doch bleibt er auf einem bestimmten Niveau konstant. Außerdem weist die Kurve bei diesem Potential viele Spitzen auf. Dies deutet auf Lochkorrosion hin.

Die Proben nach dem potentiostatischen Versuch wurden fotografiert und sind in Abb. 56 abgebildet. Die Photographien zeigen, dass es allein bei der Probe, die bei  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, zu einem stärkeren flächigen Angriff kam, als es auch zu Lochfraß kam.

Aus den Mikroskop-Aufnahmen, die in Abb. 57 zusammengefasst wurden, zeigt sich, dass sich eine dünne Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet hat. Auch haben sich größere Mulden gebildet. In dieser Korrosionsschicht befindet sich auch Kupfer. Es kam offensichtlich im geringen Ausmaß zu Dealloying.

Durch die Analyse mittels REM konnte bestätigt werden, dass die hellen Flächen in der Schicht mit den Korrosionsprodukten Kupfer sind. Es kam eindeutig zum Dealloying.

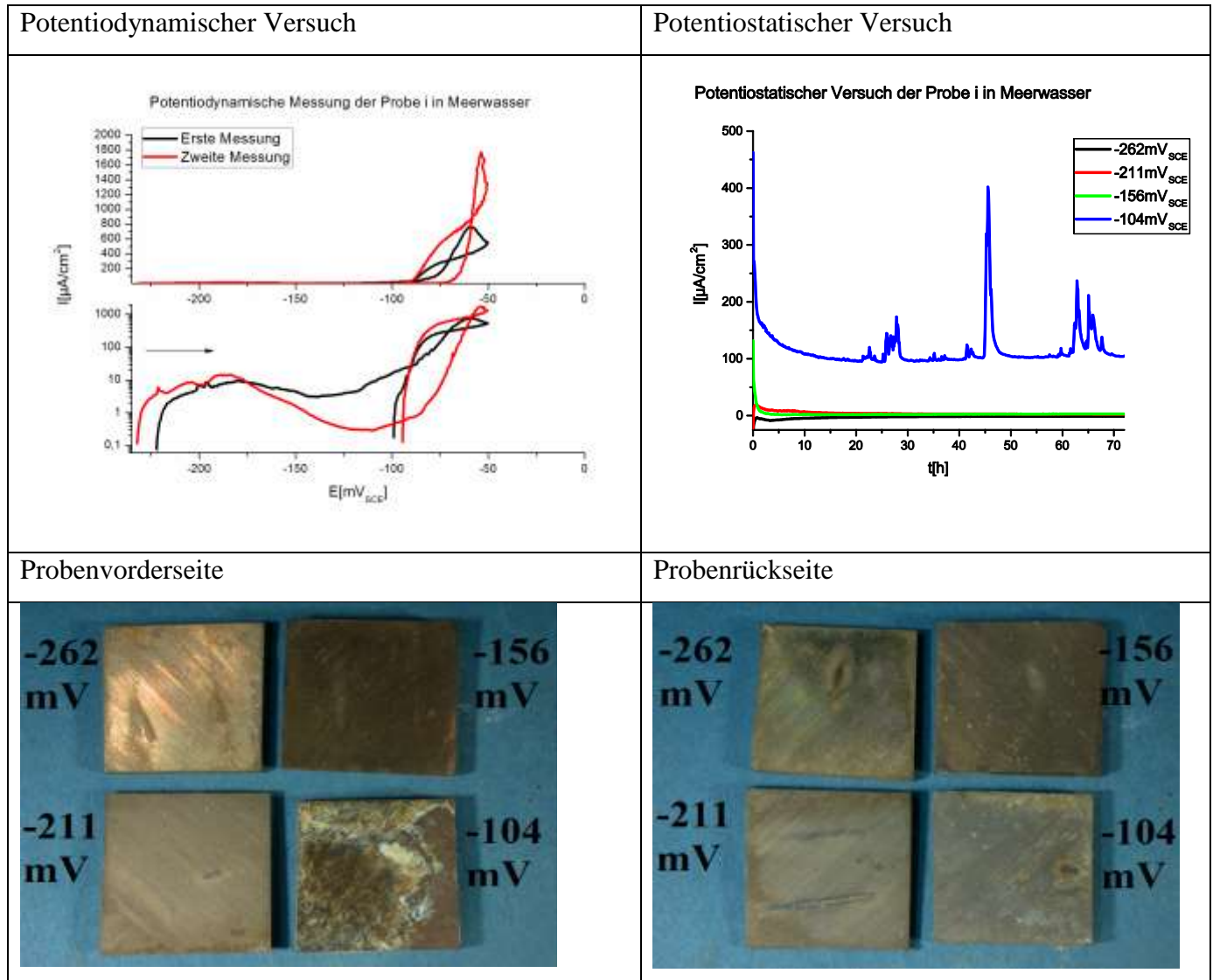


Abb. 56 Nickel Aluminium Bronze Probe I (bei 950°C für 1h gegläht; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 700°C gegläht und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser



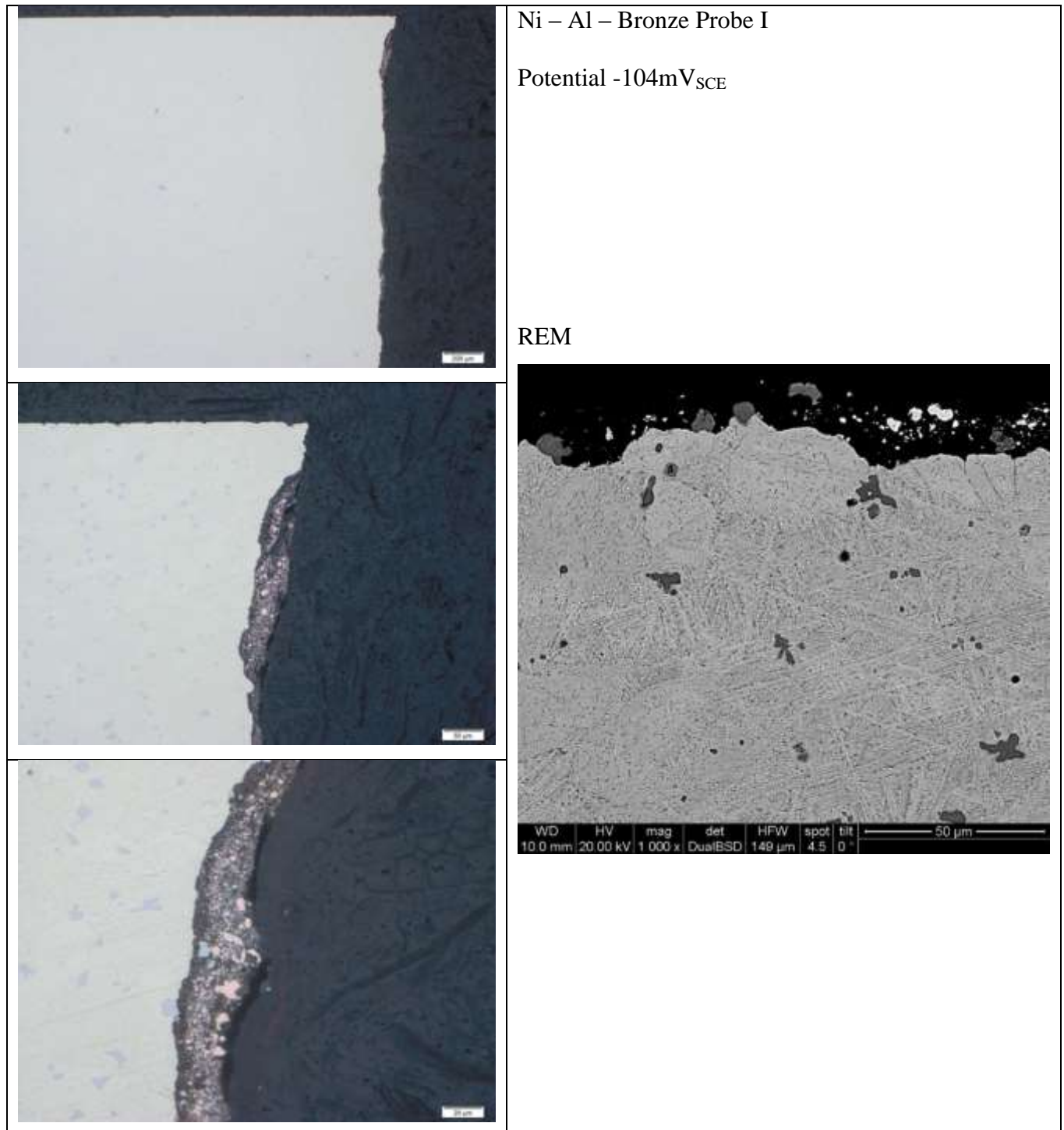


Abb. 57 Nickel Aluminium Bronze Probe I (bei  $950^{\circ}\text{C}$  für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei  $700^{\circ}\text{C}$  geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

### ➤ Probe A

Abb. 58 zeigt die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe H. Beide Messergebnisse sind sich sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich nur gering in der Menge an Strom der geflossen ist. In beiden Versuchen verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $-75\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv und wechselt dann in den Aktivbereich.

Die potentiostatische Messung ist in Abb. 58 abgebildet. Alle Proben passivieren schnell. Nur die Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde passiviert nicht vollständig. Der Strom fällt gleich zu Beginn der Messung auf ein Niveau ab und bleibt auch auf diesem bis zum Ende der Messung. Es kommt zu einem gleichmäßigen flächigen Angriff. Jedoch gibt es auch Zacken in dieser Kurve. Diese deuten auf Lochkorrosion hin. Auch ist zu erwähnen, dass der Strom, der Probe, die bei einem Potential von  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde zu Beginn der Messung minimal angestiegen ist und dann gleich wieder abgefallen ist. Auch weist diese Kurve kleine Zacken auf. Dies deutet darauf hin, dass es auch bei dieser Probe zu Lochkorrosion gekommen ist.

Die Photographien der Proben nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb. 58 abgebildet sind, zeigen, dass sich alle 4 Proben recht unterschiedlich verfärbt haben. Die Probe, die bei einem Potential von  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde ist lediglich leicht angelaufen. Die Probe die bei einem Potential von  $-156\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde hat sich ganz schwarz verfärbt. Die Probe die bei einem Potential von  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde ist wie die Probe, die bei einem Potential von  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, leicht angelaufen. Allerdings erkennt man auch, dass es bei der Probe, die bei einem Potential von  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, in geringem Ausmaß zu Lochfraß kam. Bei der Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, kam es zu einem flächigen Angriff als auch zu einem Lochfraß.

Die Mikroskop-Aufnahmen der Proben, die in Abb. 59 zusammengefasst sind, zeigen, dass sich eine dünne Schicht an Korrosionsprodukten gebildet hat. Es haben sich jedoch auch Mulden gebildet. Mittels Polarisationsmikroskopie konnte gezeigt werden, dass sich in dieser Probe auch Kupfer(I)oxid gebildet hat. Anhand der 500- fachen Vergrößerung konnte gezeigt werden, dass es hier im geringen Ausmaß zu Dealloying kam.

Aus den Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop hat sich gezeigt, dass es zu einem gleichmäßigen korrosiven Angriff gekommen ist.

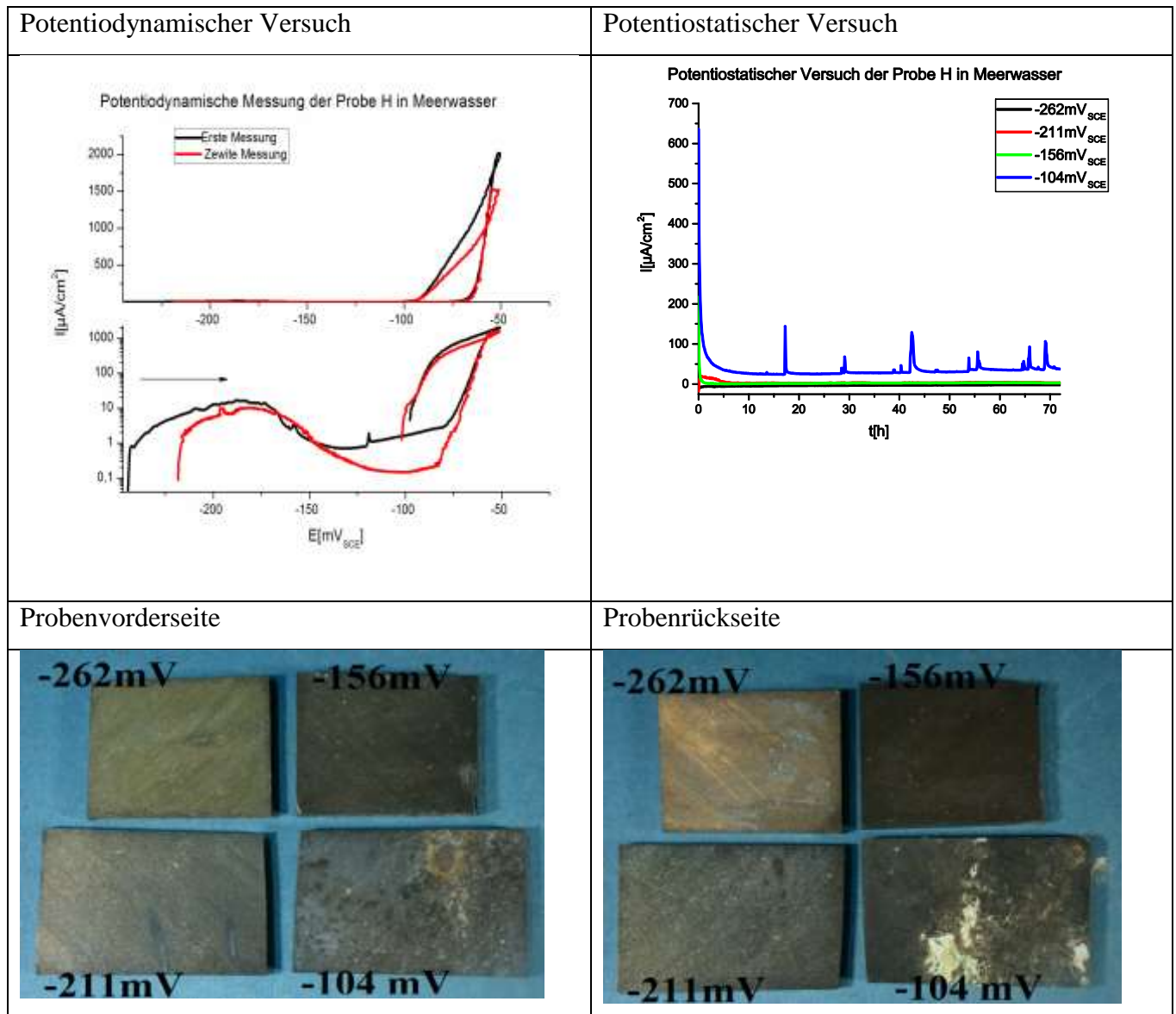


Abb. 58 Nickel Aluminium Bronze Probe H (bei 950°C für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei 500°C geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

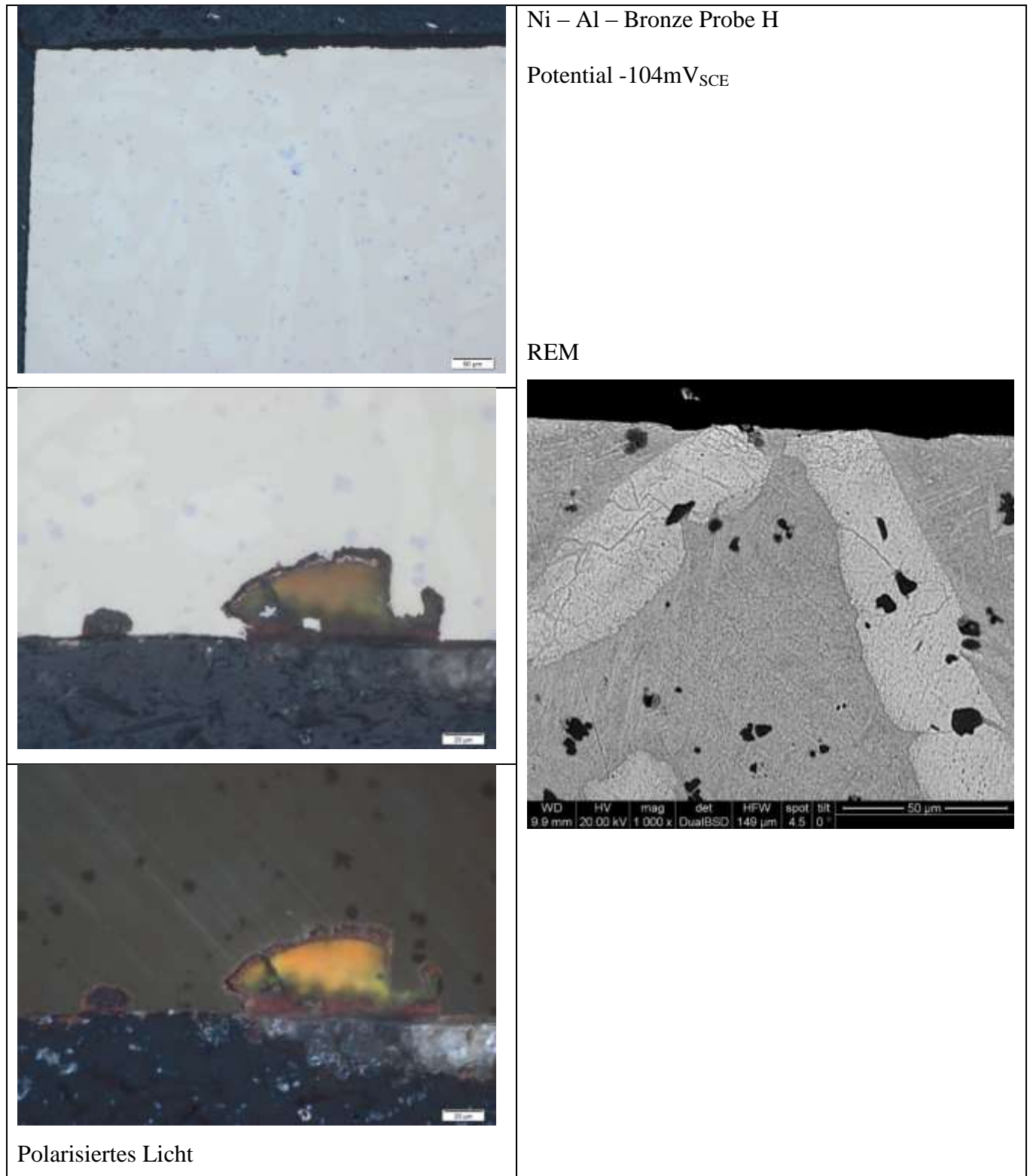


Abb. 59 Nickel Aluminium Bronze Probe H (bei  $950^{\circ}\text{C}$  für 1h geätzt; in Wasser abgeschreckt, dann für einen Tag bei  $500^{\circ}\text{C}$  geätzt und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

## 4.2. Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB)

Da die Proben der Mangan – Aluminium – Bronze bereits in zugeschnittenen Plättchen vorlagen, war kein zusätzliches Probenmaterial vorhanden um die Analyse des Gefüges an separaten Proben durchzuführen. Deshalb wurde das Gefüge an den bereits potentiostatisch getesteten Proben untersucht. Die Probenbezeichnung und die zugehörigen Wärmebehandlungen sind in Tabelle 6 (S28) zusammengefasst.

### 4.2.1. Metallographische Untersuchungen der MAB des Bulks

#### ➤ Probe A2AR

In Abb. 60 sind die Lichtbildaufnahmen der Probe A2AR dargestellt. Das Gefüge besteht aus eher runden Körnern. Durch die Ätzung mit Eisen(III) Chlorid wird auch hier sehr gut die  $\beta$  – Phase sichtbar gemacht. Es ist der hellgraue Bereich. Die hellen Bereiche bestehen aus  $\alpha$  – Phase und die schwarzen Bereiche bestehen aus  $\kappa$  – Phase. Sehr gut erkennt man die an der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid, die die  $\kappa$  – Phase grau einfärbt und die  $\alpha$  – Phase gelblich einfärbt. Die etwas dunkelgrauerer Bereiche zwischen den Körnern ist die  $\beta$  – Phase.

