



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

MASTER-ARBEIT

Untersuchung der
Hochtemperaturkorrosion von
metallischen Hochleistungswerkstoffen
mit Zyklovoltammetrie

Clemens Katzlinger
Matr.: 1325999

am INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIEN UND ANALYTIK
unter der Betreuung
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter FAFILEK

10. April 2024

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Günter Faflek bedanken, dass ich diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen durfte und der immer weiter geholfen hat wenn es Probleme gegeben hat.

Ich möchte mich auch beim CEST und der voestalpine bedanken die es möglich gemacht haben das ich dies Arbeit im Zuge eines Projektes durchführen konnte.

Mein größter Dank gilt meinem Betreuer im Projekt Dipl.-Ing. Andreas Sikora. Er war meine erste Ansprechperson und es hat mir sehr viel Spass gemacht für sein Projekt und seine Dissertation zu arbeiten.

Auch meinen Büronachbarn, Sunil Kavunga und Jie Sun, die das Arbeiten viel besser gemacht haben, gilt ein Danke.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau Kunyan, die mich durch eine sehr schwere Zeit begleitet hat, und mich dazu bewegt hat diese Arbeit noch abzuschließen.

Zusammenfassung

Die Arbeit „Untersuchung der Hochtemperaturkorrosion von metallischen Hochleistungswerkstoffen mit Zyklovoltammetrie“ wurde im Zuge eines Projektes der voestalpine durchgeführt. Im Zuge des Projekts wurden Oberflächen von Stahlbauteilen untersucht die in der Sinteranlage der voestalpine eingesetzt werden und in der Zukunft eingesetzt werden sollen. Hierbei wurden die Oberflächen verschiedener Stahllegierungen mittels Zyklovoltammetrie unter Hochtemperatur untersucht.

Es wurden Vergleichsproben aus derzeitigen Anlagenstahl und Versuchsproben mit neuer Zusammensetzung untersucht. Der Hauptlegierungsanteil ist Aluminium und wurde in den Anteilen 15%/20%/25%/30% verwendet. Bei einzelnen Proben wurde noch Magnesium als kleiner Legierungsanteil mit 1% beigemischt. Die Messungen wurden um den Sinterofen zu simulieren, bei 500, 600 bzw 700°C durchgeführt. Um die simulierten Bedingungen noch zu verbessern wurden als Vergleich noch Messungen mit Salzmischungen ($\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$) auf der Probe durchgeführt, die den Zusammensetzungen der Sinterasche aus der Anlage entsprechen. Als Vergleichspunkt wurde die Stromdichte bei 0V verwendet da diese gänzlich der Probe zuzuordnen ist.

Es konnte gemessen werden, dass die Proben mit 20% bzw. 25% eine niedrigere Stromdichte aufweisen als die Probe mit 15%. Bei den Proben mit 1% Magnesium steigt die Stromdichte jedoch an. Auch bei den Messungen mit den Salzmischungen konnte bei den Proben mit höherem Aluminiumanteil eine niedrige Stromdichte gemessen werden. Bei den Proben mit Magnesium kommt es wiederum zu erhöhten Stromdichten.

Es konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Aluminiumgehalt die Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit verbessert. Diese Ergebnisse werden im Projekt verwendet und können helfen eine verbesserte Stahllegierung zu finden.

Abstract

The Thesis “Investigation of High Temperature Corrosion of Metallic High Performance Materials by Cyclic Voltammetry” was made as part of a project by the industrial partner voestalpine. This project is about the exploration of steel surfaces on steels that is used or will be used in the sinterplant of the voestalpine. The surfaces were tested via Hightemperature-Cyclic voltammetry.

There were different samples, made out of plant steel and samples with a new composition, used. In this new samples the main alloy content is aluminium and was used in concentrations of 15%/20%/25%/30%. In some samples 1% magnesium was added as an alloy component. To simulate the sinter furnace the measurements were carried out under 500, 600, and 700°C. To further better the simulated conditions, the samples were measured with salt-mixtures ($\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$) that resemble the sinterash on them. As a reference point the current density at 0V was used because it can be attributed completely to the sample.

The measurements showed that the samples with 20% and 25% had a lower current density than the sample with 15%. In the samples with 1% magnesium however the current density is rising. Also the measurements with the salt mixtures showed that samples with higher aluminium content had a lower current density. However again the samples with magnesium showed increased current densities.

In the thesis it was shown that increased aluminium content improves the resistance against high temperature and corrosion. The results of the thesis are used in the project and can help to improve the steel-alloys used in the sinter furnace.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Projekt	7
1.2	Zielsetzung	7
2	Messtechnische Grundlagen	8
2.1	Hochtemperatur-Korrosion	8
2.1.1	Roststäbe in der Sinteranlage	8
2.2	Theorie der Zyklovoltammetrie	9
2.2.1	Hochtemperatur-Zyklovoltammetrie	11
2.2.1.1	Elektrolyt	11
3	Experimenteller Teil	12
3.1	Vorbereitung	12
3.1.1	Präparation der Proben	12
3.1.2	Salzmischungen	14
3.2	Hochtemperatur-Zyklovoltammetrie	16
3.2.1	Versuchsaufbau	16
3.2.2	Auswertung	21
4	Ergebnisse	25
4.1	Sinterproben	25
4.2	Messungen mit Salzproben	28
4.2.1	Salz mkI	29
4.2.1.1	1.4777	29
4.2.1.2	Fe25Al	30
4.2.2	Salz mkII	31
4.2.2.1	Fe15Al	31
4.2.2.2	Fe20Al	32
4.2.2.3	Fe20Al1Mg	33
4.2.2.4	Fe25Al	34
4.2.2.5	Fe25Al_cast	35
4.2.2.6	Fe25Al1Mg	36
4.2.3	Salz mkIII	37
4.2.3.1	Fe15Al	37
4.2.3.2	Fe20Al	38
4.2.3.3	Fe20Al1Mg	39
4.2.3.4	Fe25Al	40
4.2.3.5	Fe25Al_cast	41
4.2.3.6	Fe25Al1Mg	42
4.2.3.7	Zusammenfassung	43
4.3	Zyklische Messungen	46

5	Diskussion und Zusammenfassung	48
6	Ausblick	50

1 Einleitung

1.1 Projekt

Diese Arbeit wurde im Zuge eines Projektes im Auftrag der voestalpine durchgeführt. Dieses Projekt wurde an der CEST-Außenstelle (Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie) an der TU-Wien durchgeführt.

Roststäbe die im Ofen der Sinteranlage in der voestalpine eingesetzt werden, müssen einer großen Belastung standhalten. Einerseits kommt es durch die hohe Temperatur und die eingesetzten Sintermaterialien zur Korrosion und andererseits führt die Bewegung des Materials auf diesen Röststäben zum Abrieb. Die Roststäbe müssen durch diese Belastung laufend ausgewechselt werden und verursachen so sehr hohe Kosten. In diesem Projekt sollen neue Materialien untersucht werden, um diese Stäbe widerstandsfähiger und kosteneffizienter zu machen.

In dieser Arbeit wurde die Korrosionsbelastung von neuen Materialien unter simulierten Bedingungen untersucht. Hauptsächlich wurden, um einen Vergleich mit herkömmlichen Eisen-Chrom-Stahl zu haben, Eisenaluminide untersucht.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, das derzeit im Sinterofen verwendete Material zu untersuchen und mit neuen Materialien zu vergleichen. Die harten Bedingungen im Sinterofen sollen möglichst nahe im kleinen Aufbau simuliert werden und so die Korrosionsbelastung der verschiedenen Materialien verglichen werden.

2 Messtechnische Grundlagen

2.1 Hochtemperatur-Korrosion

Die Hochtemperaturkorrosion wird meistens als eine trockene Korrosion bezeichnet da normalerweise keine wässrigen Elektrolyte für die Korrosion verantwortlich sind. [1] Es gibt einen Entwurf für eine ISO Definition der Bedingungen über 100°C als Hochtemperatur bezeichnet da keine wässrige Phase mehr vorhanden ist. [2] Jedoch ist diese Definition in vielen Bereichen zu niedrig angesetzt und oft werden Temperaturen ab 200°C als Hochtemperatur bezeichnet, da erst ab hier die typischen Formen der Hochtemperaturkorrosion durch ein Halogen (z.B.: Chlor) beginnen vorzukommen, wobei der signifikante Unterschied zur "normalen" Korrosion der fehlende wässrige Elektrolyt ist.

2.1.1 Roststäbe in der Sinteranlage

Werkstoffe die für Roststäbe verwendet werden müssen, um der erhöhten Temperatur entgegen zu wirken, eine Schutzschicht ausbilden oder besitzen. Hierbei wird zwischen Chromoxidbildnern, die eine stabile Cr_2O_3 -Schicht bilden, und Aluminiumoxidbildnern, die eine stabile Al_2O_3 -Schicht bilden, unterschieden.

Der zurzeit in der Sinteranlage verwendete Stahl vom Typ 1.4777 hat einen sehr hohen Chromgehalt und wenig Nickel enthalten (Zusammensetzung: Tab.: 1) und ist dadurch ein Cr_2O_3 -Bildner. Jedoch hat in Schwefel und Chlor-haltiger Atmosphäre ein Al_2O_3 bessere Eigenschaften [3].

Element	Massenanteil [w%]
Chrom	27,0-30,0
Kohlenstoff	1,20-1,40
Mangan	0,5-1,0
Silicium	1,0-2,5
Nickel	1
Phosphor	0,035
Schwefel	0,03
Molybdän	$\leq 0,50$

Tabelle 1: Zusammensetzung von Stahl 1.4777

2.2 Theorie der Zyklovoltammetrie

Werden in einem System Elektrodenparameter, Strom, Potential oder Konzentration schnell verändert so braucht das System etwas Zeit um den neuen stationären Zustand zu erreichen. Werden die Elektrodenparameter nun sehr langsam verändert nähert man sich dem stationären Zustand an. Um nun eine vernünftige Versuchszeit zu garantieren, sollten die Parameteränderungen so schnell gewählt werden, dass trotzdem mehrere Zyklen im Voltammogramm das gleiche Aussehen haben, wie im stationären Zustand der Fall wäre. Hierbei spricht man dann von einem quasistationären Zustand. Bei der Zyklovoltammetrie kurz CV möchte man aus diesem Grund an den Elektroden ebensolche quasistationären Zustände.[4] [5]

Die CV ist eine Messmethode bei der ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf vorgegeben wird und an der Arbeitselektrode der resultierende Strom gemessen wird. Daraus ergibt sich ein Strom-Potential-Diagramm. Normalerweise werden solche Messungen in einem wässrigen Elektrolyten und mit einer 3-Elektrodenschaltung durchgeführt. Mit einer Arbeitselektrode, einer Bezugslektrode und einer Gegenelektrode. Aus den Spannungswerten erhält man qualitative, also thermodynamische Informationen. Aus den Stromwerten wiederum erhält man quantitative, also kinetische Informationen. Jedoch ist die Peakstrombestimmung, aufgrund unklarer Ladungskorrekturen, nicht genau genug, um sehr präzise die quantitativen Eigenschaften des Systems zu messen [5]. Das negative und positive Umkehrpotential werden so gewählt, dass eine geringe Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung vorliegt. Es wird dadurch eine für jeden Zyklus klar definierte Oberfläche geschaffen und die Zyklen sind sehr gut reproduzierbar. Durch Reaktionen der Elektrodenoberfläche mit dem Elektrolyten (Adsorption) oder mit Stoffen die im Elektrolyten enthalten sind, können nun Ströme gemessen werden die im Strom-Potential-Diagramm sichtbar werden.[4]

Im folgenden Diagramm Abb.1 ist eine solche Strom-Potential Kurve von Platin in Wasser zu sehen. Durch die Adsorption und Desorption von Wasserstoff bzw. Sauerstoff an der Oberfläche kommt es nun zu den positiven und negativen Stromspitzen. Das Strommaximum entsteht, da nach Erreichen des Standardredoxpotentials die Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies auf 0 abfällt und gleichzeitig das Wachstum der Diffusionsschicht beginnt.[4] In diesem Punkt ergibt sich für die Stromdichte ein Maximum. Wird nun das Potential bei einem Umkehrpotential wieder zurücklaufen gelassen ergibt sich nun in kathodischer Stromrichtung ein Stromdichtemaximum. Jeder Peak kann nun so einem bestimmten Sorptionsvorgang bzw. einer bestimmten Oxidations- oder Reduktionsreaktion zugeordnet werden und so die Schichtbildung genau untersucht werden.

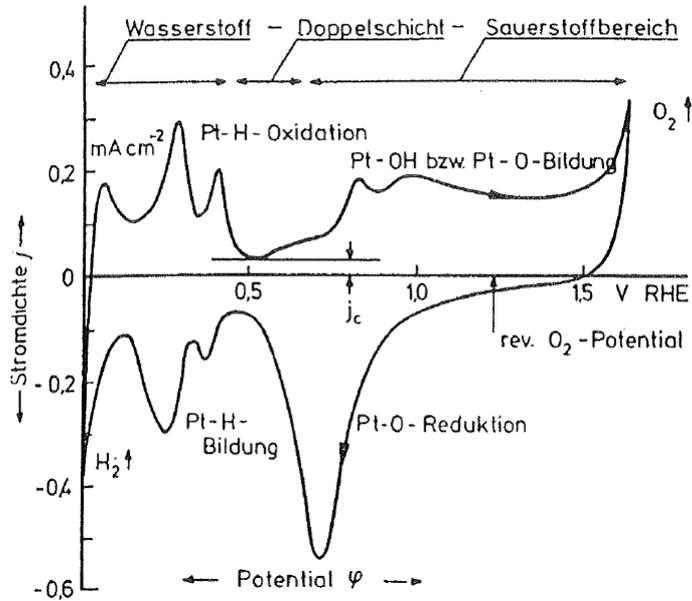


Abbildung 1: Deckschichtdiagramm von Platin in 1 N Kaliumhydroxidlösung mit 100mVs^{-1} [4]

Diese Dreicksdiagramme können sich nun je nach den vorhandenen Parameter verändern. Vor allem das Elektrodenmaterial und chemisch aktive Substanzen im Elektrolyten können das Aussehen verändern. Deshalb ist darauf zu achten diese Parameter so konstant wie möglich zu halten. Das Umkehren des Potentials und dem Rücklauf bis zum ursprünglichen Potential ergibt einen zyklischen Verlauf da beim Zurücklaufen eine zweite Stromwelle entsteht wie in Abb.1 sichtbar.