Mit der chemischen Analyse mittels REM hat sich ergeben, dass sich in diese Probe jene  $\kappa$  – Phase gebildet hat, die in Tabelle 4 (S17) als „large dendrite particles“ bezeichnet wird

#### ➤ Probe A2T1

Die Probe A2T1. wird in Abb. 61 gezeigt. Man erkennt anhand der Ätzung mit Kupferammoniumchlorid, dass sich grobe Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase gebildet haben. Durch die chemische Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop ergab sich, dass die Zusammensetzung dieser  $\kappa$  – Phase, der der als „large dendrite particles“ in Tabelle 4 (S17) bezeichneten gleicht. Durch die Ätzung mit Eisen(III)chlorid erkennt man, dass sich viel  $\beta$  – Phase gebildet hat.

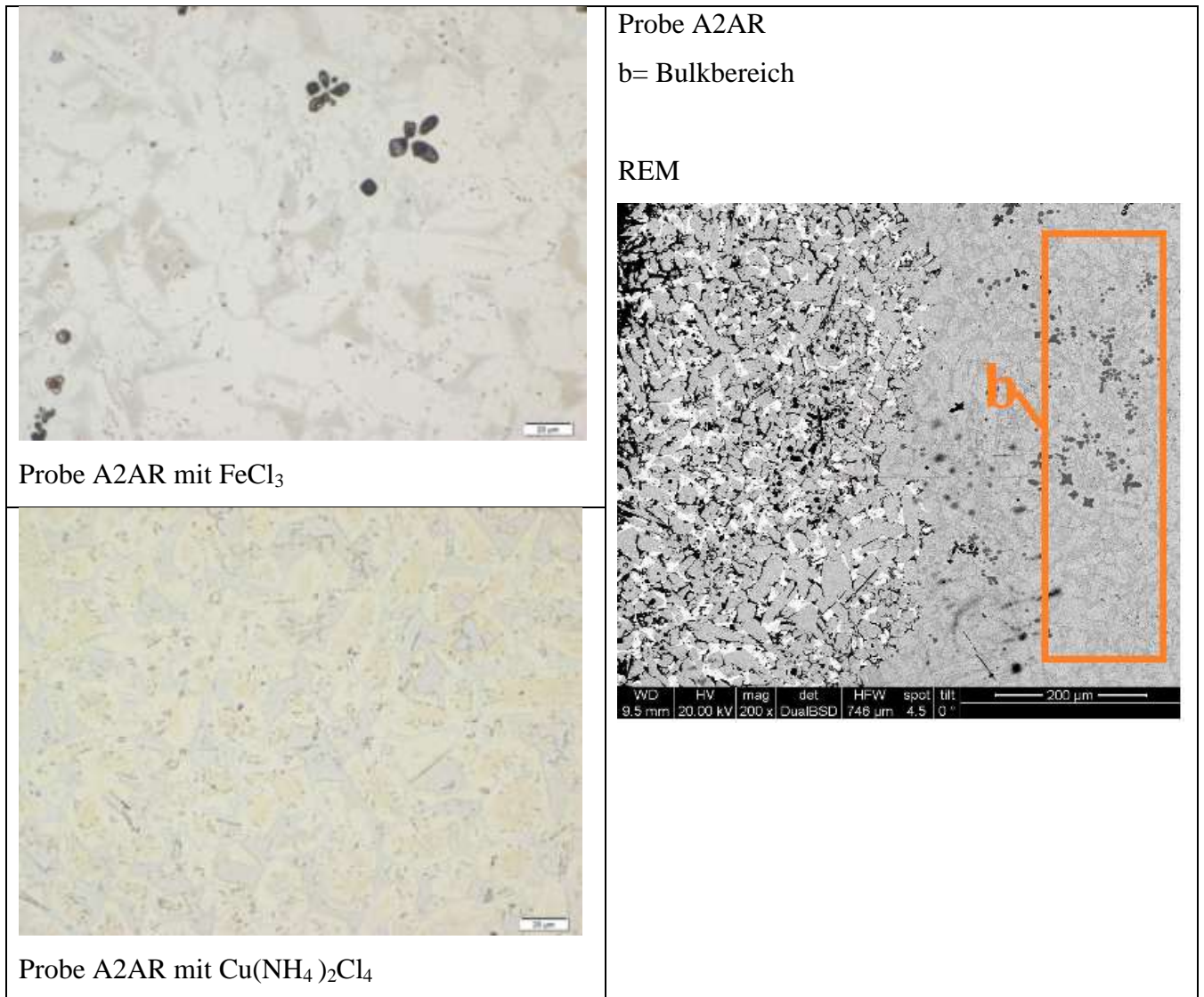


Abb. 60 Probe A2AR (Originalzustand)

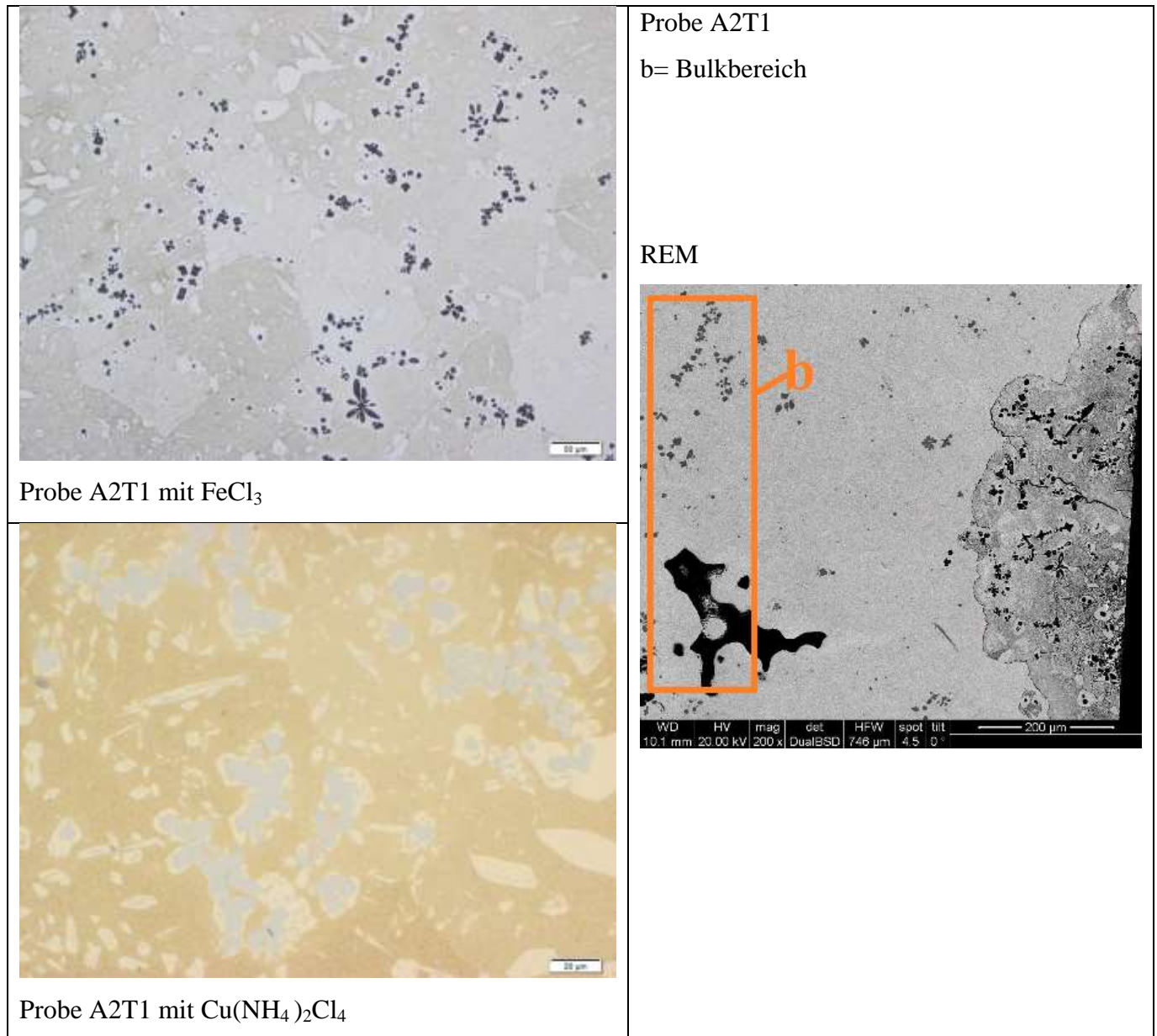


Abb. 61 Probe A2T1 (bei 850°C geblüht und in Wasser abgeschreckt)

➤ Probe A2T2

In Abb. 62 sind die Ergebnisse der Gefüge Untersuchung der Probe A2T2 zusammengefasst. Durch die Ätzung mit Kupferammoniumchlorid hat sich die  $\alpha$  – Phase gelblich verfärbt und die  $\kappa$  – Phase hat sich hellgrau gefärbt. Bei der Eisendreichloridätzung hat sich die  $\beta$  – Phase grau gefärbt. Die hellgrauen Bereiche sind  $\alpha$  – Phase und die  $\kappa$  – Phase hat sich schwarzgefärbt.

Durch die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop ergab sich, dass die gefundene  $\kappa$  – Phase in der Zusammensetzung jener aus Tabelle 4 (S17) entspricht, die als „globular Precipitates“ bezeichnet wird.

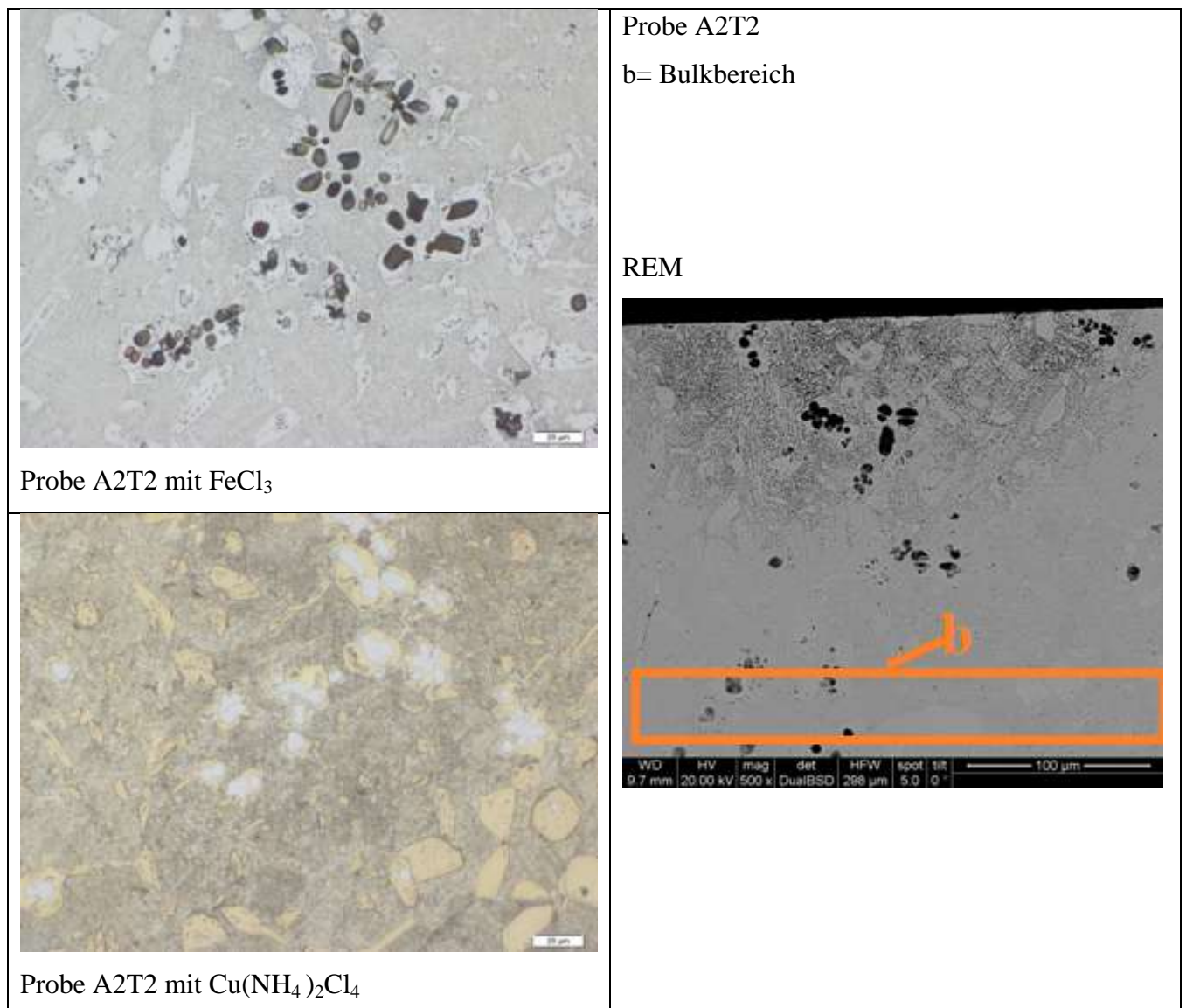


Abb. 62 Probe A2T2 (bei 600°C gegläht und im Ofen abgekühlt)



#### 4.2.2. Härtemessung der Mn–Al–Bronze

Die Härte wurde nach Vickers gemessen. Für 20s wurde mit einer Last von 5 kp (49,0332N) auf die Probe eingedrückt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 Ergebnisse der Härtemessung der Mangan – Aluminium - Bronzen

Probenbezeichnung	HV5	Mittelwert	Standardabweichung
A2T2 FW			
	205		
	210	208,333	2,886
	210		
A2T1 FW			
	246		
	248	249,666	4,725
	255		
A2AR FW			
	180		
	187	183,333	3,511
	183		

#### 4.2.3. Untersuchungen der Mangan – Aluminium – Bronzen in Süßwasser

##### ➤ Probe A2AR

In der Abb. 63 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen zusammengefasst. Die beiden Kurven der einzelnen Messungen sind sich nicht sehr ähnlich. Bei der ersten Messung steigt der Strom bis zu einem Potential von  $-80\text{mV}_{\text{SCE}}$  an. Ein Transpassivbereich wird erreicht. Ab  $200\text{mV}_{\text{SCE}}$  steigt der Strom wieder an und die Probe wechselte in den Aktivbereich. Die Kurve ist außerdem noch gezackt und dies deutet darauf hin, dass es auch zur Lochkorrosion kam. Bei der zweiten Messung stieg der Strom bis zu einem Potential von  $100\text{mV}_{\text{SCE}}$  an und bleibt dann in einem Transpassivbereich.

Die Ergebnisse der potentiostatischen Messung sind in Abb. 63 zusammengefasst.

Bei allen Proben fällt zu Beginn der Messung der Strom ab bis auf jene, die bei einem Potential von  $368\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde. Bei dieser Probe steigt der Strom bis zu einem bestimmten Niveau an und nimmt während der Messung nur gering zu. Die Zunahme des Stroms bei dieser Probe hört auch nicht gegen Ende der Messung auf.

Im Gegensatz dazu sank der Strom der Probe, die bei einem Potential von  $52\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, fast auf null ab. Es kommt bei dieser Probe nur im geringen Ausmaß zur Korrosion. Die Form der Kurve deutet auf einen flächigen Angriff hin. Allerdings sind kleinere Stromspitzen erkennbar, die auf Lochkorrosion hindeuten. Bei den Proben die auf einen Potential von  $263$  und  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden, sinkt der Strom auch zu Beginn an und steigt dann wieder an. Der Strom bleibt aber dann bei beiden Proben konstant. Auch hier deutet alles auf einen flächigen Angriff hin. Jedoch gibt es auch hier breitere Peaks, die wiederum auf einen geringen Lochangriff hindeuten.

Betrachtet man sich nun die fotografierten Proben nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb. 63, so erkennt man, dass alle Proben sehr heftig angegriffen wurden. Man erkennt bei allen einen flächigen Angriff als auch Lochfraß.

Anhand der Mikroskop - Aufnahmen in Abb. 64 erkennt man, dass an einigen Stellen der Angriff ins Material hineinging. Wo vorher sich die  $\beta$  - Phase befand fand man nur noch Kupfer. Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen schwarze Flecken die der Form nach der  $\kappa$  - Phase entsprechen. Offensichtlich wurde hier die  $\kappa$  - Phase korrosiv angegriffen. Anhand der chemischen Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop konnten auch Bereiche gefunden werden, die nur noch aus Kupfer bestanden.