Somit wird in der experimentellen Praxis versucht möglichst nahe an den quasistationären Zustand heranzukommen. Es können nun Rechnungen und Auswertungen ange stellt werden, die anhand des Verhältnisses der Peakstromdichten und der Peakpotentiale, Hinweise auf die im System vorliegenden Mechanismen geben.

2.2.1 Hochtemperatur-Zyklovoltammetrie

Hochtemperatur-Zyklovoltammetrie kurz HT-CV ist eine Methode bei der die Messmethode der Zyklovoltammetrie unter hoher Temperatur, über 400°C, durchgeführt wird. Normalerweise wird die Zyklovoltammetrie in wässrigen Milieu durchgeführt und Wechselwirkungen (Schichtauf- und abbau) an den Phasengrenzen untersucht. Hierbei sind dies meist Fest-Flüssig Grenzschichten (Feststoffelektrode in Elektrolytlösung), aber auch Flüssig-Flüssig Grenzschichten können untersucht werden. [5] Bei diesen hohen Temperaturen sind die Grenzschichten meist Fest-Fest Phasengrenzen jedoch mit möglichen Zusätzen (z.B Salze) gibt es auch hier Fest-Flüssig Grenzschichten. Bei diesen Temperaturen haben, zusätzlichen zu den Grenzschichteffekten, auch die ablaufenden Reaktionen im System eine Auswirkung auf die Voltammogramme. Somit können hier Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen, Oxidation und Korrosion, gemacht werden.

2.2.1.1 Elektrolyt

Bei diesen hohen Temperaturen kann die CV natürlich nicht mehr im wässrigen Milieu durchgeführt werden, sondern nur mit einem Feststoffelektrolyten. Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid kurz YSZ eignet sich für solche Anwendungen besonders gut. Es verfügt bei hoher Temperatur über eine hohe Sauerstoffleitfähigkeit, bei 1000°C ca. 0,14 S/cm[6], und diese ist auch größtenteils unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. [6]

3 Experimenteller Teil

3.1 Vorbereitung

Die verwendeten Proben wurden über 2 Verfahren hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Proben direkt von voestalpine wurden durch Gießen hergestellt. Die Proben von der Arbeitsgruppe Pulvermetallurgie am Institut für Chemische Technologie und Analytik der TU Wien wurden durch Sintern hergestellt.

In der folgenden Tabelle 2 sind alle mit HT-CV gemessenen Proben, und ihre Zusammensetzungen zu finden.

Probe	Fe [w%]	Al [w%]	Mg [w%]
Fe15Al	85	15	0
Fe20Al	80	20	0
Fe25Al	75	25	0
Fe30Al	70	30	0
Fe15Al1Mg	84	15	1
Fe20Al1Mg	79	20	1
Fe25Al1Mg	74	25	1

Tabelle 2: Proben die mit HT-CV gemessen wurden

3.1.1 Präparation der Proben

Für die HT-CV-Messungen mussten die Proben in eine, im verwendeten Aufbau anwendbare, Form gebracht werden. Deshalb wurden alle Proben in kleine Probenstücke (ca. 1,5x1,5x0,3 mm) zerteilt. Dies wurde auf einer Struers Secotom-10 Schneidemaschine mit einer Al_2O_3 -Trennscheibe 50A20 durchgeführt.

Die Oberfläche jeder Probe wurde vor der Messung noch mit der Hand am Schleifpapier bearbeitet. Um eine möglichst gleichmäßige und bei allen Proben gleiche Oberfläche zu erzielen wurde mit einem grobkörnigen SiC-Schleifpapier P500 begonnen und Stufenweise über P1200 und P2400 hin zu P4000 geschliffen. Danach wurden die Proben für 5 min noch im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt um die Oberflächen von etwaigen Schleifrückständen zu reinigen.

Auch das als Bezugs elektrode verwendete Kupferplättchen wurde in gleicher Weise behandelt um auch hier bei allen Oberflächen den gleichen Zustand zu erzielen. Dies wurde mit anderen Schleifpapieren durchgeführt um eine Querkontamination zu verhindern, auch muss dies für jede Messung neu wiederholt werden.

Wie in Punkt 2.2.1.1 beschrieben wurde in unserem Aufbau ein YSZ-Plättchen (ca. 10x10x1 mm) als Feststoffelektrolyt verwendet, auch von diesem wurde die Oberfläche mit einer Poliermaschine (Struers Tegrapol-31) mit den Polierscheiben Piano220 und Piano1200 behandelt. Eine Seite des Plättchens wurde mit einer Piano4000 Scheibe noch zusätzlich poliert. Auch das YSZ-Plättchen wurde mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

Um den Kontakt der Gegenelektrode zum Festelektrolyt zu verbessern wurde anschließend die rauere Seite platinieren. Hierzu wurde eine Platin-Paste aufgetragen und die organischen Anteile dieser Paste mit einem Propan-Brenner verbrannt, um eine stabile Platinschicht auf dem Plättchen herzustellen. Ein so präpariertes YSZ-Plättchen kann für mehrere Messungen und Messzyklen verwendet werden bis der Kontakt der Elektrode durch den Abrieb bei der Manipulation nicht mehr gewährleistet ist.

Bei der Probenpräparation muss darauf geachtet werden, dass die Oberflächen sehr sauber und gleich behandelt werden, sodass ein guter Kontakt immer gewährleistet wird. Bei den hohen Temperaturen, die bei diesen HT-CV-Messungen vorliegen, kann es sehr einfach passieren, dass der Kontakt sonst verloren geht und die Messung verworfen werden muss.

3.1.2 Salzmischungen

Für die Messungen mit einer Salzmischung wurde als Vorgabe die Zusammensetzung von Sinteraschen aus der Sinteranlage der voestalpine genommen. Diese Zusammensetzung wurde mittels EDX-Messungen aus den Sintersaugkästen ermittelt und gemittelt [7], die Mittelwerte aus diesen Messungen sind in Tabelle 3 angegeben.

	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	
Sintersaugkastenäsche	0,36%	0,94%	1,17%	1,53%	4,58%	6,33%	8,61%	5,44%	0,39%	29,36%
Abscheideräsche	0,32%	2,95%	1,46%	2,92%	1,49%	5,58%	6,33%	16,52%	0,93%	38,49%
Planmüller	0,07%	1,47%	0,25%	1,42%	0,11%	0,06%	0,25%	3,79%	0,97%	8,38%
Mean	0,25%	1,78%	0,96%	1,96%	2,06%	3,99%	5,06%	8,58%	0,76%	25,41%
Normiert	1,26%				10,31%	20,00%	25,39%	43,04%		

Tabelle 3: Elementanalysen der Sinteräsche

Die Salzmischungen wurden nach dieser Vorgabe erstellt und hergestellt. Jedoch wurden die Elemente Mg, Al, Si und Mn vernachlässigt da diese die Freiheitsgrade des zu untersuchenden Systems stark erhöhen würde und der Fokus liegt auch auf Elemente die für Salzschnmelzen im niederen Hochtemperaturbereich (400°C-700°C) verantwortlich sind. Für die erste Salzmischung mkI wurde noch ein höherer Anteil an KCl beigemischt und kein Calcium verwendet. Auch wurde $K_2S_2O_7$ hinzugegeben damit eine schmelzflüssige Phase schon ab 420°C eine Erhöhung der Reaktionskinetik bringt. Die Salzmischungen mkII und mkIII wurden näher an der Realität hergestellt wobei bei mkIII anstatt KCl, NaCl verwendet wurde. Auch wurde der in der Sinteräsche enthaltene Kohlenstoff nicht berücksichtigt da er keine Auswirkung auf das Korrosionsverhalten hat. Aus dem selben Grund wurden auch Konzentrationen von unter 0,1% vernachlässigt.

In den folgenden Tabellen 4,5 und 6 sind die Zusammensetzungen der 3 Salzmischungen zu finden. Die tatsächlichen Einwaagen für $CaCl_2$ und $CaSO_4$ sind erhöht da diese aus den Dihydraten ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) eingewogen wurden.

Soll. wt%	Gewicht	Salz	Tats. Einwaage
5,0%	1,0g	NaCl	1,0g
72,0%	14,8g	KCl	14,8g
18,0%	3,7g	$CaCl_2$	4,9g
0%	0,0g	$CaCO_3$	0,0g
0%	0,0g	$CaSO_4$	0,0g
5%	1,0g	$K_2S_2O_7$	1,0g
100%	20,6g		21,8g

Tabelle 4: Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkI

Soll. wt%	Gewicht	Salz	Tats. Einwaage
0,0%	0,0g	NaCl	0,0g
10,0%	1,7g	KCl	1,7g
0,0%	0,0g	CaCl ₂	0,0g
15,0%	2,5g	CaCO ₃	2,5g
75,0%	12,5g	CaSO ₄	15,8g
0%	0,0g	K ₂ S ₂ O ₇	0,0g
100%	16,7g		20,0g

Tabelle 5: Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkII

Soll. wt%	Gewicht	Salz	Tats. Einwaage
10,0%	1,7g	NaCl	1,7g
0,0%	0,0g	KCl	0,0g
0,0%	0,0g	CaCl ₂	0,0g
15,0%	2,5g	CaCO ₃	2,5g
75,0%	12,5g	CaSO ₄	15,8g
0,0%	0,0g	K ₂ S ₂ O ₇	0,0g
100%	16,7g		20,0g

Tabelle 6: Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkIII

In Tabelle 7 ist ein Überblick über die Salze im Vergleich mit der Zusammensetzung der Sinterasche zu sehen. Das Salz mkI enthält sehr viel Chlorid und auch extra Kaliumdisulfat. Daher hat dieses ein sehr aggressives Korrosionsverhalten aber die Zusammensetzung ist nicht sehr nahe an der Realität der Sinterasche angepasst. Die Salzmischungen mkII und mkIII sind daher für die Auswertung der Messungen relevanter.

	Na [w%]	S [w%]	Cl [w%]	K [w%]	Ca [w%]
Sinterasche	1,26	10,31	20,00	25,39	43,04
mkI	3,87	0,32	50,49	43,71	1,62
mkII	0,00	17,92	26,21	26,21	29,66
mkIII	29,22	15,66	29,22	0,00	25,91

Tabelle 7: Vergleich Zusammensetzungen Sinterasche und Salze mkI, mkII, mkIII

3.2 Hochtemperatur-Zyklovoltammetrie

3.2.1 Versuchsaufbau

In dieser Anwendung wurde eine 4-Elektroden Anordnung verwendet. Diese ist in Abb. 2 dargestellt.

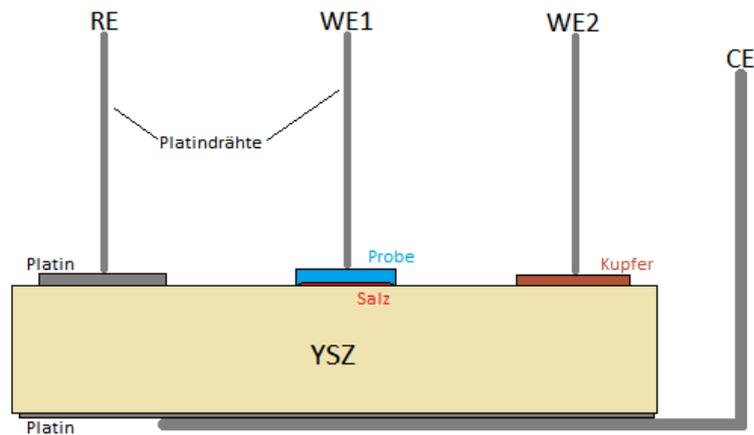


Abbildung 2: 4-Elektrodenanordnung der HT-CV

Wie in den Abbildungen 2 und 4 zu sehen, wird in der Messzelle das YSZ-Plättchen auf den Platindraht gelegt der als Gegenelektrode (CE) funktioniert. Die Referenzelektrode (RE) und die beiden Kontakte für die Arbeitselektroden (WE1 und WE2) sind Platindrähte die durch ein Korundröhrchen gezogen sind und können so mit einer Feder auf das YSZ-Plättchen gedrückt werden. Dadurch kann nun auch ein Platinplättchen als Referenzelektrode auf das YSZ-Plättchen geklemmt werden. Die Probe und ein Kupferplättchen können unter den beiden Zuleitungen für die Arbeitselektroden eingeklemmt werden. Es kann so bei sauberen Elektroden immer ein guter Kontakt gewährleistet werden deshalb sollten vor jeder Messung die Platindrähte noch mit einem Schleifpapier abgeputzt werden da es durch vergangene Messungen bei hohen Temperaturen zu Rückständen kommen kann, die die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Wenn mit einer Salzmischung gemessen wird, wird etwas Salz zwischen Probe und YSZ-Plättchen geklemmt. Dies sollte möglichst fein in geringen Mengen passieren um auch hier einen guten Kontakt sicherzustellen.

Der ganze Aufbau inklusive PC und Potentiostat ist in Abbildung 3 zu sehen. Der Probenhalter wird nun in eine dichte Quarz-Glasröhre geschoben die mit Argon gespült werden kann. Diese Röhre wird auch direkt in den Röhrenofen geschoben wie in Abb. 3 links zu sehen. Das Ganze wird mit einer von der Arbeitsgruppe in Delphi selbst programmierten Software angesteuert. Die Elektroden werden über den Potentiostaten Schlumberger Solartron SI1286 gesteuert. Die Temperatursteuerung wird über 2 PID Reglern, in Abb. 3 rechts, durchgeführt, da für die Regelung der Ofentemperatur einerseits die Temperatur im Ofen und andererseits, mittels eines Thermoelements Typ K, direkt in der Messzelle aufgezeichnet wird.