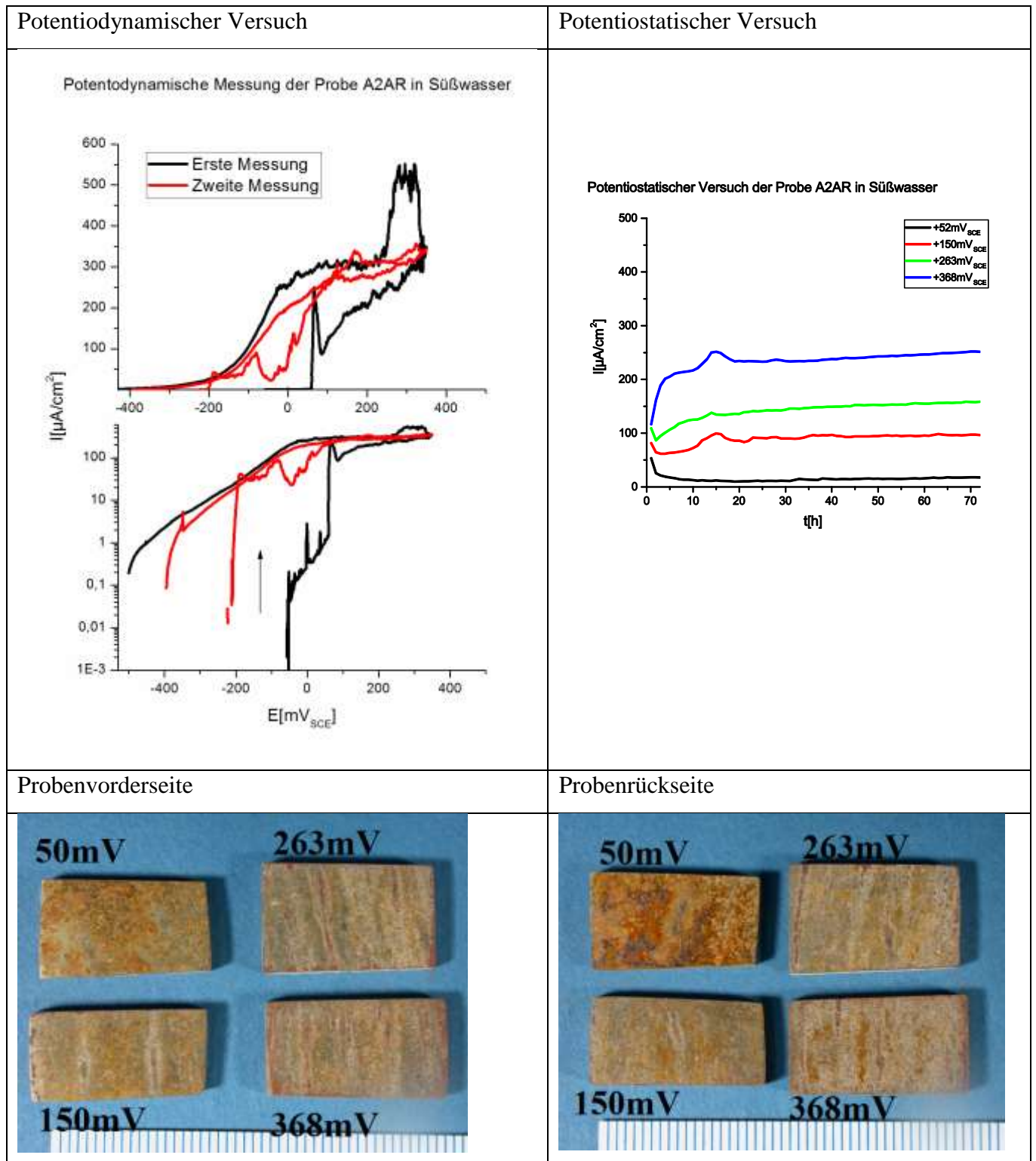


Abb. 63 Probe A2AR (Originalzustand) in Süßwasser

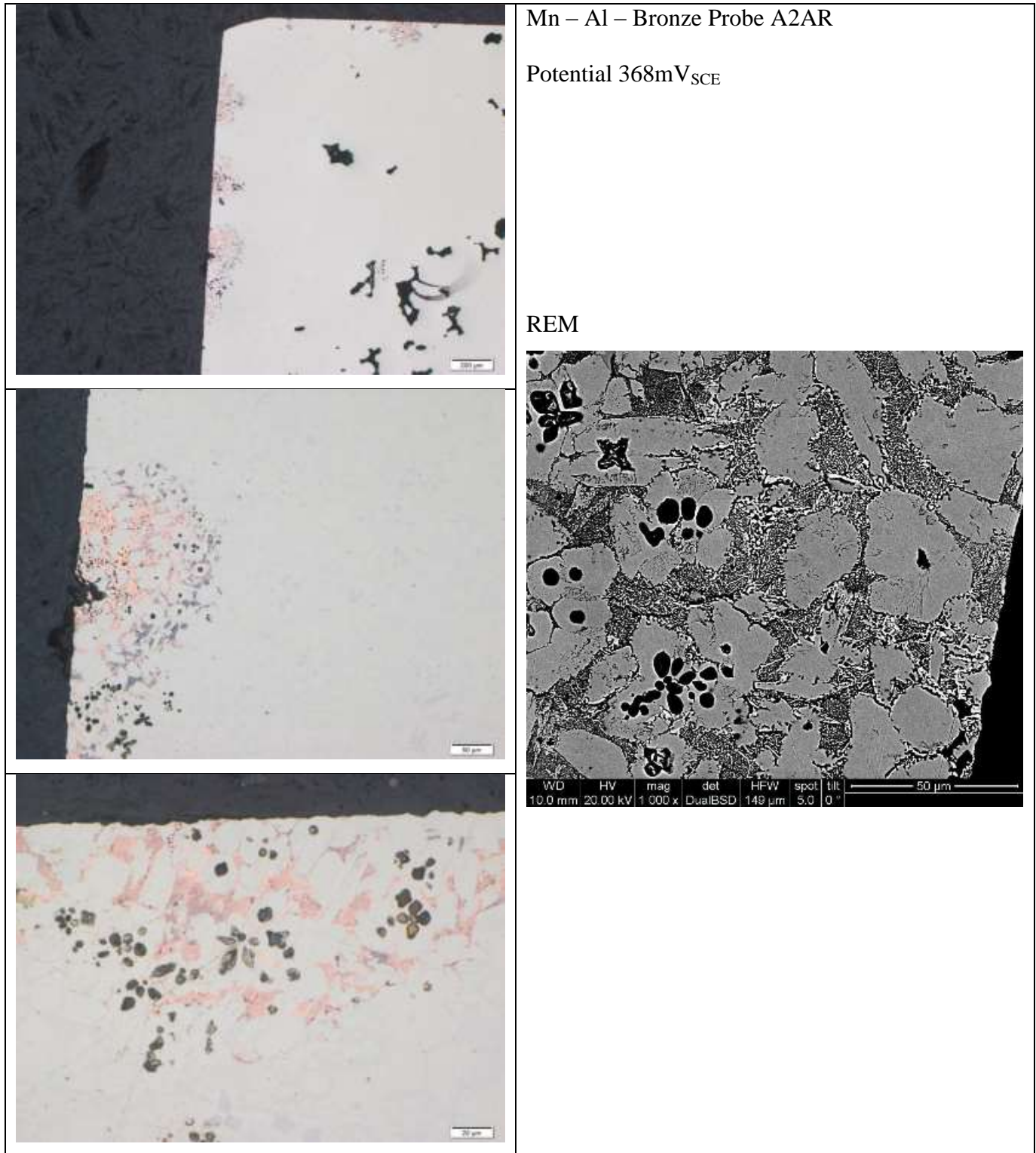


Abb. 64 Probe A2AR (Originalzustand) in Süßwasser

### ➤ Probe A2T1

Aus Abb.65 erkennt man, dass sich die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe A2T1 sich sehr stark voneinander unterscheiden. In der ersten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $100\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Daraufhin steigt der Strom kurzfristig stark an und fällt dann wieder ab und die Probe verhält sich transpassiv. Bei der zweiten Messung steigt der Strom an bis zu einem Potential von  $400\text{mV}_{\text{SCE}}$ . Dann steigt der Strom sehr stark an. Die Probe befindet sich im Aktivbereich. Auch weisen die Kurven Stromspitzen auf, die auf Lochkorrosion hindeuten.

In Abb.65 sind die Ergebnisse des potentiostatischen Versuches dargestellt. Bei allen vier Potentialen steigt der Strom von Beginn an und tut dies auch bis zum Ende der Messung. Am geringsten steigt der Strom bei einem Potential von  $52\text{mV}_{\text{SCE}}$  an. Jedoch weist diese Kurven einige Stromspitzen auf, die auf Lochkorrosion hindeuten. Dies trifft auch auf die Probe zu, die bei einem Potential von  $150\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde. Am stärksten steigt der Strom bei der Probe an, die auf einem Potential von  $368\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde.

Anhand der Photographien der Proben nach dem potentiostatischen Versuch, die in Abb.65 abgebildet sind, erkennt man, dass es bei allen Proben sowohl zu einem flächigen Angriff als auch es zu Lochfraß kam.

Anhand der Bilder, die mit dem Mikroskop erstellt wurden, die in Abb. 66 abgebildet sind, ist ersichtlich, dass es zu einem flächigen Angriff kam, doch an einigen Stellen haben sich Mulden gebildet. An diesen Stellen ging der korrosive Angriff tief ins Material hinein. An vielen Stellen findet man nur noch Grübchen. An der Stelle wo man die Grübchen findet war vorm korrosiven Angriff  $\kappa$  – Phase. Sie hat sich vollständig aufgelöst. Durch die Polarisationsmikroskopie erkennt man, dass sich in geringem Ausmaß Kupf(I)oxid gebildet hat. Auch kam es zu einem selektiven Angriff. Mit Hilfe der Analyse mittels Rasterelektronenmikroskops war zu erkennen, dass wo sich die  $\beta$  – Phase befand nur noch Kupfer befand.

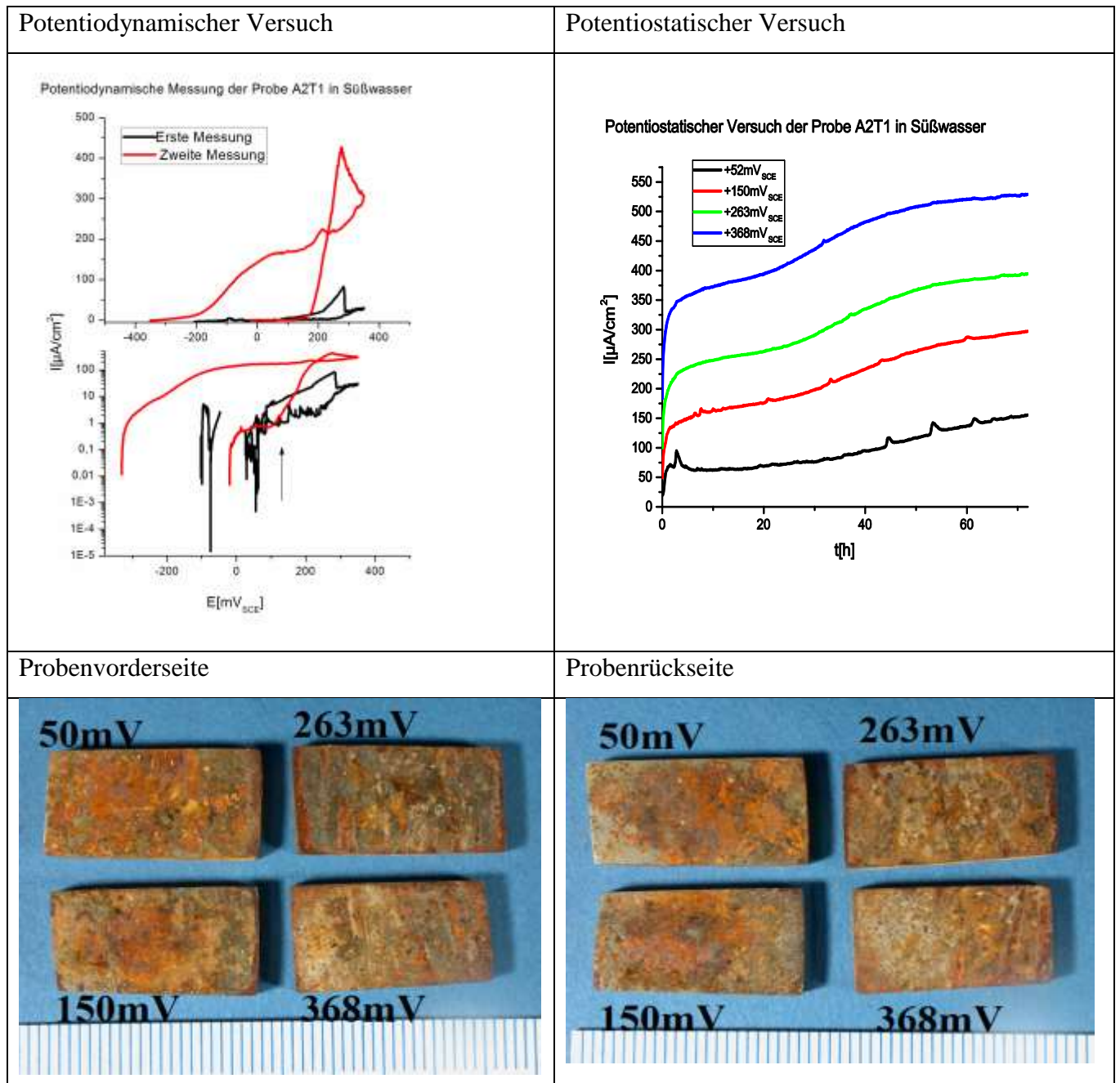


Abb. 65 Probe A2T1 (geglüht bei 850°C und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

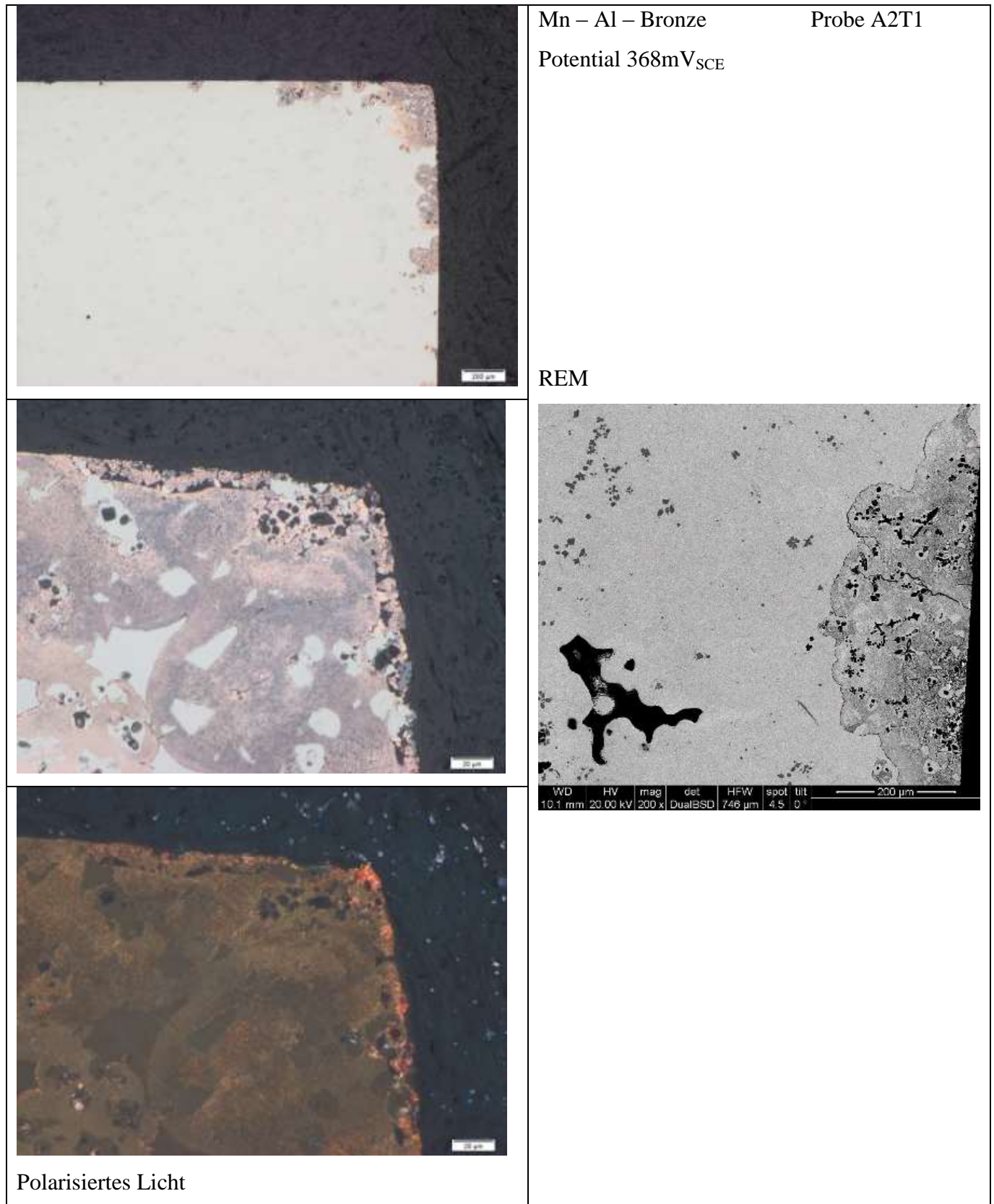


Abb. 66 Probe A2T1 (geglüht bei 850°C und in Wasser abgeschreckt) in Süßwasser

### ➤ Probe A2T2

Die beiden potentiodynamischen Messungen sind in Abb. 67 abgebildet. Die Ergebnisse der beiden Messungen sind sich sehr ähnlich. Dennoch sind sie im Potential verschoben. Dies ist sehr gut in der logarithmischen Darstellung der Ergebnisse erkennbar. Bei der ersten Messung verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $200\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Bei der zweiten Messung verhält sich die Probe nur noch bis zu einem Potential von  $100\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Danach steigt der Strom bei beiden Messungen kurzfristig stark an und fällt dann wieder ab. Weiters weist die Kurve kleinere Stromspitzen auf. Diese Spitzen entstehen, wenn es zu Lochkorrosion kommt.

Die Ergebnisse des potentiostatischen Versuches sind in Abb. 67 abgebildet.

Zu Beginn der Messung nimmt der Strom bei allen 4 Proben ab und steigt dann wieder an. Dies deutet darauf hin, dass sich kurzfristig eine Passivschicht gebildet hat. Dann steigt der Strom an. Gegen Ende der Messung pendelt sich der Strom auf ein Niveau ein. Es kommt zu einem gleichmäßigen flächigen Angriff. Nur bei der Probe, die bei einem Potential von  $52\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, ist dies nicht der Fall. Weiters kann man in den Kurven der Proben, größere und kleinere Stromspitzen erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es zur Lochkorrosion kam.

Die Photographien der Probe A2T2 nach dem potentiostatischen Versuch befinden sich in Abb. 67. Man erkennt, dass es bei allen Proben zu einem flächigen Angriff kam und dass es auch zu Lochfraß kam.

Anhand der Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop, die in Abb. 68 abgebildet sind, ist zu erkennen, dass es zu einem flächigen Angriff kam. Allerdings ging dieser tief in die Probe. Es ist erkennbar, dass der Angriff selektiv nur eine Phase angegriffen hat. Die chemische Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop hat gezeigt, dass die  $\alpha$  – Phase stark angegriffen wurde. Auch hier gab es Bereiche die fast nur noch aus Kupfer bestanden.



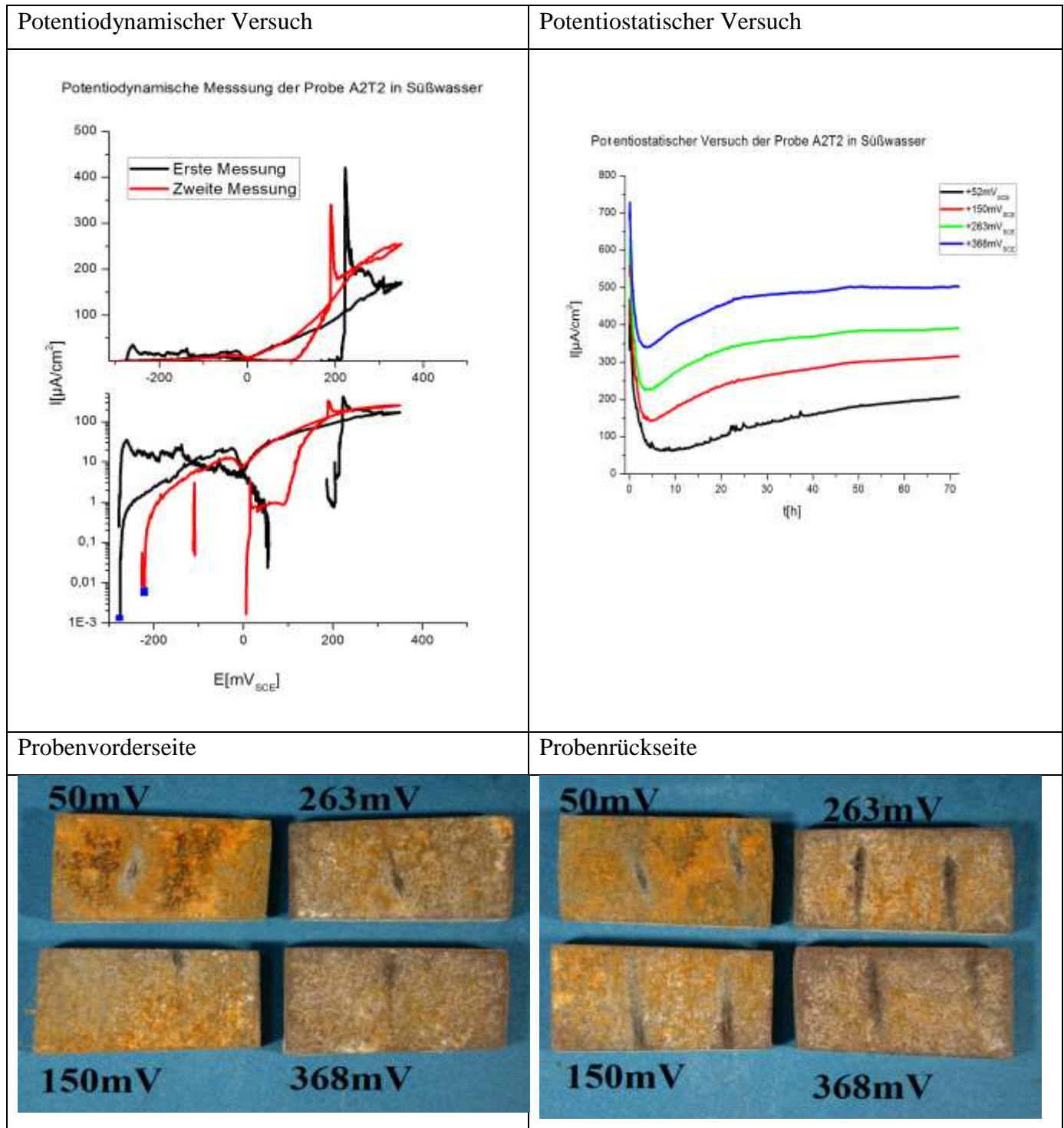


Abb. 67 Probe A2T2 (geglüht bei 600°C im Ofen abgekühlt) in Süßwasser

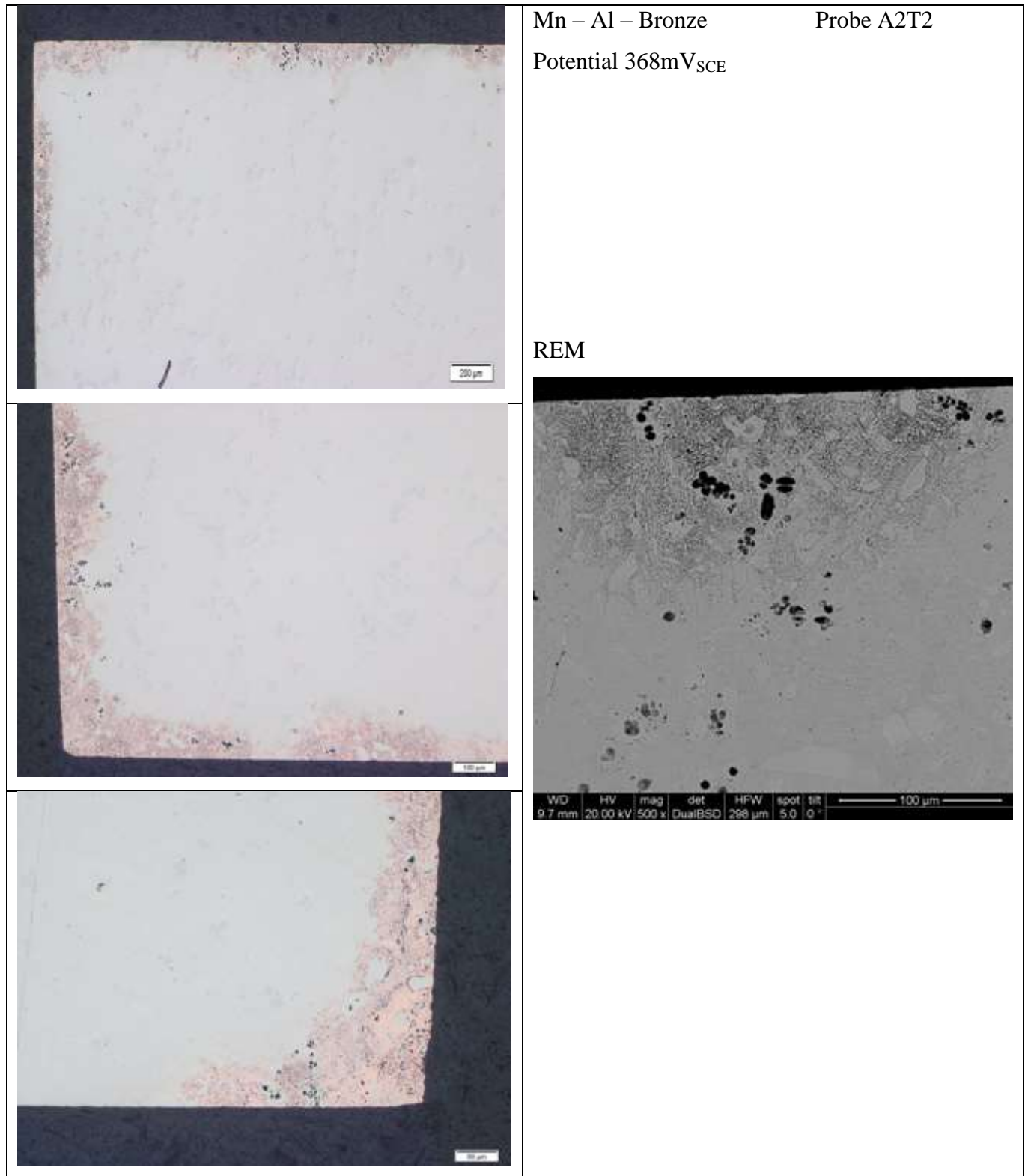


Abb. 68 Probe A2T2 (geglüht bei 600°C im Ofen abgekühlt) in Süßwasser

#### 4.2.4. Untersuchungen der MAB in Meerwasser

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der potentiostatischen und potentiodynamischen Versuche der Mangan – Aluminium – Bronze in Meerwasser zusammengefasst. Es werden in diesem Zusammenhang auch die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen präsentiert. Metallographisch untersucht wurde jene Probe, die beim höchsten Potential gehalten wurde.

##### ➤ Probe A2AR

Die Ergebnisse der beiden potentiodynamischen Messungen sind in Abb. 69 dargestellt. Die Kurven der beiden Messungen sind sich sehr ähnlich. In beiden Messungen verhält sich die Probe bis zu einem Potential von  $-150\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Danach steigt der Strom stark an und fällt dann ab. Dies deutet auf Lochkorrosion hin.

In Abb. 69 sind die Ergebnisse der potentiostatischen Messung dargestellt.

Zu Beginn der Messung sinkt der Strom bei allen 4 Proben. Bei den Proben, die bei einem Potential von  $-262$  und  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden sinkt er sogar auf null. Bei der Probe, die bei einem Potential von  $-156\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde sinkt der Strom nicht auf null, sondern steigt langsam an. Gegen Ende der Messung erkennt man eine Stromspitze in der Kurve. Bei der Probe, die auf einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, sinkt der Strom ebenfalls nicht auf null, sondern steigt nach kurzer Zeit an. Dann fällt der Strom leicht ab. Gegen Ende der Messung tritt auch hier eine deutliche Stromspitze auf. Auffällig ist, dass sowohl bei der Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  als auch bei der Probe die bei einem Potential von  $-156\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, synchron zur selben Zeit diese Spitze auftritt. Darauf sinkt der Strom wieder ab.

In Abb. 69 sind die Photographien der Probe A2AR nach dem potentiostatischen Versuch abgebildet. Anhand der Photographien erkennt man, dass es zu einem flächigen Angriff kam.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 70 abgebildet. Es wurde selektiv nur eine Phase angegriffen. An den Stellen, wo sich vor dem korrosiven Angriff die  $\beta$  – Phase befand, konnte nur noch Kupfer gefunden werden. Aus der chemischen Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop ergab sich, dass die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen wurde. Die  $\alpha$  – Phase und die  $\kappa$  – Phase sind nicht vom korrosiven Angriff betroffen.

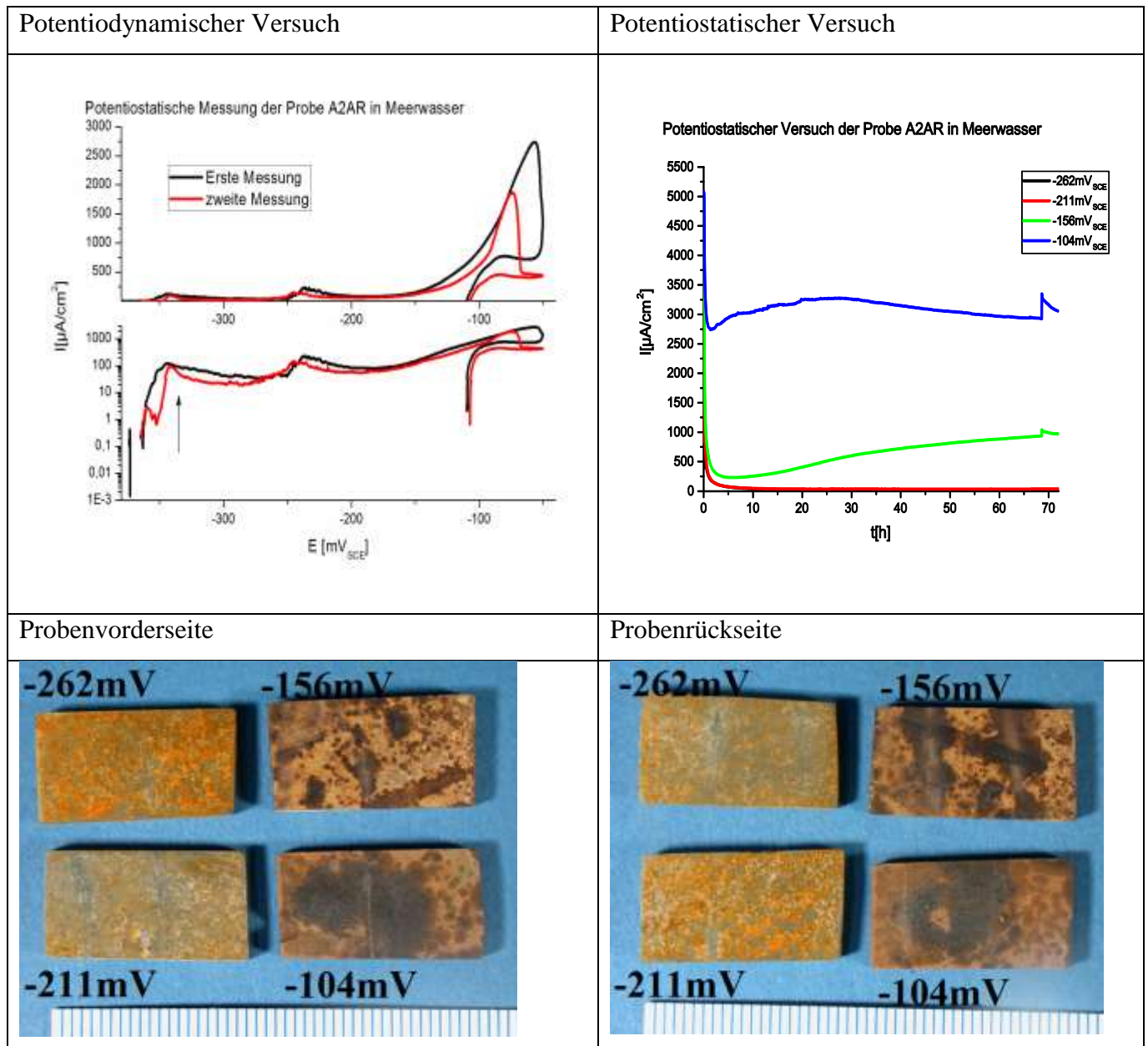


Abb. 69 Probe A2AR (Originalzustand) in Meerwasser

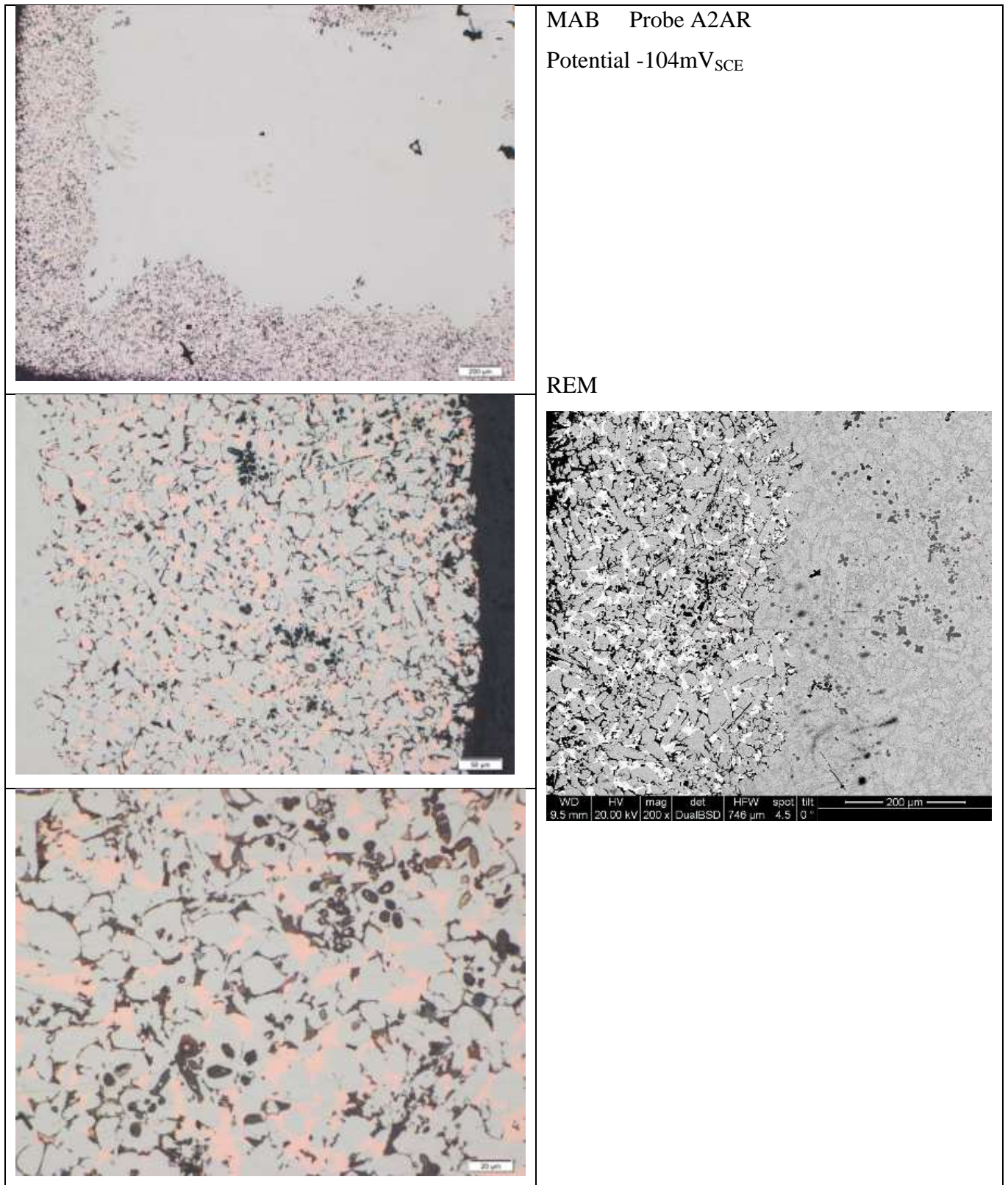


Abb. 70 Probe A2AR (Originalzustand) in Meerwasser

### ➤ Probe A2T1

Anhand der Abb. 71 ist ersichtlich, dass die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe A2T1 sehr ähnlich sind. Die Probe verhält sich bis zu einem Potential von  $-250\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Bei der ersten Messung stieg dann der Strom stark an bis zu einem Potential von  $-150\text{mV}_{\text{SCE}}$ , sinkt dann wieder etwas ab und steigt dann gleich wieder an. Diese Stromspitze deutet auf Lochkorrosion hin. Bei der zweiten Messung verhält sich die Probe ebenfalls bis zu einem Potential von  $-250\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv, dann steigt der Strom stetig an und die Probe kommt in den Aktivbereich.

Die Abb. 71 zeigt die Ergebnisse der potentiostatischen Messung. Die Kurven der 4 Messungen ähneln sich stark. Zu Beginn der Messung steigt der Strom stark an und fällt dann ab. Bei der Probe, die bei einem Potential von  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde steigt der Strom nach dem Abfall nur leicht an. Hingegen steigt der Strom, nach dem Abfall bei der Probe, die bei einem Potential von  $-211\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, stärker an. Bei der Probe, die bei einem Potential von  $-156\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, steigt der Strom nach dem Abfall stark an und sinkt im Verlauf der Messung langsam wieder. Bei der Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde bleibt der Strom nach dem Abfall konstant auf einem Niveau. Es kam bei allen Proben zu einem starken korrosiven Angriff der Proben. Auch sind in Abb.71 die Photographien der Probe A2T1 nach dem potentiostatischen Versuch zu finden. Bis auf die Probe, die bei einem Potential von  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, sind alle sehr stark von Dealloying betroffen. Es ist von außen nur noch Kupfer zu erkennen. Bei der Probe die bei einem Potential von  $-262\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, erkennt man, dass es sowohl zu einem flächigen Angriff kam als auch zu Lochfraß. Alle Proben waren so stark korrodiert, dass sich für die Untersuchung im Lichtmikroskop nur noch die Probe, die beim niedrigsten Potential gehalten wurde, eignete.

Die lichtmikroskopischen Bilder der Probe, die beim niedrigsten Potential gehalten wurde, sind in Abb. 72 zusammengefasst. Man erkennt, dass es zu einem selektiven Angriff einer Phase und zum Dealloying kam. Mittels der chemischen Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop hat man herausgefunden, dass die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen wurde. Die  $\kappa$  – Phase wurde überhaupt nicht korrosiv angegriffen.

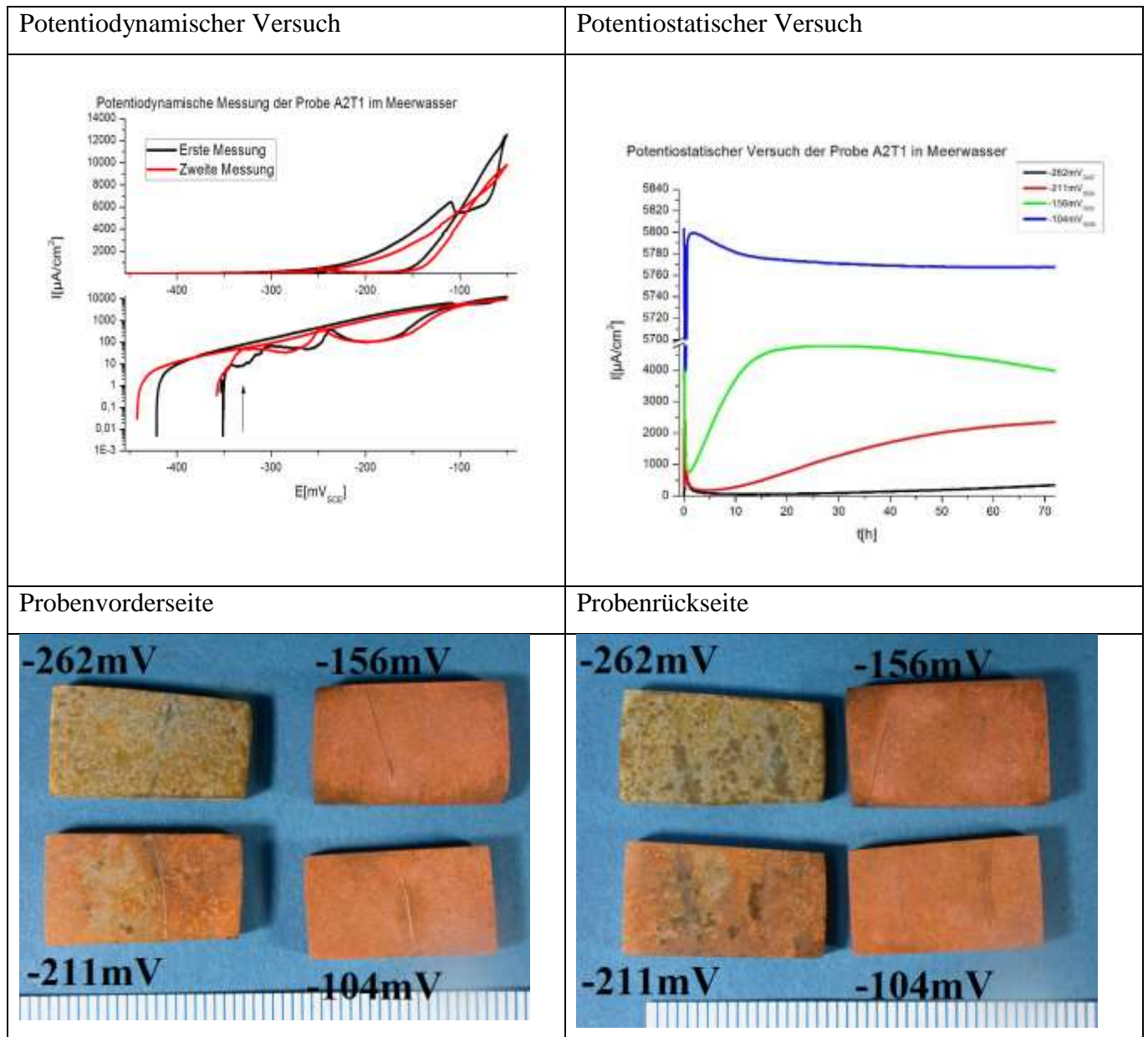


Abb. 71 Probe A2T1 (geglüht bei 850°C und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser

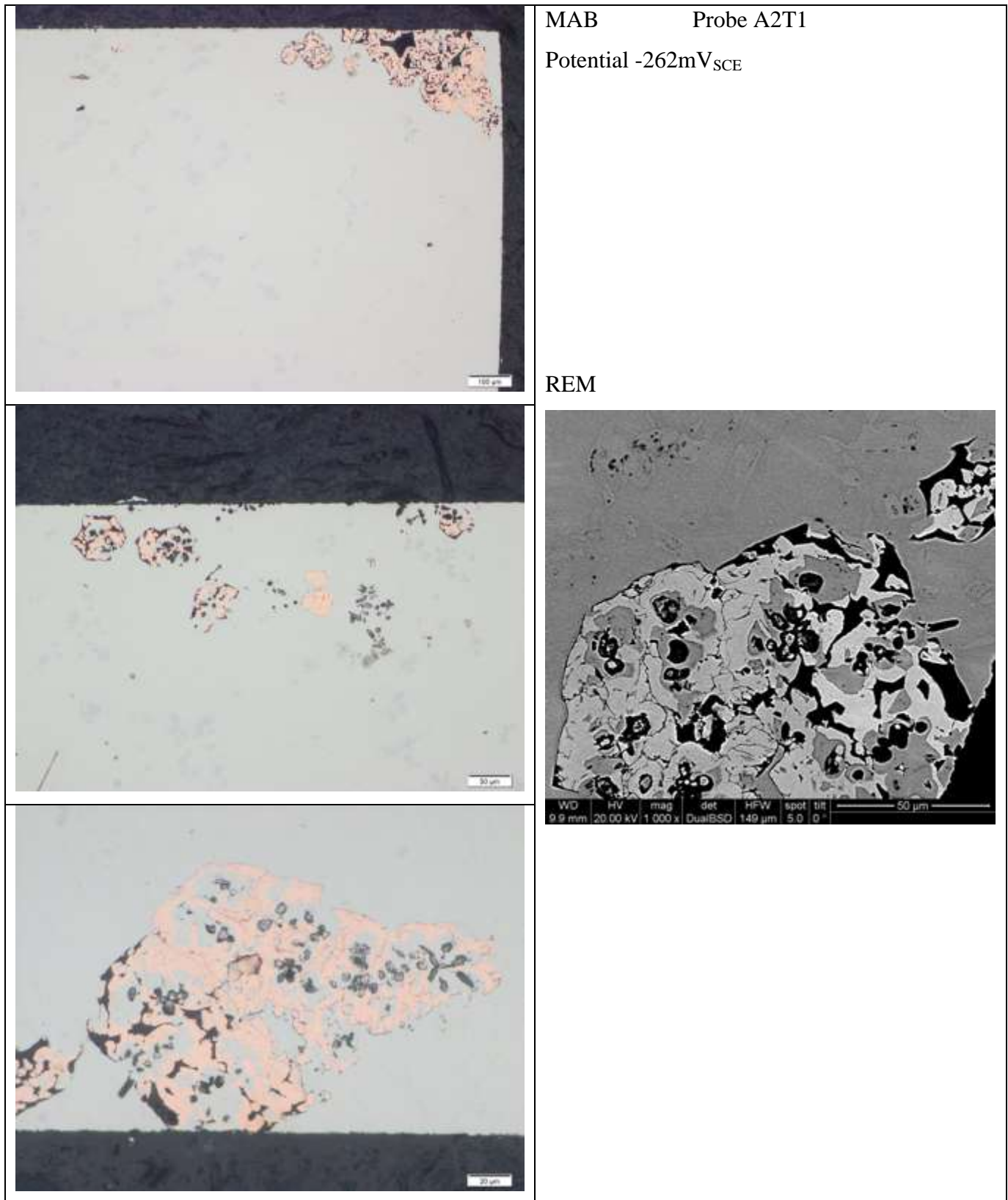


Abb. 72 Probe A2T1 (geglüht bei  $850^{\circ}\text{C}$  und in Wasser abgeschreckt) in Meerwasser



### ➤ Probe A2T2

In Abb. 73 sieht man, dass sich die beiden potentiodynamischen Messungen der Probe A2T2 sehr gut übereinstimmen. Dies erkennt man auch in der logarithmischen Darstellung.