Abbildung 3: Aufbau der HT-CV Messvorrichtung

Die vorbereiteten Proben wurden in unseren Probenhalter der in Bild 4 zu sehen ist eingespannt.

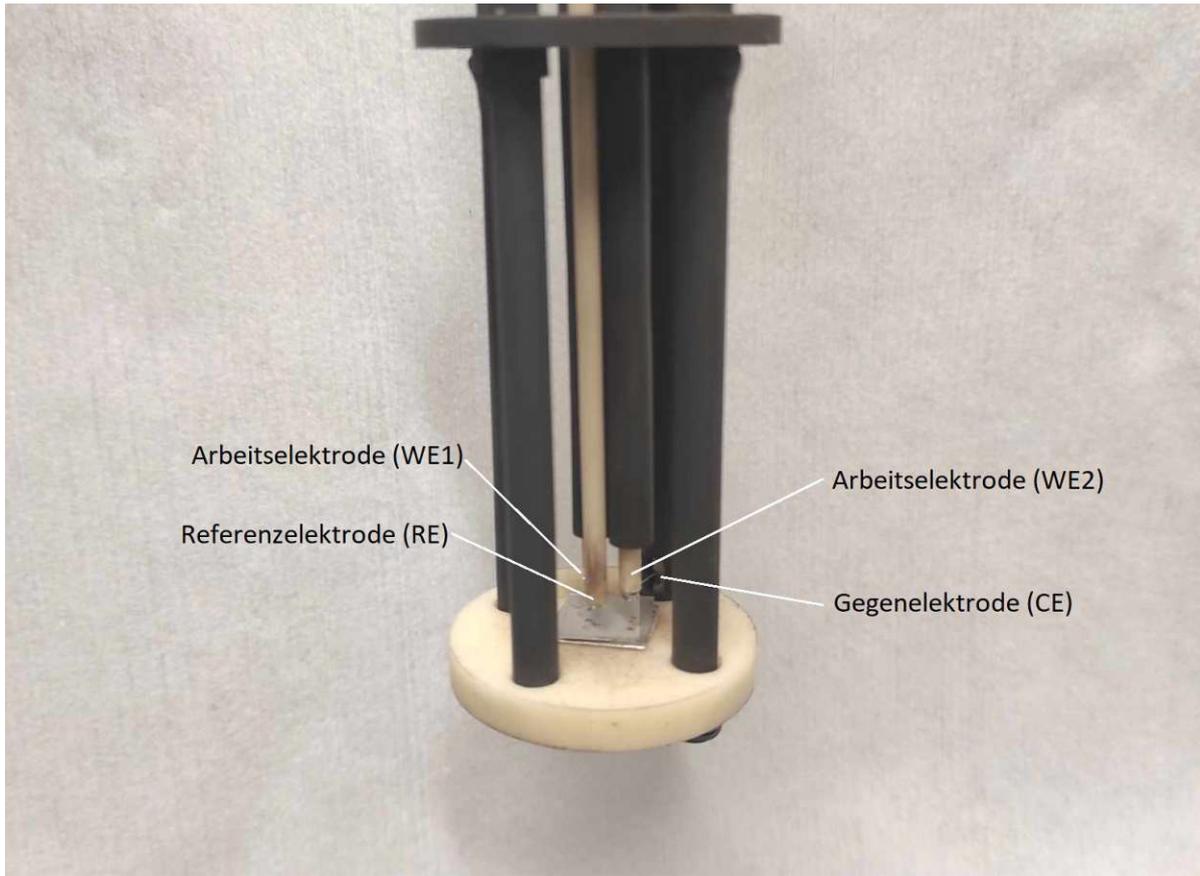


Abbildung 4: Probenhalter für die HT-CV-Messungen

In unserer Anwendung ist es wichtig die Kontakte vorher zu säubern und nach dem einspannen der Proben den Kontakt zu überprüfen da es bei den hohen Temperaturen zu Rückständen und starken Veränderung kommen kann und so eine möglichst fehlerfreie Messung gewährleistet wird.

Die Versuche wurden mit folgendem Temperaturprogramm Abb.5 durchgeführt.

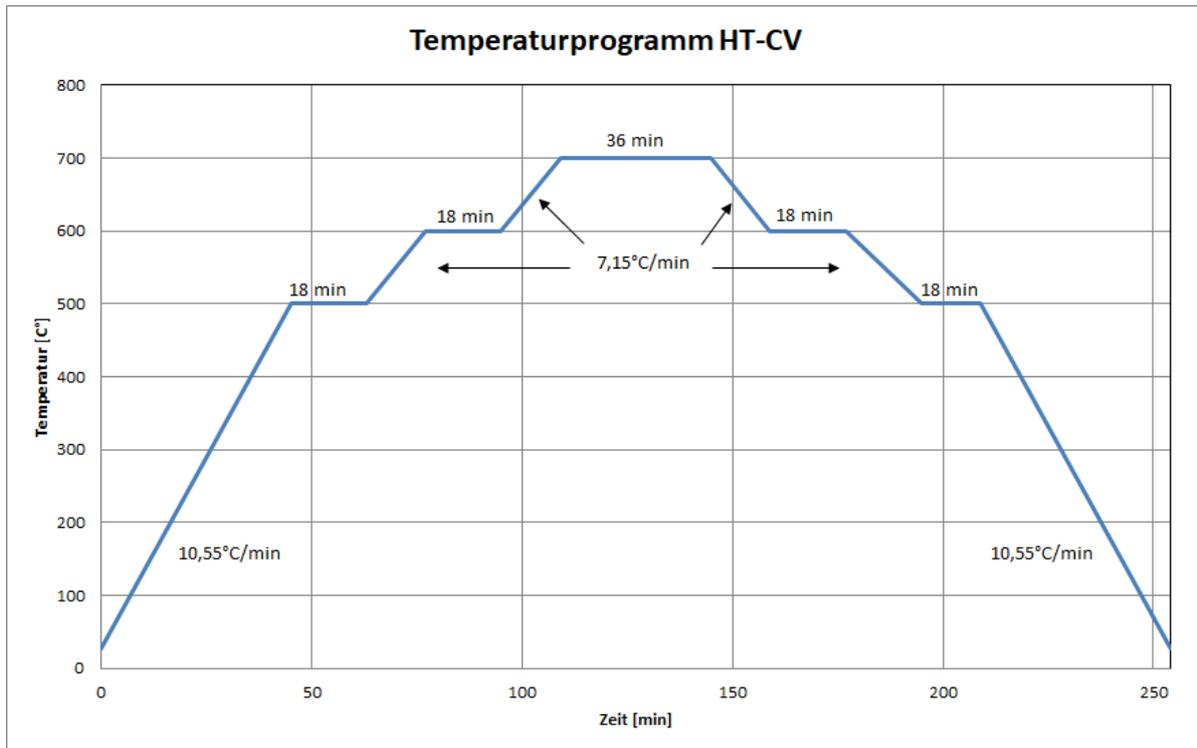


Abbildung 5: Temperaturprogramm für die HT-CV

Auf jeder Stufe wurde eine Doppelmessung durchgeführt. Für die Auswertung wurden jedoch nur die Messungen beim Abkühlen verwendet. Bei 500°C und 700°C wurde, jeweils zwei mal, das Kupfer als Standard gemessen. Die Kupfermessungen wurden durchgeführt um den Partialdruck von Sauerstoff zu bestimmen da dieser notwendig ist um thermodynamische Daten aus den Messungen zu erhalten und um diese möglicherweise mit externen Daten zu vergleichen.