Die Probe verhält sich bis zu einem Potential von  $-400\text{mV}_{\text{SCE}}$  passiv. Dann steigt der Strom etwas an. Die Probe bleibt bis zu einem Potential von  $-150\text{mV}_{\text{SCE}}$  transpassiv und wechselt dann in den Aktivbereich.

Die Abb. 73 zeigt den potentiostatischen Versuch. Zu Beginn der Messung fällt der Strom bei allen Proben stark ab. Nur bei der Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurde, sinkt der Strom nicht so stark ab. Er bleibt auf einem höheren Niveau als bei den anderen Proben und zeigt gegen Ende der Messung eine Tendenz zum weiteren Anstieg an. Es kam bei allen Proben, wenn auch in unterschiedlicher Intensität zu einem flächigen Angriff. Dennoch sind die Kurven gezackt und dies deutet auf Lochkorrosion hin.

Die Photographien der Proben nach dem potentiostatischen Versuch sind in Abb. 73 abgebildet. Man erkennt, dass es bei allen Proben zu einem flächigen Angriff kam, als auch, dass es zu Lochfraß kam. Die Korrosionsprodukte sind orangefarben. Nur bei der Probe, die bei einem Potential von  $-104\text{mV}_{\text{SCE}}$  gehalten wurden, sind braunfarben.

Die Aufnahmen, die mit dem Mikroskop gemacht wurden sind in Abb. 74 dargestellt. Der korrosive Angriff war ein recht gleichmäßiger flächiger Angriff. Jedoch war dieser selektiv, da helle Körner in den dunklen Korrosionsprodukten vorliegen. Auch sind in der Schicht mit den Korrosionsprodukten kupferfarbene Stellen. Dies deutet auf Dealloying in geringem Ausmaß hin.

Die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop hat ergeben, dass die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen wurde.

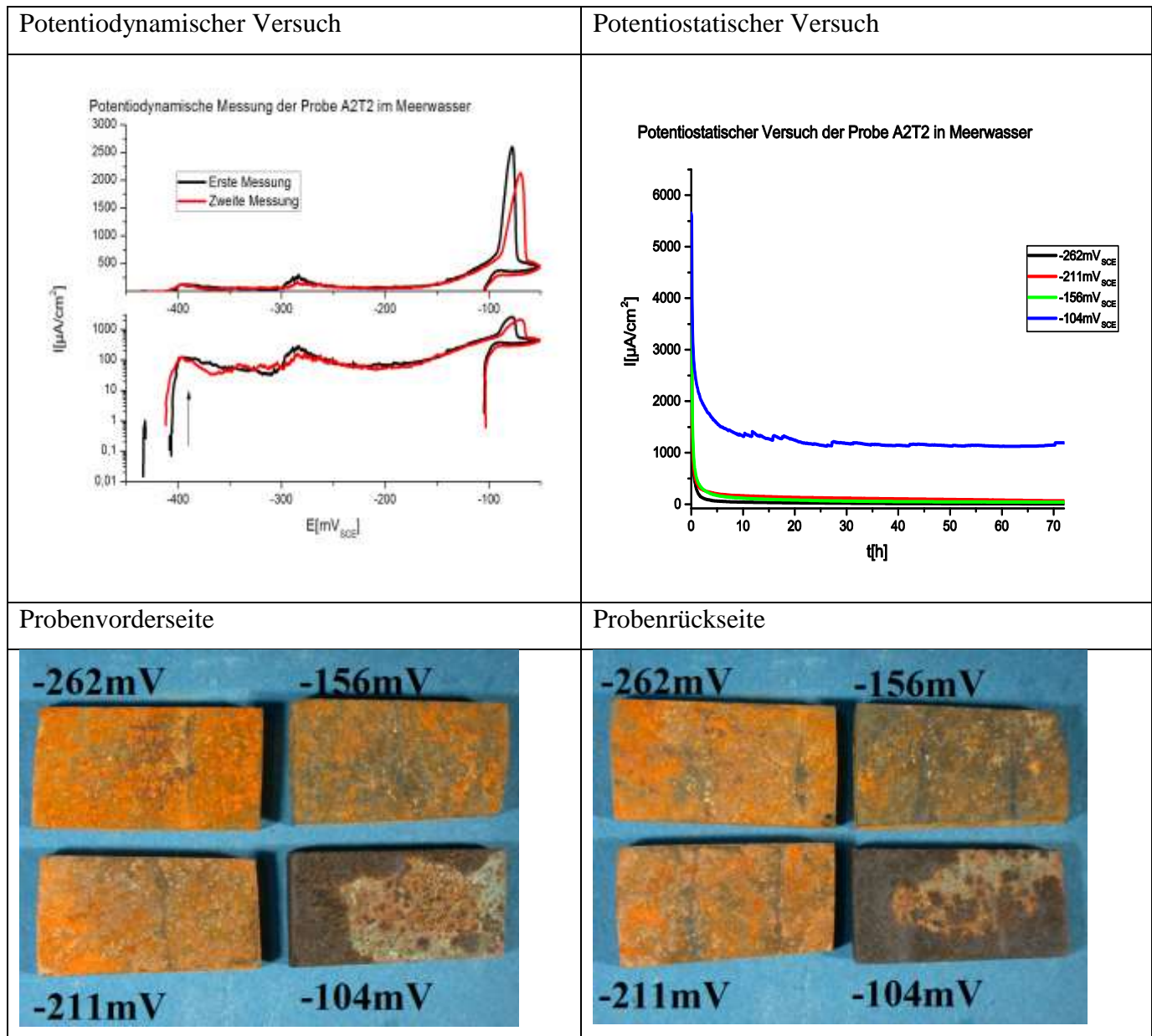


Abb. 73 Probe A2T2 (geglüht bei 600°C im Ofen abgekühlt) in Meerwasser

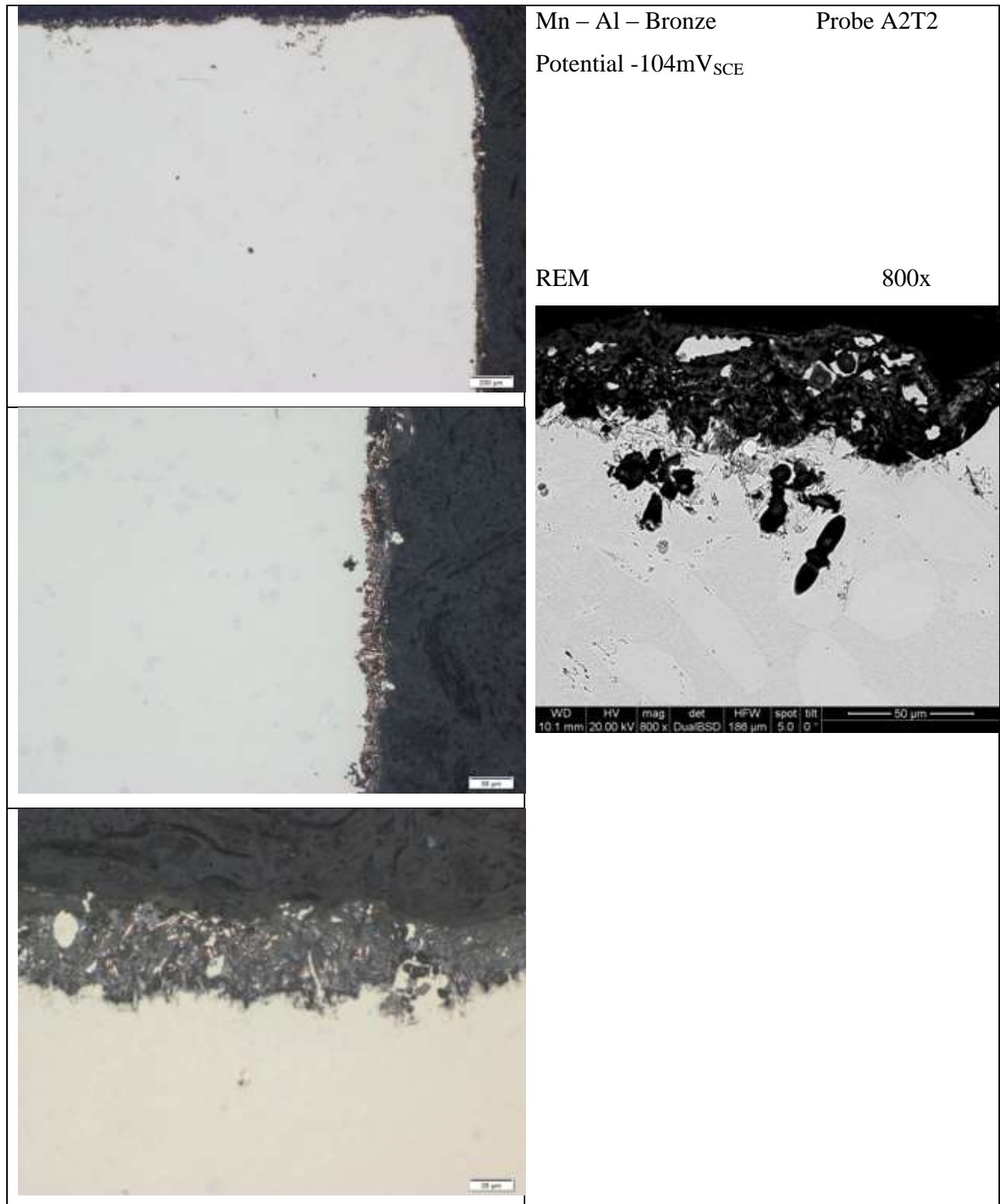


Abb. 74 Probe A2T2 (geglüht bei  $600^{\circ}\text{C}$  im Ofen abgekühlt) in Meerwasser

## 5. DISKUSSION

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Analysen der einzelnen Proben miteinander verglichen, um zu erkennen ob die einzelnen Wärmebehandlungen einen positiven oder negativen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Bronzen haben.

Weiterst wird das Korrosionsverhalten der Bronzen in den unterschiedlichen Medien verglichen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Wärmebehandlungen noch mal in Tabellen zusammengefasst.

### 5.1. Veränderung der NAB durch die Wärmebehandlung

Die Veränderungen des Gefüges ist immer auf die nicht wärmebehandelte Probe bezogen. Die Probenbezeichnungen und die einzelnen Wärmebehandlungen sind nochmals in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Wärmebehandlungen der Nickel – Aluminium – Bronzen

Probenbezeichnung	1. Wärmebehandlung [°C]	Dauer	2. Wärmebehandlung [°C]	Dauer
A Originalzustand	-----	-----	-----	-----
B In Wasser abgeschreckt	950	1 h	-----	-----
G An Luft abgekühlt	950	1h	-----	-----
C In Wasser abgeschreckt	700	30 min	-----	-----
D In Wasser abgeschreckt	500	30 min	-----	-----
E In Wasser abgeschreckt	950	1h	700	30 min
F In Wasser abgeschreckt	950	1h	500	30min
I In Wasser abgeschreckt	950	1h	700	1 Tag
H In Wasser abgeschreckt	950	1h	500	1 Tag

### 5.1.1. Veränderung des Gefüges der NAB durch die Wärmebehandlung

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf die Abb.15-23.

Die Probe B hat im Vergleich zu Probe A keine laminare  $\kappa$  – Phase und auch ist die  $\kappa_I$  – Phase feiner verteilt. Allerdings hat sie viel mehr  $\beta$  – Phase als die Probe A. Die Probe G, die im Vergleich zu Probe B langsam abgekühlt wurde, hat wie Probe A laminare  $\kappa$  – Phase. Dies jedoch im geringeren Ausmaß und dadurch ist die laminare  $\kappa$  – Phase öfters unterbrochen. Im Vergleich zu Probe A weist die Probe G Ausscheidungen an  $\kappa_{II}$  – Phase auf.

Das Gefüge der Probe C ist jener der Probe A sehr ähnlich. Jedoch ist die Lamellenförmige  $\kappa$  – Phase viel feiner, es gibt mehr feine Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase im  $\alpha$  – Korn und es kam zu keiner Ausscheidung von  $\kappa_{IV}$  – Phase.

Im Vergleich zu Probe C gleicht das Gefüge der Probe D mehr dem der Probe A. Allerdings ist in der Probe D die  $\kappa$  – Phase feiner verteilt und das Gefüge von Probe D besitzt einen geringeren Anteil an  $\beta$  – Phase als die Probe A.

Die Proben E und F wurden wie die Probe B wärmebehandelt und anschließend nochmal kurz wärmebehandelt. Die Probe E hat im Vergleich zu Probe A keine Laminare  $\kappa$  – Phase, aber es ist mehr  $\beta$  – Phase als in Probe A vorhanden. Weiterst ist die  $\kappa$  – Phase in Probe E feiner verteilt als in Probe A. Vergleicht man nun die Probe E zu Probe B, so zeigt sich, dass die weitere Wärmebehandlung dazu führte, dass mehr  $\beta$  – Phase in  $\kappa$  – Phase und  $\alpha$  – Phase umgewandelt wurde. Außerdem sind die Körner größer und runder.

Im Vergleich zu Probe A sind die Körner des Gefüges der Probe F eher nadelig. Zusätzlich hat die Probe F einen höheren Anteil an  $\beta$  – Phase und es kam nicht zur Bildung der laminaren  $\kappa$  – Phase. Das Gefüge der Probe F ähnelt sehr dem Gefüge der Probe B. Die kurze Wärmebehandlung bei 500°C hat kaum zu einer Veränderung des Gefüges geführt.

Den größten Unterschied im Gefüge zur Probe A weist die Probe I auf. Hier kam es zu einer nadelförmigen Ausscheidung, der  $\kappa$  – Phase. Im Vergleich zu Probe A hat das Gefüge der Probe I keine laminare Ausscheidung an  $\kappa$  – Phase. Allerdings hat die Probe I nicht nur feine, sondern auch grobe nadelförmige  $\kappa$  – Phasen Ausscheidungen. Diese nadeligen Ausscheidungen der  $\kappa$  – Phase gab es nur im Gefüge der Probe I. Das heißt sowohl die Temperatur als auch die Dauer des Tempervorganges haben starken Einfluss auf das Gefüge.

Die Probe H wurde ebenfalls einen Tag lang getempert. Allerdings nur bei 500°C. Es kam zu keinen so auffälligen Gefügeveränderungen wie bei Probe I. Allerdings weist das Gefüge der Probe H im Vergleich zu Probe A keine laminaren  $\kappa$  – Phasen – Strukturen auf.

### 5.1.2. Korrosionsverhalten der NAB durch die Wärmebehandlung in Süßwasser

Um die einzelnen Messergebnisse der potentiostatischen Messungen zu vergleichen wurde der letzte Messpunkt der Potentiostatischen Messung herangezogen.

Dadurch kann man in Abb. 75 deutlich den Einfluss der einzelnen Wärmebehandlungen auf das Korrosionsverhalten erkennen. Dies wurde für alle potentiostatischen Messungen gemacht.

Auffällig ist, dass die Probe B und F ein schlechteres Korrosionsverhalten aufweisen als die Probe A, die die Bronze im Originalzustand ist. Die Proben B und F haben mehr  $\beta$  – Phase als die Probe A. Durch die vermehrte  $\beta$  – Phase sind die Proben B und F auch härter als die Probe A, wie in Tabelle 11 zu sehen ist. Die Wärmebehandlungen der Proben C und D führten zu keiner Verbesserung des Korrosionsverhaltens. Diese Proben haben gemein, dass sie nur kurz wärmebehandelt wurden und anschließend in Wasser abgeschreckt wurden. Dies ist deutlich in Abb. 76 zu erkennen, wo die Messergebnisse der Potentiostatischen Messungen der Probe A,B,C,D,F zusammengefasst sind.

Die Proben E und F wurden zweimal wärmebehandelt, wobei die Probe F ein sehr viel schlechteres Korrosionsverhalten aufweist als die Probe E. Dies liegt daran, dass sich die Probe F kaum von der Mikrostruktur der Probe B unterscheidet. Trotz guter Korrosionsbeständigkeit zeigt die Probe E Tendenzen zum Dealloying. Anhand der Proben E und F erkennt man, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Gefüge und somit auch auf das Korrosionsverhalten hat.

Die Proben H und I wurden genauso wie die Proben E und F behandelt, aber sie wurden bei der zweiten Wärmebehandlung einen Tag lang geglüht. Sie verfügen über einen größeren Korrosionswiderstand als die Probe E, wie die Abb. 77 zeigt. Zusätzlich zeigen sowohl die Probe H, als auch die Probe I keine Tendenzen zum Dealloying.

Die beste Korrosionsbeständigkeit hat die Probe G. Diese Probe wurde langsam an Luft abgekühlt, damit sich wenig  $\beta$  – Phase bildet. Anhand der eher geringen Härte erkennt man, dass dies auch gelungen ist. Allerdings weist sie, wenn auch in geringem Ausmaß Tendenzen zum Dealloying auf. Aus Abb. 78 ist zu erkennen, dass der Korrosionswiderstand der Probe G nicht sehr viel höher ist als die der Probe I. Der Vorteil der Probe I und H ist, dass sie keine Tendenzen zu Dealloying in Süßwasser zeigt. Dealloying ist in Bereichen, wo die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs sehr wichtig sind, sehr unerwünscht, da sich die Form des Werkstücks nicht verändert, aber die mechanischen Eigenschaften abnehmen. Es kann dadurch zu plötzlichen Ausfällen führen, da die Schäden von außen nicht sichtbar sind.

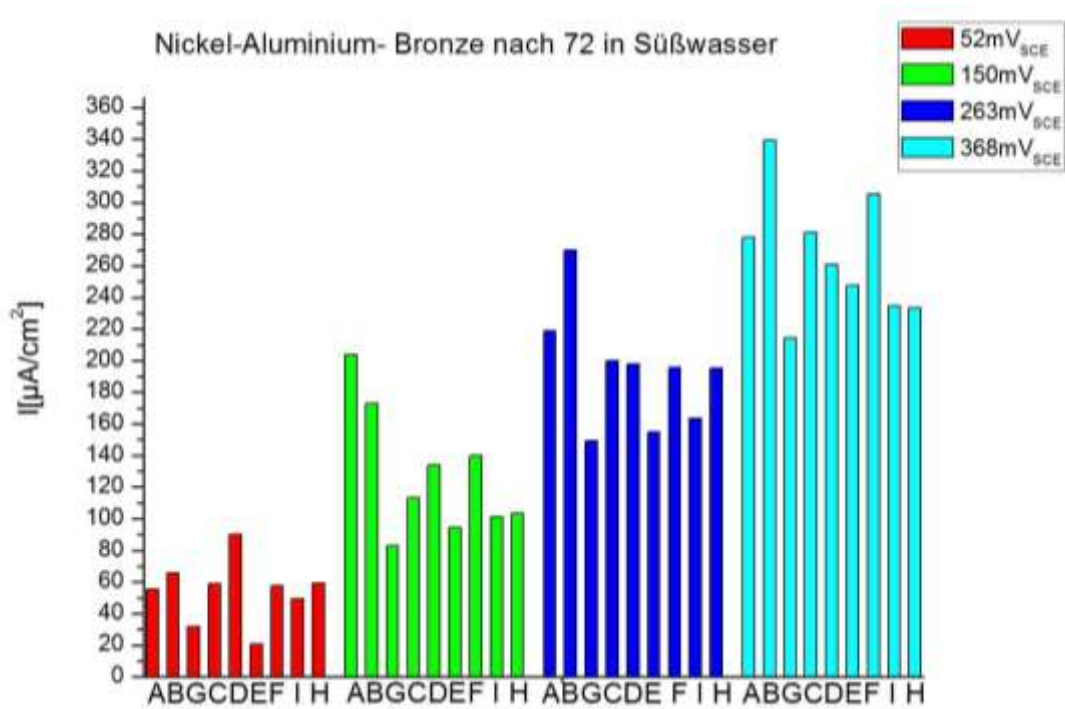


Abb. 75 Potentiostatische Messergebnisse der NAB nach 72 Stunden im Süßwasser

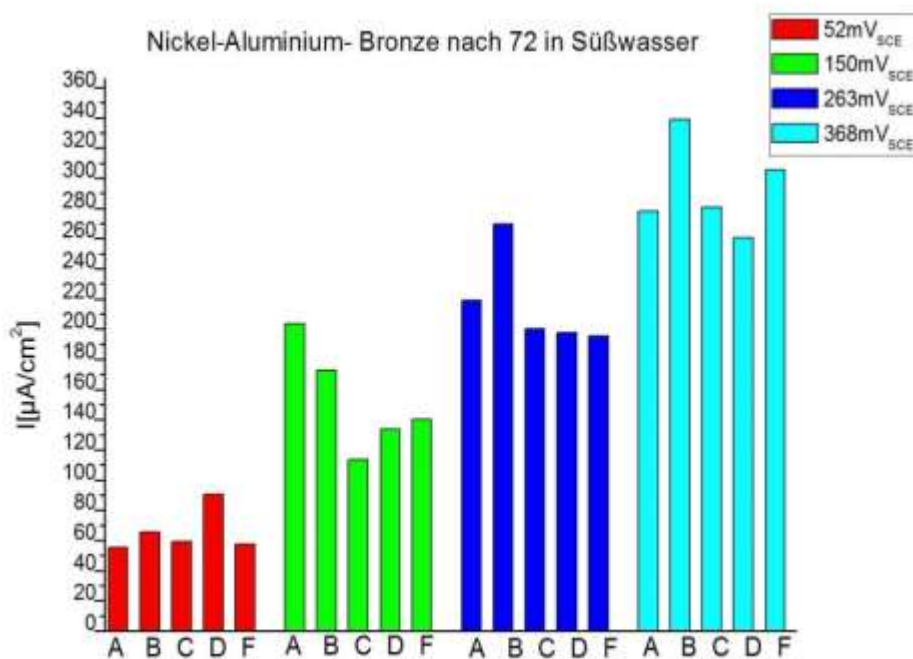


Abb. 76 Potentiostatische Messergebnisse der Proben A,B,C,D und F nach 72 Stunden im Süßwasser

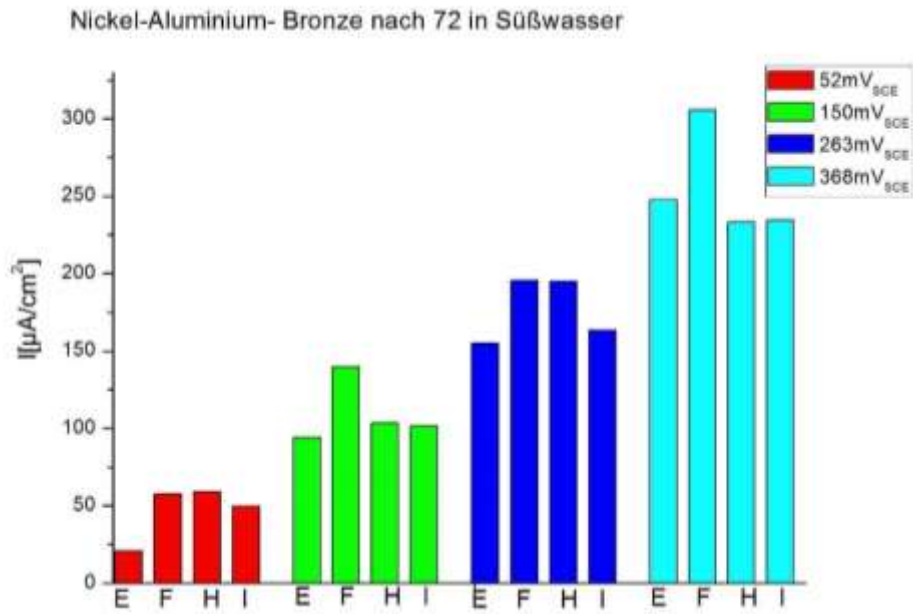


Abb. 77 Potentiostatische Messergebnisse der Proben E,F,H und I nach 72 Stunden im Süßwasser

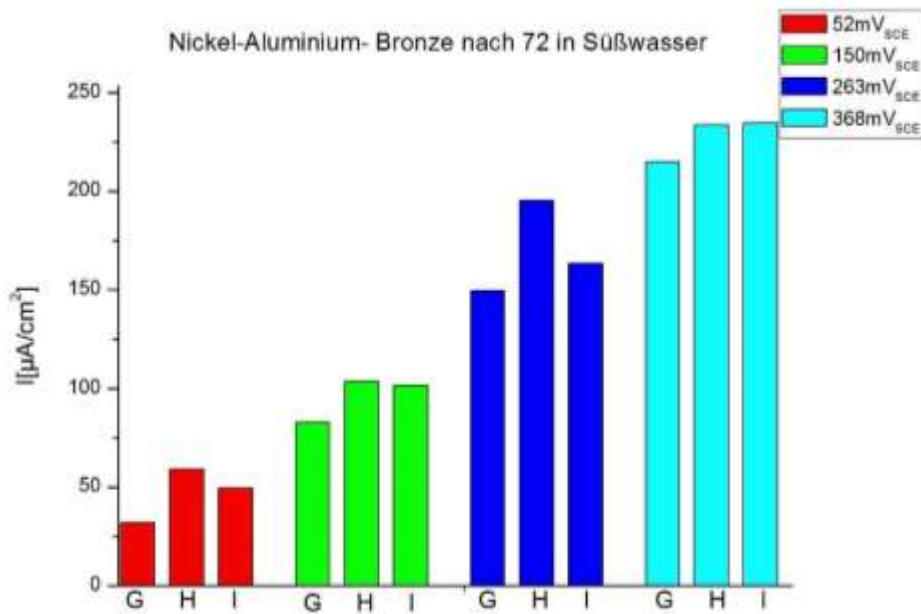


Abb. 78 Potentiostatische Messergebnisse der Proben G,H und I nach 72 Stunden im Süßwasser



### 5.1.3. Korrosionsverhalten der NAB durch die Wärmebehandlung in Meerwasser

In Abb. 79 ist das Ergebnis der potentiostatischen Messung in Salzwasser nach 72 h dargestellt. Wie im Süßwasser haben sich die Wärmebehandlung der Probe B und F im Vergleich zu A eher negativ ausgewirkt. Dies ist deutlich in Abb. 80 zu sehen auch zeigen die Proben C und D, die nur kurz wärmebehandelt wurden kaum eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens, wie in Abb. 81 zu erkennen ist.

Im Vergleich dazu zeigt die Proben E, die für kurze Zeit bei 700°C gegläht wurde ein besseres Korrosionsverhalten als die Proben, C, D und F. Wobei wiederum die Probe E ein besseres Korrosionsverhalten als die Probe F vorweist. Ersichtlich ist dies in Abb.82. Dieser Zusammenhang kann damit erklärt werden, dass die Probe F mehr  $\beta$  – Phase als die Probe E besitzt. Dies erkennt man auch an der höheren Härte der Probe F. Allerdings erkennt man aus Abb. 55, dass die Probe E in geringem Ausmaß zu Dealloying neigt. Vergleicht man nun die Proben E und F so erkennt man, dass auch im Salzwasser die Glüh Temperatur einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat. Das Korrosionsverhalten von der Probe H unterscheidet sich nur wenig von E. Die längere Glühzeit von einem Tag hat hier kaum einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten. Außerdem zeigt die Probe E geringe Anzeichen von Dealloying. Wiederum im Vergleich zu A haben die Proben E, F und H ein besseres Korrosionsverhalten. Obwohl die Probe A weniger  $\beta$  – Phase als die Proben E,F und H besitzt, korrodiert die Probe A leichter, da sie laminare  $\kappa_{III}$  – Phase in der  $\beta$  – Phase aufweist. Dieses Verhältnis ist gut in Abb.83 dargestellt.

Die Abb.84 zeigt das Korrosionsverhalten der Proben E,F,G,H und I. Aus dieser zeigt sich, dass die zweite längere Wärmebehandlung bei den Proben Fund I zu einer starken Verbesserung des Korrosionsverhalten geführt hat. Beim Vergleich der Probe H zur Probe I ist ersichtlich, dass sich bei einer längeren Glühzeit und eine höhere Temperatur negativ auf das Korrosionsverhalten in Salzwasser auswirkt. Bei den Proben H und I kam es zu Dealloying, wobei die Probe H nur im geringen Ausmaß davon betroffen war.

Auch hier zeigt die Probe G, die an der Luft abgekühlt wurde, den größten Korrosionswiderstand. Weiters positiv zu erwähnen ist, dass es zu keinem Dealloying kam. Die Härte dieser Probe ist nicht sehr hoch. Dies deutet darauf hin, dass sich nur wenig  $\beta$  – Phase gebildet hat.

Allerdings ist die Probe G härter als die Probe A, die nicht wärmebehandelt wurde.

Ausschlaggebend für das bessere Korrosionsverhalten der Probe G im Vergleich zur Probe A ist hier die Verteilung der  $\kappa$  – Phase. Die laminare Struktur der  $\kappa$  – Phase in Probe A wirkt sich sehr negativ auf das Korrosionsverhalten aus.

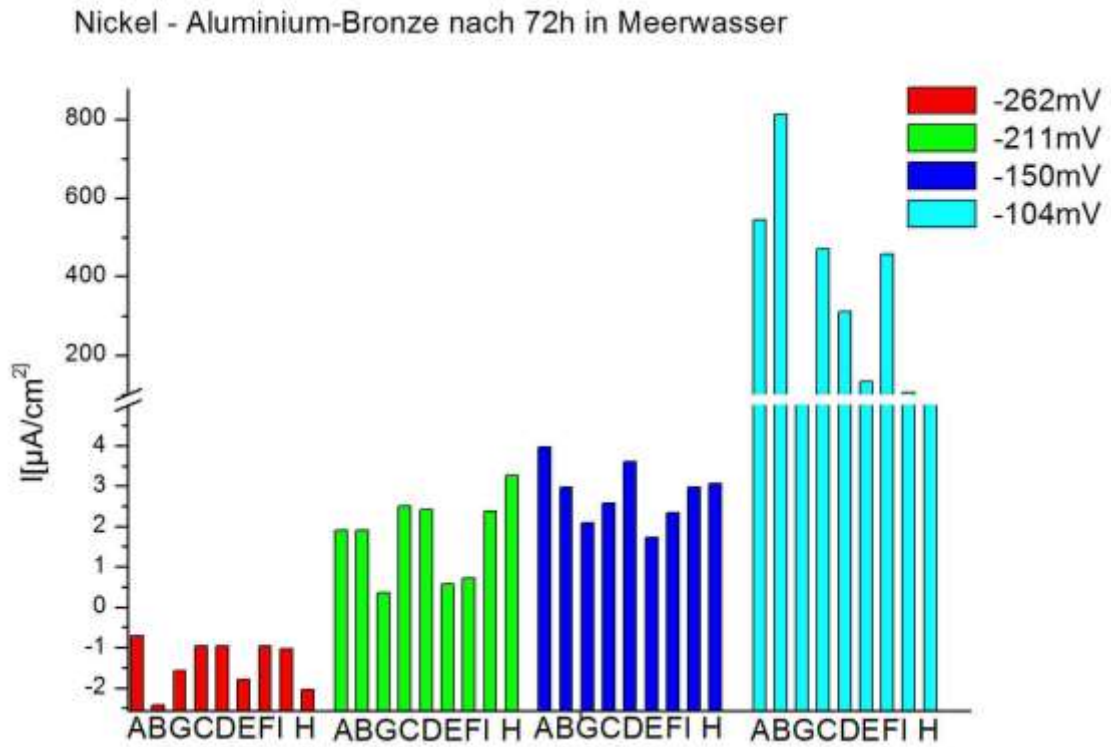


Abb. 79 Potentiostatische Messergebnisse der NAB nach 72 Stunden im Meerwasser

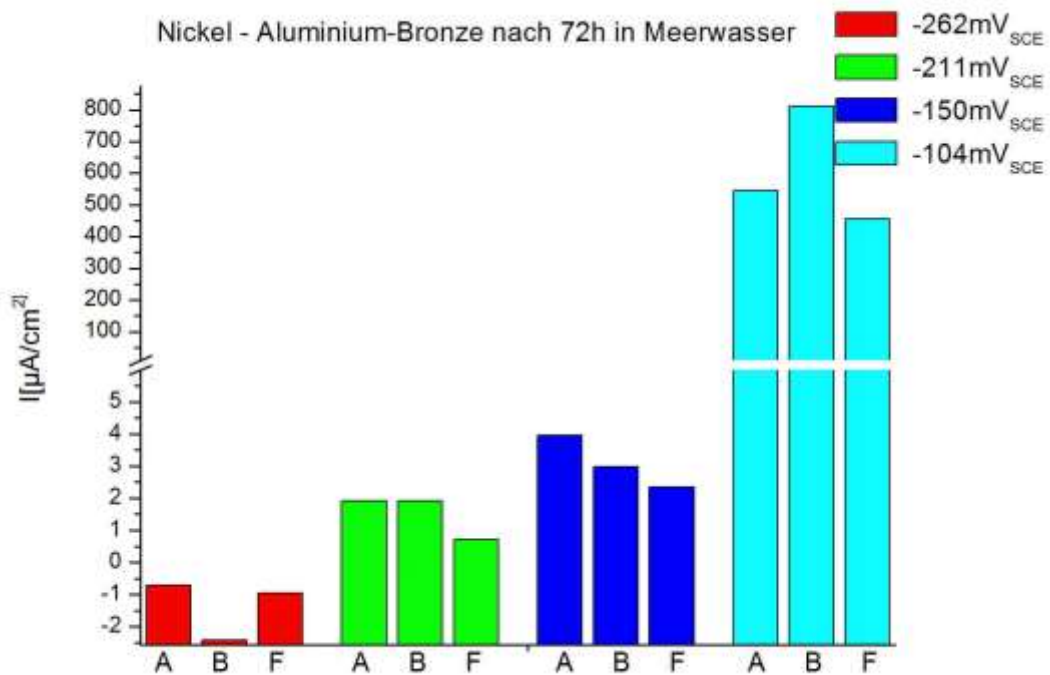


Abb. 80 Potentiostatische Messergebnisse der Proben A,B und F nach 72 Stunden im Meerwasser

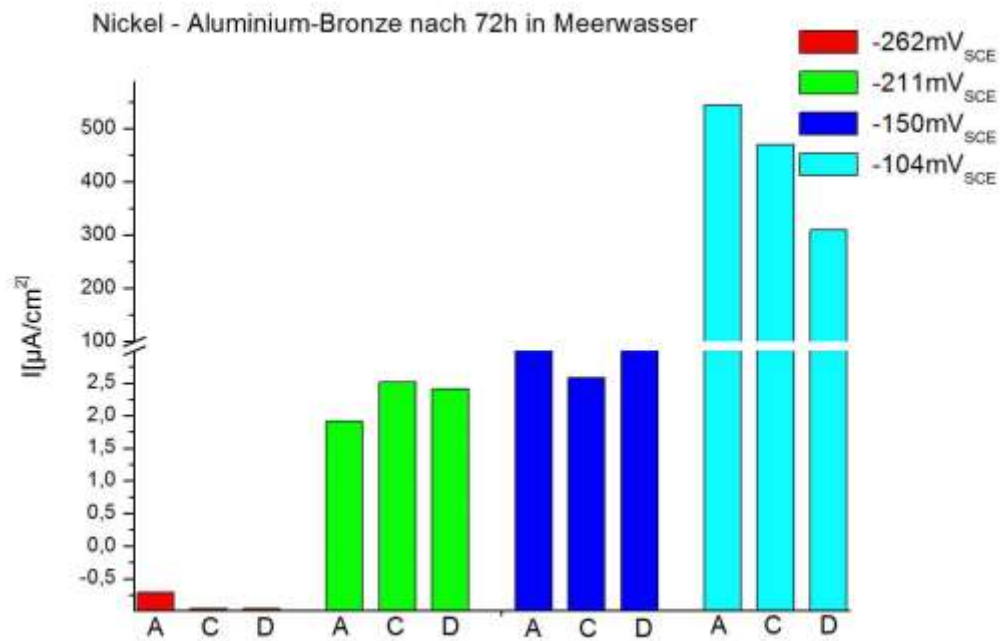


Abb. 81 Potentiostatische Messergebnisse der Proben A,C und D nach 72 Stunden im Meerwasser

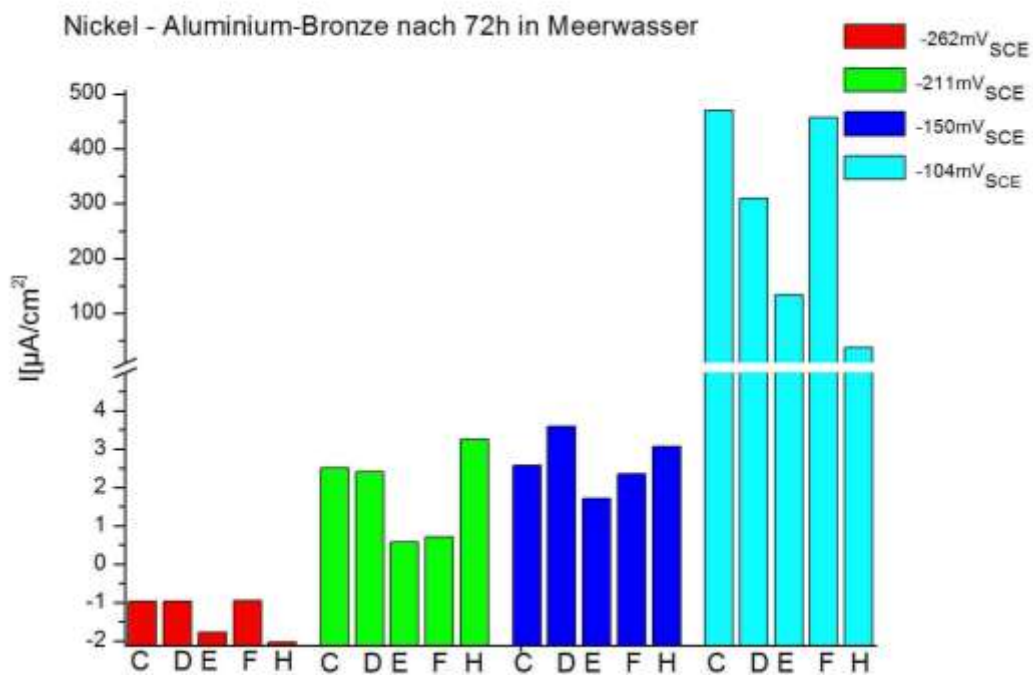


Abb. 82 Potentiostatische Messergebnisse der Proben C,D,E,F und H nach 72 Stunden im Meerwasser