Anhand des Temperaturprogramms ist auch sichtbar, da nur die Stufen beim Abkühlen für die Auswertung herangezogen wurden, dass die Messwerte erst ca. 120-200 min nach Starten des Programms gemessen werden. Das ganze Temperaturprogramm musste aufgrund des Aufbaus und der Geräte auch immer komplett manuell durchgeführt und auch die Messungen manuell gestartet werden. Auch wurden die Messungen von 2 Personen durchgeführt, so konnte nicht zur Gänze gewährleistet werden, dass die Messungen konstant mit ganz gleichem Zeit-Programm und immer zu den gleichen Zeiten durchgeführt werden.

Um mögliche Unterschiede durch diese Inkonsistenzen während den Messungen bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden zyklische Messungen durchgeführt. Bei diesen zyklischen Messungen wurde das selbe Temperaturprogramm verwendet und das ganze wurde zwei mal durchlaufen. Zwischen den 2 Zyklen wurde bei 500°C gehalten und anschließend der 2. Messzyklus gestartet.

Durch die Messungen mit Salz und durch dieses 2-fache Durchlaufen des Messzyklus war der ganze Messaufbau lange unter sehr hohen Belastungen. Daher musste nach diesen Messungen besonders auf Sauberkeit geachtet werden und die Quarzröhre und das Aluminiumoxidgestell mussten sorgfältig gereinigt werden. Ansonsten könnten etwaige Ablagerung durch die lange Hochtemperaturbelastung in den Versuchsaubau „eingebraunt“ werden. Dies kann zu langfristigen Veränderungen bei den Messungen führen bzw. die Apparatur unbrauchbar machen.

3.2.2 Auswertung

Falls ein reversibles Verhalten der Sauerstoffelektrode vorliegt wird das Referenzelektrodenpotential über den pO_2 der Messzelle bestimmt. [8] Die Kupfermessungen wurden herangezogen um den pO_2 der Messzelle zu bestimmen und mit diesem konnte die Referenzelektrode kalibriert werden.

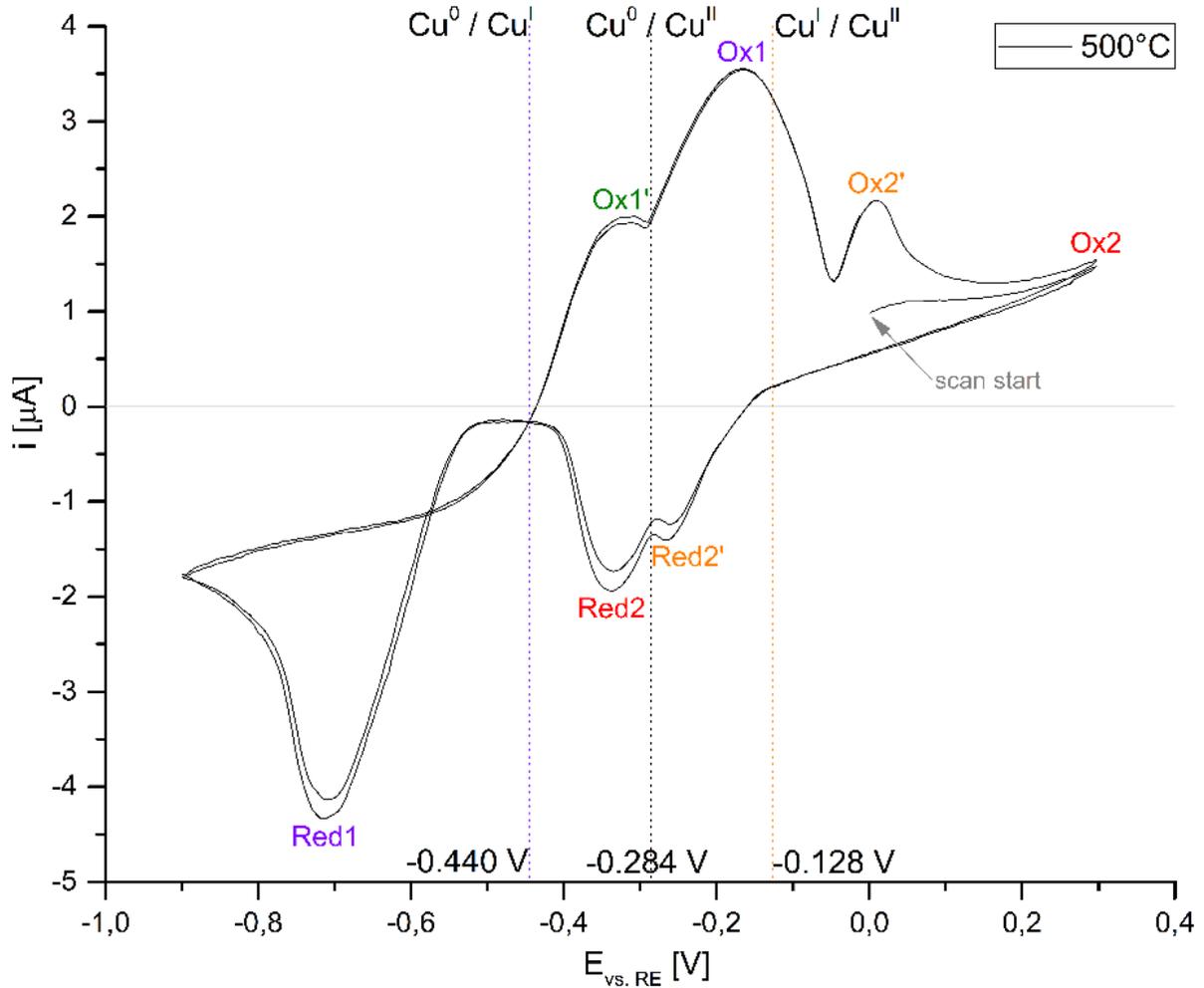


Abbildung 6: Kupfermessung bei 500°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]

Wie in der Abbildung 6 zu sehen sind die Oxidations- und Reduktionspeaks eindeutig zuordenbar. Die Positionen dieser sind bei 10^5Pa bekannt und über die Verschiebung bei geringeren Druck kann nun der pO_2 für jede Messung bestimmt werden. Bei einem niedrigeren pO_2 verschieben sich die Potentialwerte in den positiven Bereich. Daher wurden die Potentialwerte der Probe zur Korrektur um den Betrag der Substraktion in die Richtung des kathodischen Bereichs verschoben. [9]

$$E_{ROE}^{Probe} = E_{RE}^{Probe} - (E_{ROE}^{Cu/Cu_2O} - E_{RE}^{Cu/Cu_2O}) \quad (1)$$

Es kann nun mittels des Korrekturwertes und der Nernstgleichung der pO_2 in der Messkammer im Verhältnis zum Referenzdruckes von $10^5 Pa$ berechnet werden. Normalerweise beträgt, in der gut mit Argon durchgespülten Messzelle, der pO_2 ca. 1-10 Pa.

$$E = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad (2)$$

Aus den durchgeführten Messungen, die immer die Stromdichte gegen das Potential aufzeichnen, werden die Stromdichten bei einem Potential von 0V herausgefiltert und verglichen.

In Abbildung 7 ist eine Probenmessung einer Fe15Al1Mg-Probe zu sehen in der die Übergänge des Eisens klar sichtbar sind Fe^0/Fe^{II} , $Fe^{II}/Fe^{II/III}$ und $Fe^{II/III}/Fe^{III}$. Auch sind die Redoxpeaks (Ox1, Ox2, Ox3, Red2, Red1) zwischen diesen Übergängen klar sichtbar. Der Bereich nach dem letzten Oxidationspeak Ox3 ist der Passivstrombereich. Diese Daten sind nicht gegen die reversible Sauerstoffelektrode korrigiert.

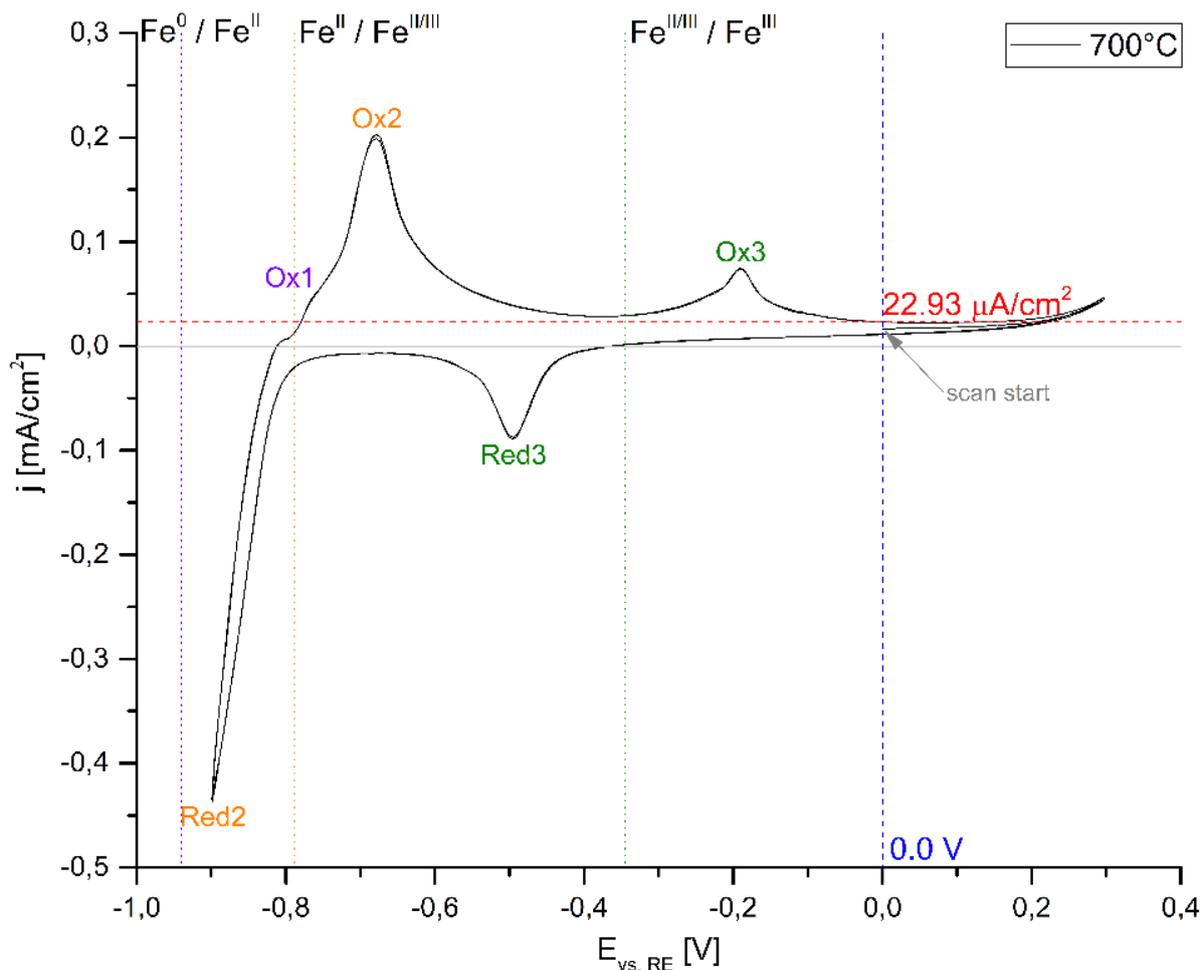


Abbildung 7: Fe₁₅Al₁Mg-Probenmessung bei 700°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs^{-1} Scanrate, unkorrigiert [7]

Im Vergleich dazu ist, in Abbildung 8, das Diagramm einer anderen Probe zu sehen, bei der das Potential gegen die reversible Sauerstoffelektrode korrigiert wurde. Hier ist sichtbar, dass unser relevantes Potential von 0V immer noch im Passivstrombereich liegt und daher sich die Stromdichte nicht stark ändert. Da bei unseren Messungen immer auf gleiche Weise mit Argon gespült wurde, konnte angenommen werden, dass die Atmosphäre ($p\text{O}_2$) konstant und somit die Daten miteinander vergleichbar sind. Das Kupferplättchen wurde trotzdem immer parallel mitgemessen, um den $p\text{O}_2$ zu überprüfen. Die korrigierten Daten, wie in Abb.8, sind jedoch bezogen auf eine Atmosphäre von $p\text{O}_2 = 1\text{ atm}$. Daher ist es notwendig, falls mit theoretischen Daten verglichen werden soll, dass immer gegen den $p\text{O}_2$ korrigiert werden muss.