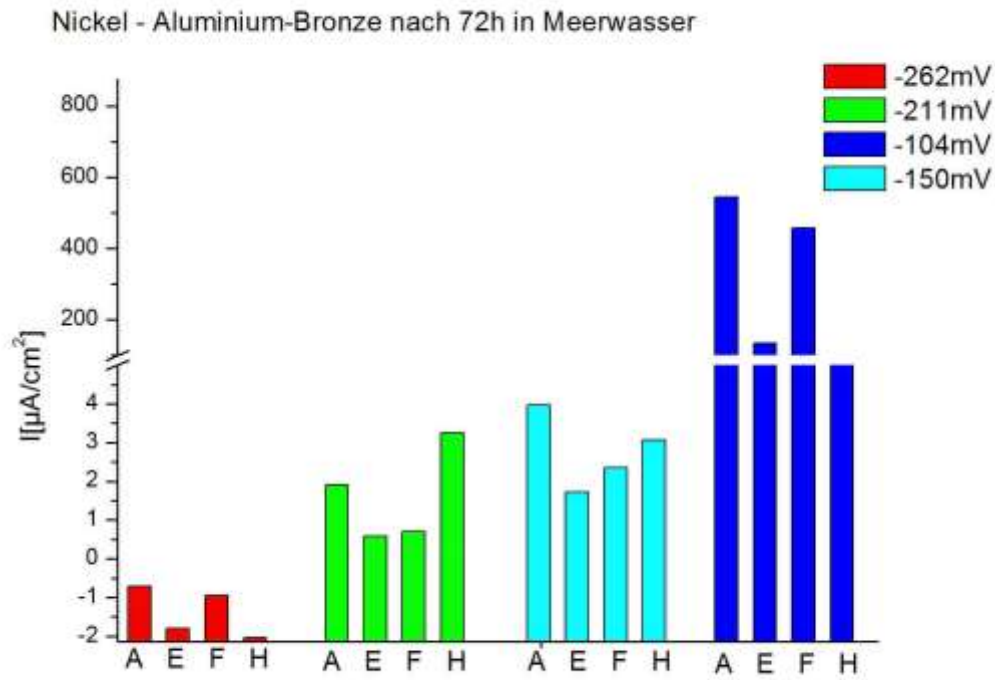


Abb. 83 Potentiostatische Messergebnisse der Proben A,E,F und H nach 72 Stunden im Meerwasser

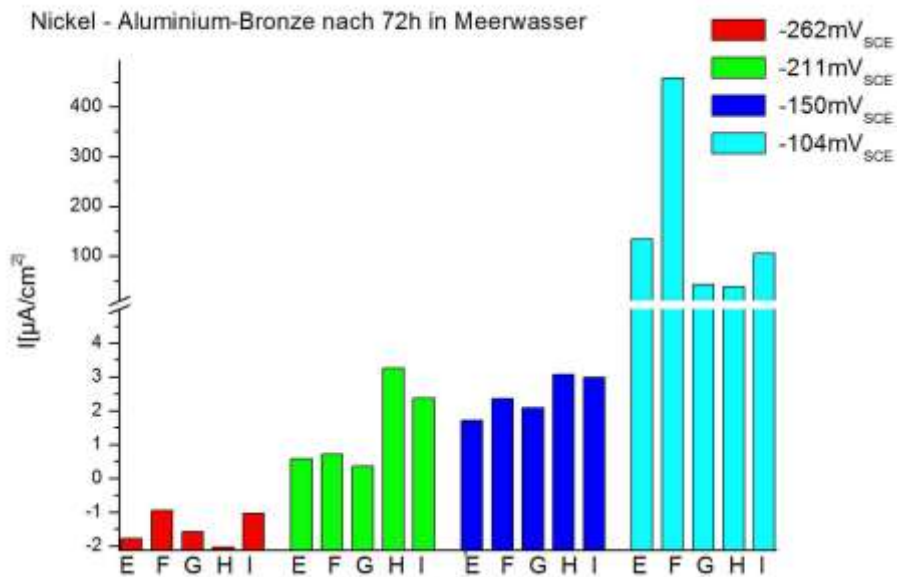


Abb. 84 Potentiostatische Messergebnisse der Proben E,F,G,H und I nach 72 Stunden im Meerwasser

#### 5.1.4. Vergleich des Korrosionsverhalten der NAB in Süßwasser und Meerwasser

Werden nur die Ergebnisse der potentiostatischen Messung nach 72 Stunden verglichen, dann kommt man zur Annahme, dass das Korrosionsverhalten der NAB in beiden Medien fast gleich ist. Der einzige Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen Süßwasser und Meerwasser, den man aus den Abb. 75 und Abb. 79 ableiten kann, ist der, dass die Wärmebehandlungen im Süßwasser eine geringere Auswirkung auf das Korrosionsverhalten haben, als im Meerwasser. Vergleicht man jedoch die erhaltenen Kurven aus dem potentiostatischen Versuch, dann ergeben sich noch weitere Unterschiede im Korrosionsverhalten der NAB in Süßwasser und Meerwasser. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 85 die potentiostatischen Messung der Probe A in Süßwasser und Meerwasser gegenübergestellt.

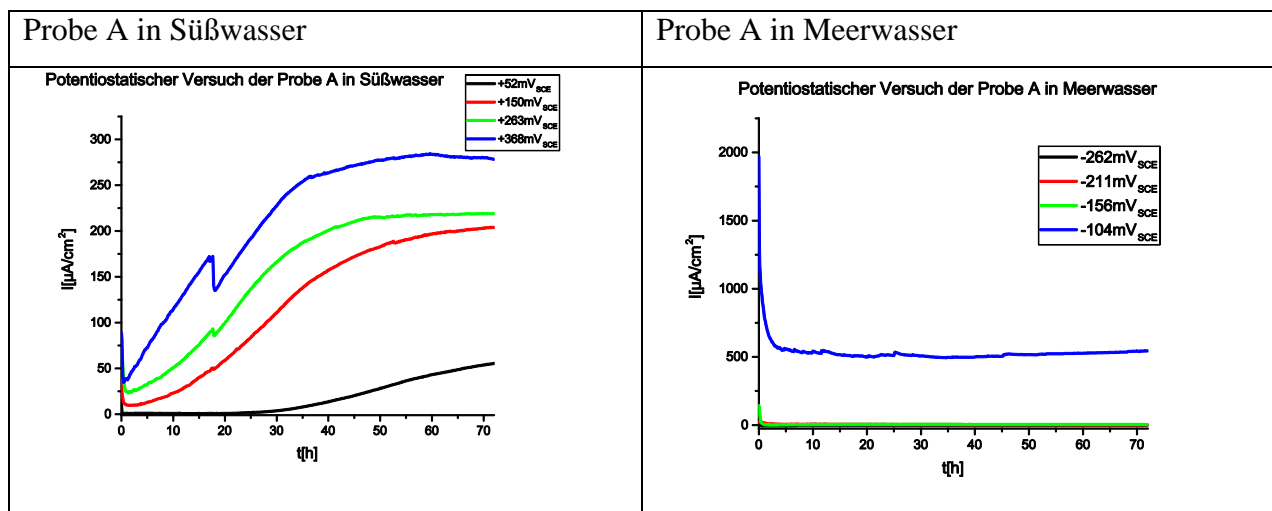


Abb. 85 Ergebnisse der potentiostatischen Versuchs der Probe A in Süßwasser und in Meerwasser

Im Meerwasser passiviert die Probe A sofort und der Strom bleibt dann konstant. Im Süßwasser passiviert die Probe A anfänglich, dann aber steigt der Strom kontinuierlich an und erreicht anschließend ein Plateau. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass im Süßwasser eine Phase angegriffen wird, die in großen Mengen im Gefüge vorhanden ist. Was wiederum den Schluss zulässt, dass im Süßwasser hauptsächlich die  $\alpha$  – Phase angegriffen wird. Es scheint so als ob sich die Nobilitäten der einzelnen Phasen verändert haben. Aus der Literatur ist bekannt, dass im Meerwasser die  $\beta$  – Phase die unedelste und die  $\kappa$  – Phase die edelste ist. Die Mikroskopischen Aufnahmen der Proben nach dem potentiostatischen Versuchen im Meerwasser zeigen, dass sich die  $\beta$  – Phase fast vollständig aufgelöst hat. Die  $\kappa$  – Phase und die

$\alpha$  – Phase bleiben fast vollständig erhalten. Dies war auch aus der Literatur zu erwarten. Bei den Proben, die in Süßwasser getestet wurden, war am meisten vom korrosiven Angriff die  $\alpha$  – Phase betroffen. Bei manchen Proben war im Süßwasser auch die  $\kappa$  – Phase vom korrosiven Angriff betroffen.

## 5.2. Veränderung der MAB durch die Wärmebehandlung

Bei den Mangan Aluminium – Bronzen wurden nur zwei Wärmebehandlungen durchgeführt. Abgesehen von dem Unterschieden der Temperatur bei dem die Wärmebehandlung durchgeführt wurden sind die Proben unterschiedlich abgekühlt worden. Die eine wurde rasch in Wasser abgeschreckt und die andere wurde langsam im Ofen abgekühlt. Die Probenbezeichnung und die dazugehörige Wärmebehandlung sind nochmals in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14 Wärmebehandlungen der Mangan – Aluminium - Bronzen

Probenbezeichnung	Temperatur [°C]	Dauer	Abkühlverfahren
A2AR	gegossen	-----	An Luft abgekühlt
A2T1	850		In Wasser abgeschreckt
A2T2	600		Im Ofen abgekühlt

### 5.2.1. Veränderung des Gefüges der MAB durch die Wärmebehandlung

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf die Abb. 60-62.

Die Probe A2T1 hat im Vergleich zur Probe A2AR einen größeren Anteil an  $\beta$  – Phase. Die Ausscheidungen an  $\kappa$  – Phase sind jedoch im Vergleich zur Probe A2AR gleichmäßiger verteilt.

Bei der Probe A2T2 kam es zur Ausscheidung einer anderen  $\kappa$  – Phase, als bei der Probe A2AR. Die  $\kappa$  – Phasen Ausscheidungen sind im Vergleich zur Probe A2AR größer. Die Probe A2T2 hat etwa genau so viel  $\beta$  – Phase wie die Probe A2AR.

### 5.2.2. Korrosionsverhalten der MAB durch die Wärmebehandlung in Süßwasser

Anhand der Abb. 86 ist zu sehen, dass sich die Wärmebehandlungen sehr negativ auf das Korrosionsverhalten der Mangan – Aluminium – Bronze in Süßwasser auswirkt. Die beiden wärmebehandelten Proben sind beide härter als die Probe A2AR, die nicht wärmebehandelt wurde. Leider kann man hier nicht exakt sagen, dass dies an der größeren Menge an  $\beta$  – Phase liegt, da zu diesem Thema keine passende Literatur vorliegt und es fehlte an Zeit in dieser Arbeit dem genauer nach zu gehen. Jedoch, da bei beiden wärmebehandelten Proben jeweils die  $\beta$  – Phase selektiv angegriffen wurde liegt diese Schlussfolgerung nahe.

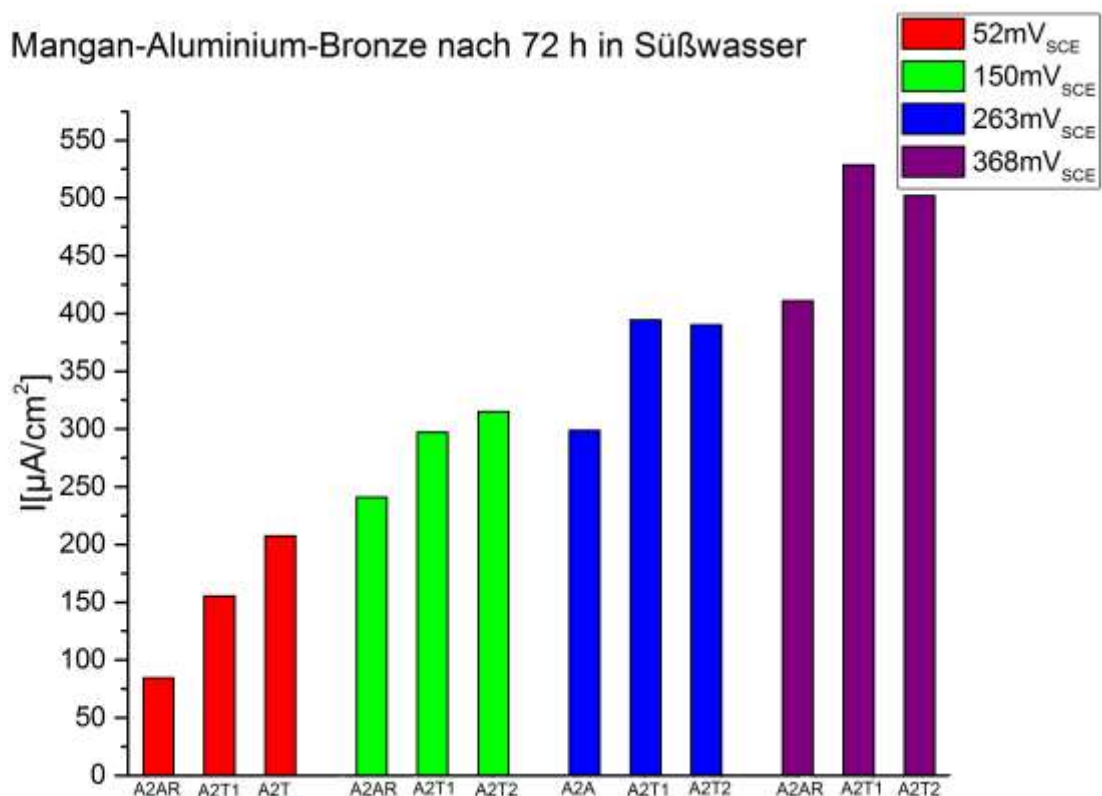


Abb. 86 Mangan – Aluminium – Bronze nach 72h in Süßwasser

### 5.2.3. Korrosionsverhalten der MAB durch die Wärmebehandlung in Salzwasser

In Abb. 87 sind die Ergebnisse aus den Potentiostatischen Messungen der MAB in Meerwasser zusammengefasst. Aus dieser Darstellung der Ergebnisse geht hervor, dass A2T1 einen geringeren Korrosionswiderstand als die Probe A2AR, die nicht wärmebehandelt wurde. Zu einem verbesserten Korrosionsverhalten führte die Wärmebehandlung A2T2. Im Vergleich zu den Proben A2AR und A2T1 ist die  $\kappa$  – Phase im korrodierten Bereich vorhanden. Anscheinend hat die  $\kappa$  – Phase, die in der Literatur als „globular precipitates“ bezeichnet wird, ein anderes Korrosionspotential als die, die in der Literatur als „Large dendrite particles“ bezeichnet wird. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass es zwischen den Phasen der Probe A2T2 ein geringerer Potentialunterschied besteht und, dass es dadurch zu einer Verbesserung des Korrosionsverhalten im Meerwasser kam.

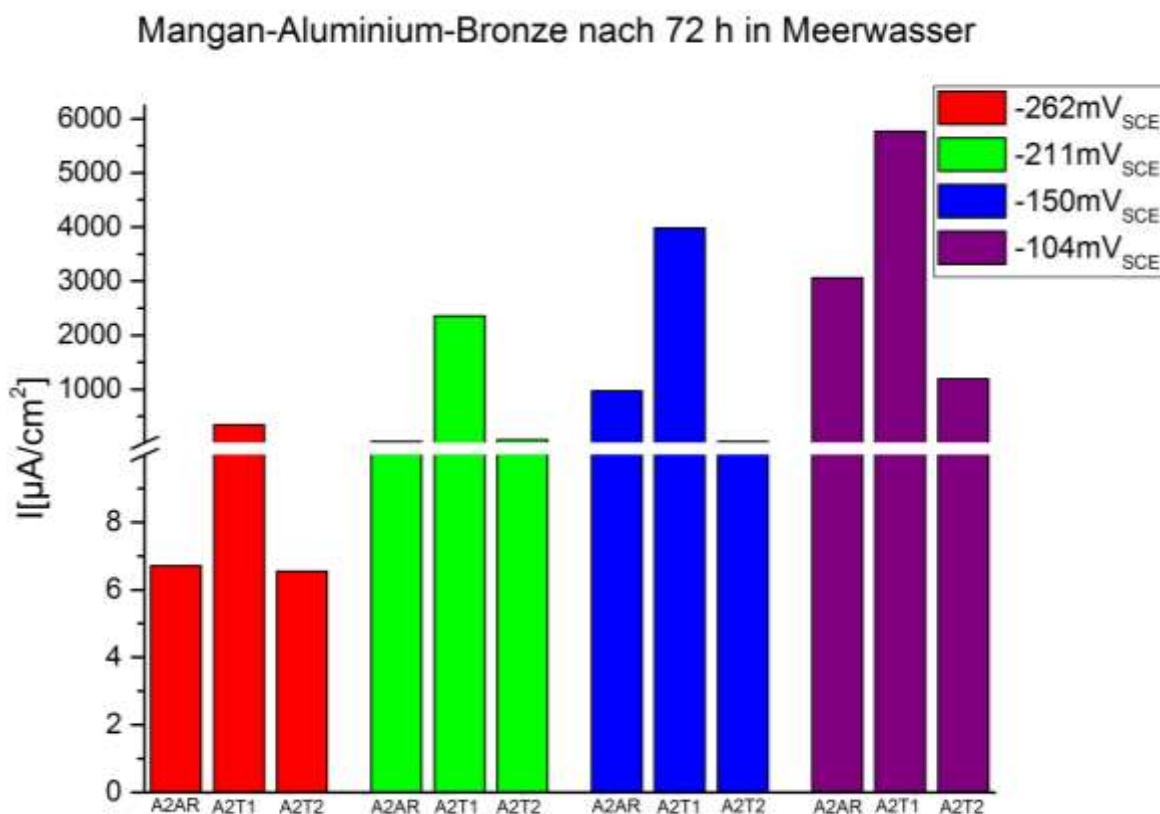


Abb. 87 Mangan – Aluminium – Bronze nach 72h in Meerwasser



### 5.2.4. Korrosionsverhalten der MAB in Süßwasser und Salzwasser

Werden nur die Ergebnisse der potentiostatischen Messung nach 72 Stunden verglichen, die in Abb.86 und 87 dargestellt sind, dann kommt man zur Annahme, dass das Korrosionsverhalten der MAB in beiden Medien fast gleich ist. Der einzige Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen Süßwasser und Meerwasser den man aus den Abb. 86 und Abb. 87 ableiten kann, ist der, dass die Wärmebehandlungen im Süßwasser zu einer Verschlechterung und im Meerwasser zumindest bei der Probe A2T2 zu einer Verbesserung führen. Vergleicht man jedoch die erhaltenen Kurven aus dem potentiostatischen Versuch, dann ergeben sich noch weitere Unterschiede im Korrosionsverhalten der MAB in Süßwasser und Meerwasser. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 88 die potentiostatische Messung der Probe A2AR in Süßwasser und Meerwasser gegenübergestellt.

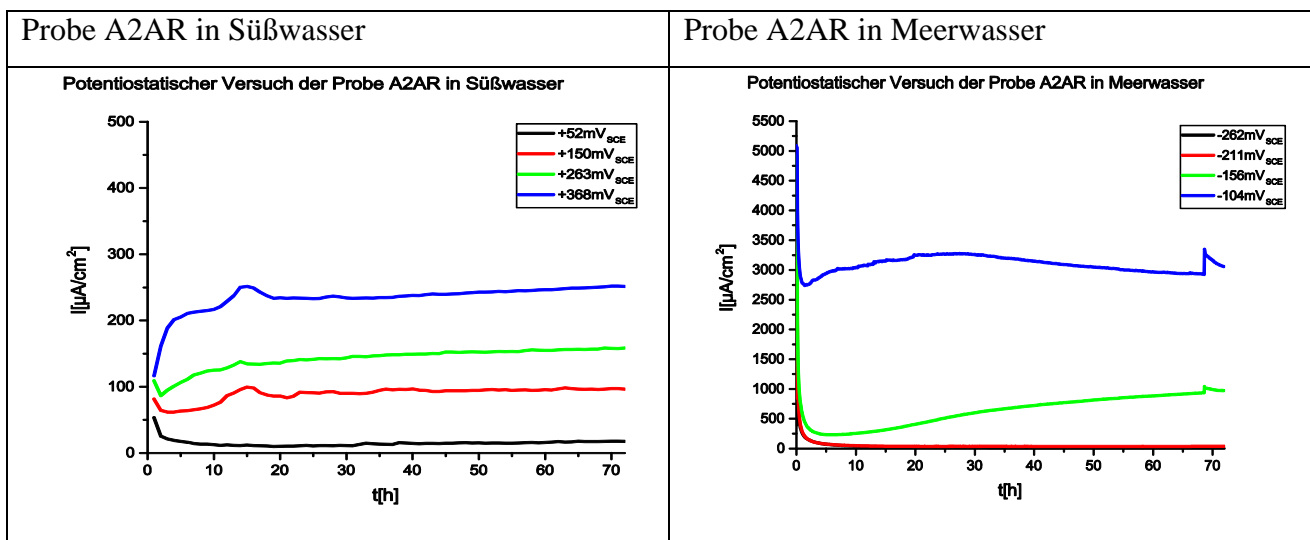


Abb. 88 Ergebnisse der potentiostatischen Versuchs der Probe A2AR in Süßwasser und in Meerwasser

Im Meerwasser passivieren die Proben A2AR und A2T2 sofort und der Strom steigt nur langsam an. Im Süßwasser dagegen passivieren die Proben A2AR und A2T2 anfänglich und der Strom steigt dann kontinuierlich an und erreicht ein Plateau. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass im Süßwasser eine Phase angegriffen wird, die in großen Mengen im Gefüge vorhanden ist. Dies lässt den Schluss zu, dass im Süßwasser hauptsächlich die  $\alpha$  – Phase angegriffen wird. Es scheint so als ob sich die Nobilitäten der einzelnen Phasen verändert haben. Dies trifft auch auf die Probe A2T1 zu. Nur hat diese Probe einen größeren Anteil an  $\beta$  – Phase und deshalb kommt es im Meerwasser zu einer heftigeren Korrosion als im Süßwasser.

### 5.3. Vergleich von NAB und MAB

Nachdem die einzelnen Wärmebehandlungen untereinander verglichen wurden, werden nun die Bronzen NAB und MAB zueinander verglichen.

#### 5.3.1. Vergleich der Wärmebehandlung und ihre Auswirkungen auf das Gefüge

Die einzelnen Wärmebehandlungen hatten sowohl bei den NAB als auch bei den MAB große Auswirkungen auf das Gefüge. Durch die Probe B bei den NAB hat man gezeigt, dass durch zu rasches Abkühlen sehr viel  $\beta$  – Phase entsteht. Wiederum hat man bei der MAB versucht durch sehr langsames Abkühlen die  $\beta$  – Phase zu eliminieren. Dies gelang allerdings nur teilweise.

Auch wurde eine Probe von der MAB, wie die Probe B von den NAB, rasch in Wasser abgekühlt. In beiden Fällen bildete sich mehr  $\beta$  – Phase als bei den wärmebehandelten und den nicht wärmebehandelten Proben. Gerade bei der MAB hat sich gezeigt, dass nur durch sehr langsames Abkühlen die Menge an  $\beta$  – Phase geringer wird. Dies trifft ebenfalls auch auf die NAB zu. Wird die Probe B, die im Wasser abgeschreckt wurde, mit der Probe G, die an Luft abgekühlt wurde, verglichen, dann zeigt sich, dass die Probe G zum einem weniger  $\beta$  – Phase hat und zum anderen hat die Abkühlgeschwindigkeit auch einen Einfluss darauf welche  $\kappa$  – Phase sich bildet. Bei der Probe G kam es im Vergleich zu Probe B zu  $\kappa_{II}$  Ausscheidungen. Um diesen Vergleich auch auf die Mangan – Aluminium – Bronzen abzubilden, würde man weitere Wärmebehandlungen benötigen.

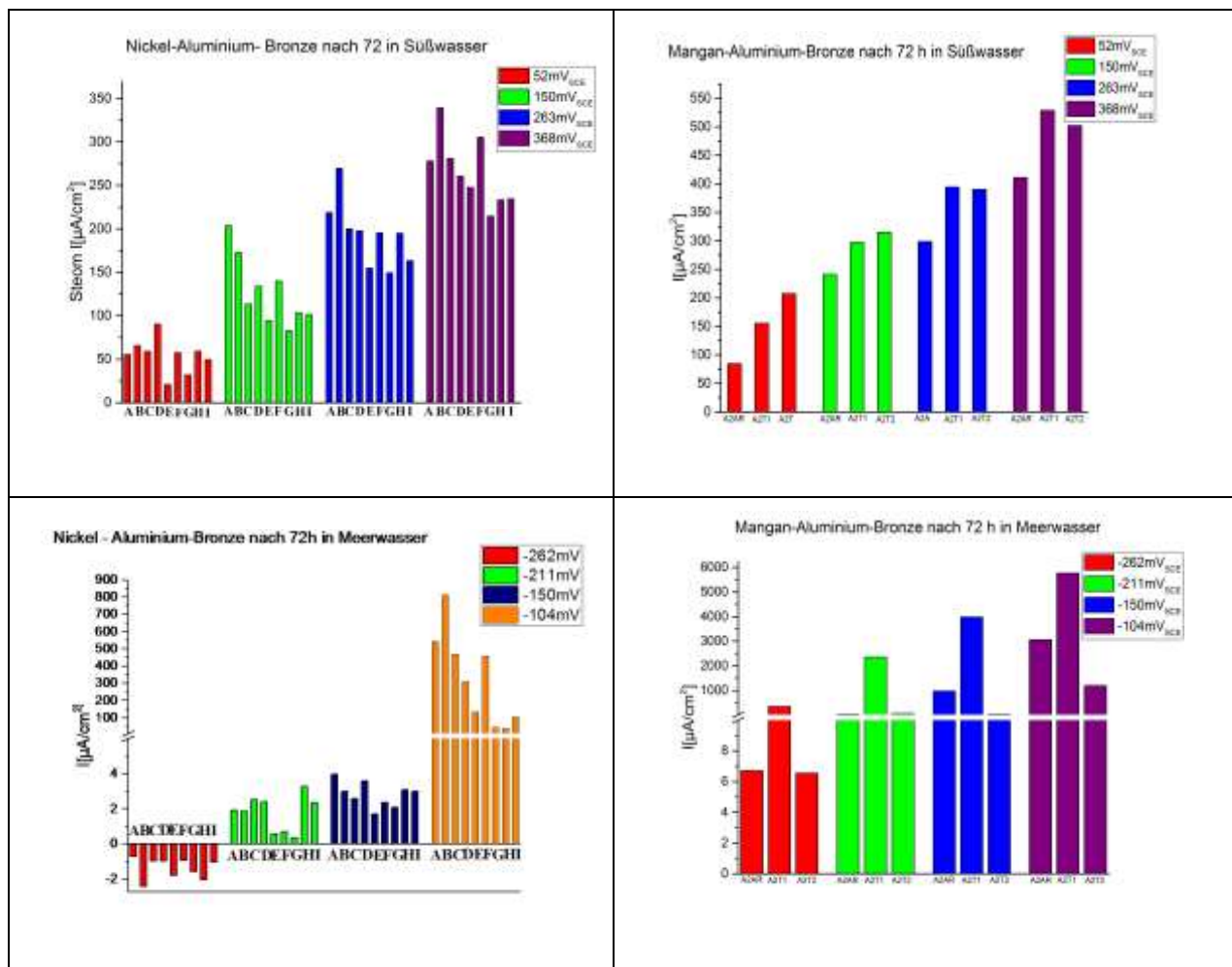
Bei den Proben C und D wurde versucht bei niedriger Temperatur und in kurzer Zeit eine Veränderung des Gefüges zu erreichen. Es konnte jedoch nur eine geringe Veränderung im Gefüge beobachtet werden. Die Proben E, F, H und I wurden zuerst auf 950°C erhitzt, abgeschreckt und anschließend nochmals wärmebehandelt. Es wurde zuerst viel  $\beta$  – Phase generiert, damit die zweite Wärmebehandlung allein für ihren Zerfall genutzt werden konnte. Die Probe F unterscheidet sich kaum von der Probe B. Die Probe E zeigte größere Unterschiede zu B. Um festzustellen ob die Temperzeit einen Einfluss auf das Gefüge hat wurden Proben H und I einen Tag lang bei der jeweiligen Temperatur getempert. Die Proben H und I zeigen große Unterschiede zu B. Vor allem die Probe I, die bei 700°C einen Tag lang getempert wurde. In der Probe I hat sich die  $\kappa$  – Phase nadelförmig ausgeschieden.

Dieses Vorgehen, zuerst viel  $\beta$  – Phase zu generieren und dann jener in einer zweiten Wärmebehandlung Zeit zur Umwandlung in  $\alpha$  – Phase und  $\kappa$  – Phase zu geben, wäre durchaus auch für die MAB gut geeignet. Denn wie aus den Versuchen ersichtlich braucht die MAB sehr viel Zeit zur Umwandlung.

### 5.3.2. Vergleich des Korrosionsverhaltens von NAB und MAB

Die Nickel – Aluminium – Bronze hat einen höheren Korrosionswiderstand als die Mangan – Aluminium – Bronze sowohl im Süßwasser als auch im Meerwasser. Dies ist gut in Tabelle 15 zu erkennen.

Tabelle 15 Vergleich der Ergebnisse des Potentiostatischen Versuches nach 72 h von NAB und MAB



Im Vergleich zu den NAB kam es bei jeder Probe der MAB zu dealloying.

Das Korrosionsverhalten ist bei beiden Bronzen in Süßwasser und Meerwasser gleich. Im Süßwasser ist die  $\alpha$  – Phase die unedelste und wird bevorzugt angegriffen. Die Abb. 89 zeigt die Schliffbilder der Probe A im Süßwasser und Meerwasser als auch die Probe A2AR im Süßwasser. Bei beiden Proben kommt es im Süßwasser zu einem korrosiven Angriff der  $\alpha$  – Phase. Jedoch bildet die NAB eine Schutzschicht aus Oxiden aus und bei den Manganbronzen

kommt es zu Dealloying. Bei der NAB kommt es im Süßwasser zu keiner selektiven Korrosion dagegen bei den MAB schon. Dies lässt den Schluss zu, dass die Potentialunterschiede der einzelnen Phasen in der MAB größer sind, als in der NAB. Im Meerwasser zeigt sich das gleiche Bild in beiden Bronzen. Im Meerwasser ist die  $\beta$  – Phase die unedelste Phase und es kommt daher zur selektiven Korrosion der  $\beta$  – Phase. Bei den Manganbronzen ist dieser korrosive Angriff heftiger, da auch im Meerwasser der Potentialunterschied der einzelnen Phasen zueinander größer ist als bei den Nickelbronzen.

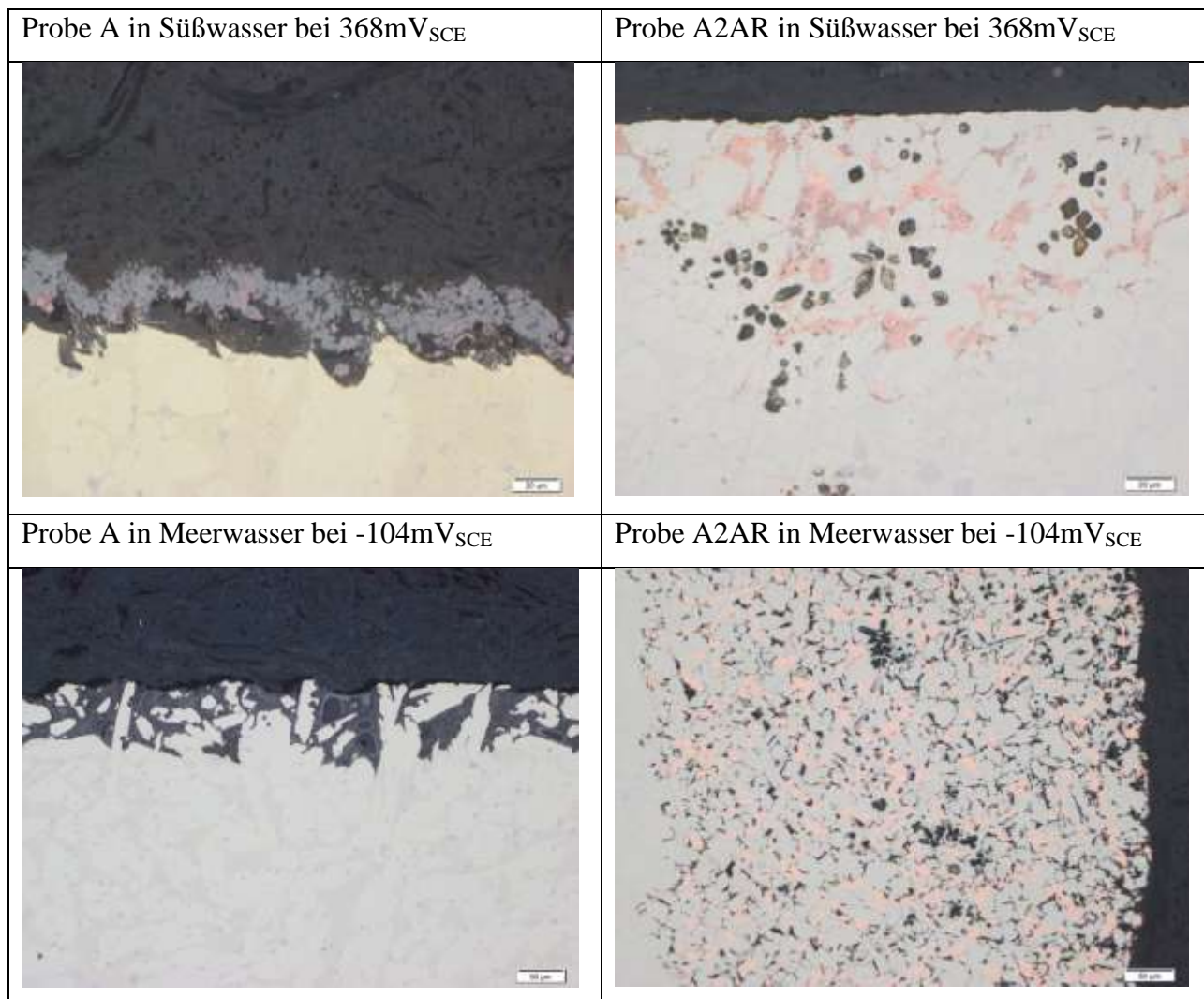


Abb. 89 Schliffbilder der Probe A und A2AR nach dem potentiostatischen Versuch im Meerwasser und im Süßwasser

## 6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es soll nun nochmals Kurz die Arbeit zusammengefasst werden und es soll ein Ausblick gegeben werden, was man noch weiter untersuchen kann.

### 6.1. Zusammenfassung

Die Nickel – Aluminium – Bronzen (NAB) haben ein besseres Korrosionsverhalten als die Mangan – Aluminium – Bronzen (MAB). Das Korrosionsverhalten von beiden Bronzen kann verbessert werden, wenn man den Anteil an  $\beta$  – Phase geringhält. Dies ist durch Wärmebehandlungen und langsames Abkühlen möglich. Es ist schwieriger bei den MAB den Anteil an  $\beta$  – Phase gering zu halten als bei den NAB. Dies erkennt man gut wenn man die Phasendiagramme in Abb.4 und Abb.7 vergleicht.

Der Aluminiumgehalt der NAB beträgt 9 %(wt) und der MAB beträgt 7 %(wt). Bei den NAB sind wir bei 9%(wt) Aluminium in einem Bereich wo  $\alpha$  – und  $\kappa$  – Phase vorliegen. Man erhält  $\beta$  – Phase nur durch zu rasches Abkühlen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch eine Wärmebehandlung und langsames Abkühlen sehr viel weniger  $\beta$  – Phase entsteht. Jedoch entsteht auch die laminare  $\kappa$  – Phase, wie in Abb.17 an Probe G zu sehen ist. Diese laminare  $\kappa$  – Phase wirkt sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus.

Bei den MAB befindet man sich mit einem Aluminium Gehalt von 7%(wt) in einem drei Phasengebiet, bestehend aus  $\alpha, \beta, \kappa$  – Phase. Auch wenn man sehr langsam abkühlt bleibt dennoch einiges an  $\beta$  – Phase zurück. Dies wirkt sich sehr ungünstig auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Dennoch konnte durch langsames Abkühlen verhindert werden, dass sich viel  $\beta$  – Phase bildet. Dadurch gelang es die Korrosionsbeständigkeit der MAB im Meerwasser zu verbessern.

Die beste Korrosionsbeständigkeit hat die NAB sowohl im Süßwasser als auch im Meerwasser.

## 6.2. Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Wärmebehandlungen einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von NAB und MAB haben. Als auch, dass das Korrosionsverhalten im Meerwasser ein ganz anderes ist als im Süßwasser. Wenn man nun den Einsatzort der NAB und MAB als Schiffsschraube betrachtet, dann sollte man auch noch Untersuchungen in einem Gemisch von Meerwasser und Süßwasser durchführen, da in vielen Häfen Flüsse münden und dann solche Gemische vorliegen.

Für einen besseren Vergleich der NAB und MAB zu einander wären auch noch weitere Wärmebehandlungen notwendig. Des Weiteren wäre es interessant die NAB auch noch ganz langsam im Ofen abzukühlen, da schon das langsame Abkühlen an Luft zu einer großen Verbesserung des Korrosionsverhaltens der NAB beigetragen hat.

Eine weitere Wärmebehandlung der Probe G, die an Luft abgekühlt wurde, wäre sehr interessant, da man mit dieser die laminare  $\kappa$  – Phase, die sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt, eliminieren könnte.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Bericht aus aktiv im Norden: <http://www.aktivimnorden.de/detail/news/grossauftrag-fuer-propeller-produzenten> 19.3.2018
- 2 P.Linhardt: Unusal corrosion of nickel – aluminium bronze in a hydroelectric power plant. In Materials and Corrosion 2015,66,No12,S1536-S1541
- 3 <http://www.tis-gdv.de/tis/tagungen/svt/svt08/mcintyre/inhalt05.htm> 19.3.2018
4. Wendler – Kalsch, H. Gräf: Korrosionsschadenkunde. Springer – Verlag 1998. 10-46 S ISBN 3 – 540 – 63377 – 4
- 5 Culpán,E.A, Rosen,G: Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water. In: Br.Corros.J.,1979,Vol14,No.3;S160 – 166
- 6 C.H.Tang,F.T.Cheng,H.C.Man: Effect of laser surface melting on the corrosion and cavitation erosion behaviors of manganese – nickel – aluminium bronze. In: Materials Science and Engineering A 373 (2004) 195-203
- 7 DIN, EN: Kupfer und Kupferlegierungen, Blockmetalle und Gussstücke. Deutsche Fassung EN 1982:2008
- 8 Hasan.F,Jahanafrooz.A,Lorimer.G:W, and Ridley.N: The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in As – Cast Nickel – Aluminium Bronze. In Metallurgical Transactions A 13 (1982), Nr.8, S1337-1345
- 9 A.Jahanafrooz,F.Hasan,G.W.Lorimer, and N. Ridley : Microstructural Development in complex Nickel – Aluminium Brontes, In Metalurgical Transactions A Vol. 14A, S 1951 - 1956
- 10 M.R.Daroonparvar,M.Mazar Atabaki, A Vakilipour: Effect of Pre-Heat Treatment on Corrosion Behavior of Nickel-Aluminium Bronze Alloy; In: Metalurgija-MJoM Vol17(4)2011 p.183-198
- 11 J.A.Wharton,K.R.Stokes: The influence of nickel – aluminium bronze microstructure and cervice solution on the initiation of cervice corrosion. In: Electrochimica Acta 53 (2008) S 2463 - 2473
- 12 J.Iqbal, F.Hasan and F.Ahmad: Characterization of Phases in an As – cast Copper – Manganese – Aluminum Alloy. In: J.Mater.Svi.Technol., Vol22 No.6, 2006, S779-784

- 13 P.Brezina: Heat treatment of complex aluminium bronzes. In: International Metals Reviews, 1982, Vol.27, No.2, S77 – 120
- 14 Hong Yu, Yugui Zeng and Ziming Yao: Cavitation Erosion Corrosion Behaviour of Manganese – nickel – aluminium Bronze in Comparison with Manganese – Brass. In: J. Mater.Sci. Technol., Vol.25 No.6, 2009; S758 – 766
- 15  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Elektrochemische\\_Dreielektrodenmessanordnung.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Elektrochemische_Dreielektrodenmessanordnung.svg)  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Elektrochemische\\_Dreielektrodenmessanordnung.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Elektrochemische_Dreielektrodenmessanordnung.svg) 19.3.2018
- 16 Karl – Helmut Tostmann: Korrosion Ursachen und Vermeidung. Wiley – VCH – Verlag 2001. S303 – 305. ISBN: 3-527-30203-4
- 17 Hermann Schumann, Heinrich Oettel : Metallografie, Wiley – VCH Verlag 2007 S72 - 85; S302 – 307 , S324 – 326; ISBN978-3-527-30679-4