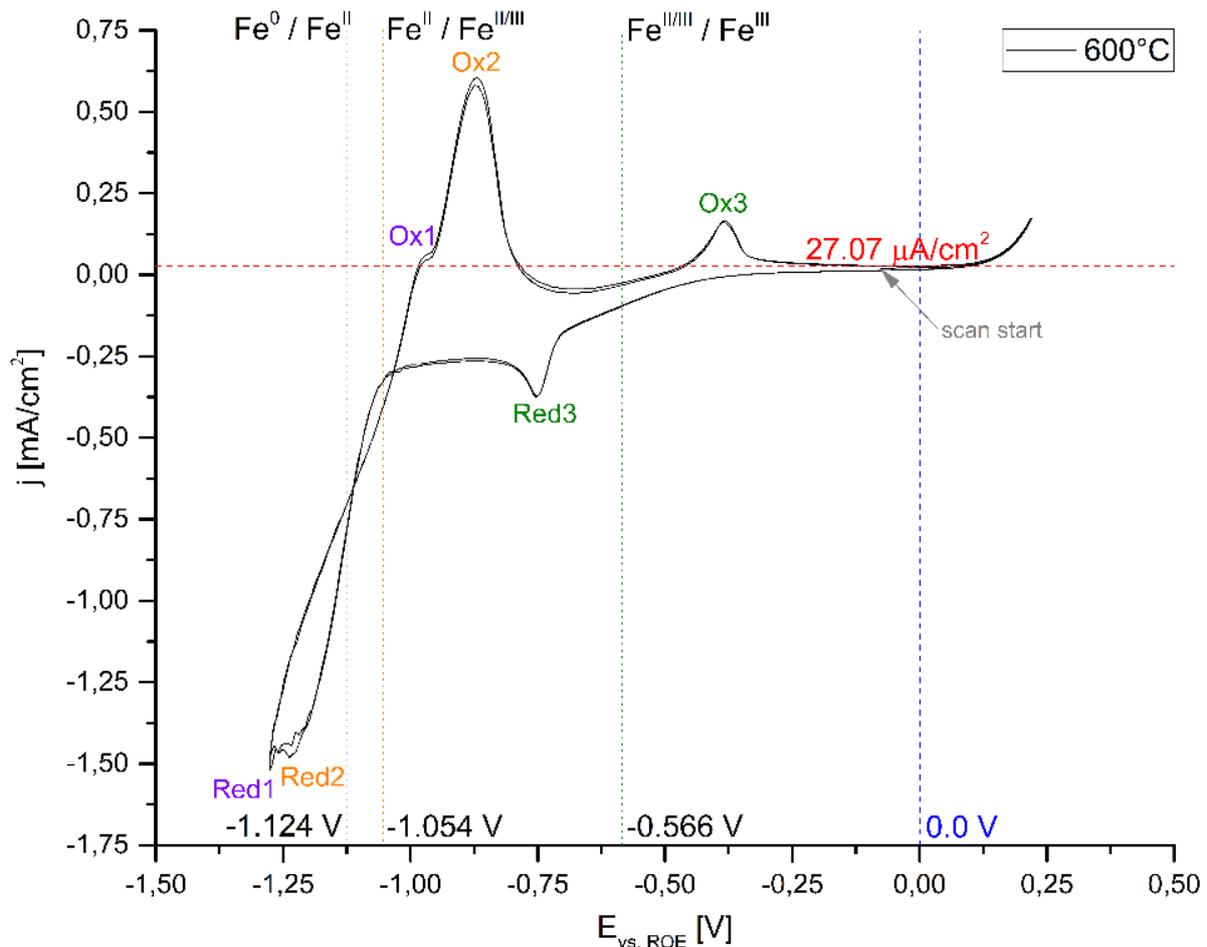


Abbildung 8: Fe₁₀Ni₁₀Cr-Probenmessung bei 600°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs⁻¹ Scanrate, auf ROE korrigiert [7]

Für diese Auswertung wurden nur die Messungen beim Abkühlen im Messzyklus verwendet, da die Daten hier schon näher am Gleichgewicht sind und daher repräsentativer sind. In den Daten wurden die Potentialwerte, wie zuvor erklärt, nicht gegen die reversible Sauerstoffelektrode korrigiert, da diese nur untereinander verglichen wurden und eine Korrektur das ganze deutlich verkomplizieren würde.

Es kann angenommen werden, dass die Stromdichte, die bei 0V abgelesen wird, vollständig von der Probe stammt und dieser Strom so eine ausreichende Beschreibung der Oxidationsvorgänge in der Probe, durch Temperatur und Salze, ist. Um nun auf die Stromdichte umzurechnen, wird der vom PC ausgelesene Strom auf die Fläche der Probe bezogen und deshalb werden die Probenstücke immer genau abgemessen. Von jeder Probe, wurden ohne und mit Salz ca. 6 Messungen durchgeführt und von diesen dann die Mittelwerte zu einem Vergleich herangezogen. Aufgrund von Kontaktproblemen, durch die hohen Temperaturen und der aggressiven Salze, mussten viele Messungen wiederholt werden. Trotzdem zeigten die Mittelwerte von den Messungen die verwendet wurden teilweise stärkere Fehlerbalken.

4 Ergebnisse

4.1 Sinterproben

Die Messungen in folgendem Abschnitt wurden zum größten Teil schon vor dem Beginn dieser Arbeit im Zuge der übergeordneten Dissertation [7] durchgeführt. Es wurden dann einzelne Messungen zu Beginn dieser Masterarbeit durchgeführt um mit den Messgeräten vertraut zu werden und um etwaige fehlende Messungen durchzuführen. Die Hauptaufgabe dieser Arbeit waren die Messungen mit den Salzen und die langen zyklischen Messungen, die normalen salzlosen Messungen sind trotzdem essentiell als Vorbereitung für die Versuche mit Salzen und werden daher hier auch angegeben.

In Diagramm Abb.9 ist zuerst ein Vergleich zwischen allen Proben die direkt gemessen wurden. Es ist hier schon sichtbar, dass ein erhöhter Aluminiumgehalt zu einer geringeren Stromdichte führt welche eine direkte Korrelation mit dem Oxidationsverhalten hat. Es wurden auch Proben gemessen die einen Al-Gehalt unter 15% haben, diese hatten jedoch noch höhere Stromdichten und wurden daher nicht mehr in diesem Vergleich aufgenommen und auch für die Salzmessungen nicht mehr verwendet.

Auch ein zu hoher Al-Gehalt zeigt keine Verbesserung mehr, wie anhand von Fe₃₀Al zu erkennen ist. Die Beimengung von geringen Mengen Magnesium hat bei Fe₁₅Al noch ein starkes sinken der Oxidationsrate zur Folge, zeigt aber bei Fe₂₀Al und bei Fe₂₅Al einen umgekehrten Effekt. Dieser Unterschied ist bei Fe₂₅Al1Mg nicht mehr so groß und der Anstieg ist nur noch gering.

Grundsätzlich zeigen die normalen FeAl-Proben bei 500 und 600°C noch keine hohen Oxidationsraten und bilden dort wahrscheinlich noch stabilere Schutzschichten aus. Bei der gegossenen Probe Fe₂₅Al_{cast}, sowie bei der Kanthalprobe ist dieser Effekt noch schwächer und diese haben auch bei 500°C bzw 600°C schon erhöhte Oxidationsraten. Ein weiterer Versuch mit Zugabe von Titanborid TiB₂ zeigt bei Fe₁₅AlTiB ein leichte Verkleinerung der Oxidationsraten.

Zusätzliche Messungen mit Kanthal APM, einem Fe-Cr-Al-Heizleiterwerkstoff (20,5-23,5% Cr, 5,8% Al)[10], zeigen dass dieser sehr gut mit den anderen mithalten kann, jedoch hat auch dieser Schwächen bei 500°C-600°C.

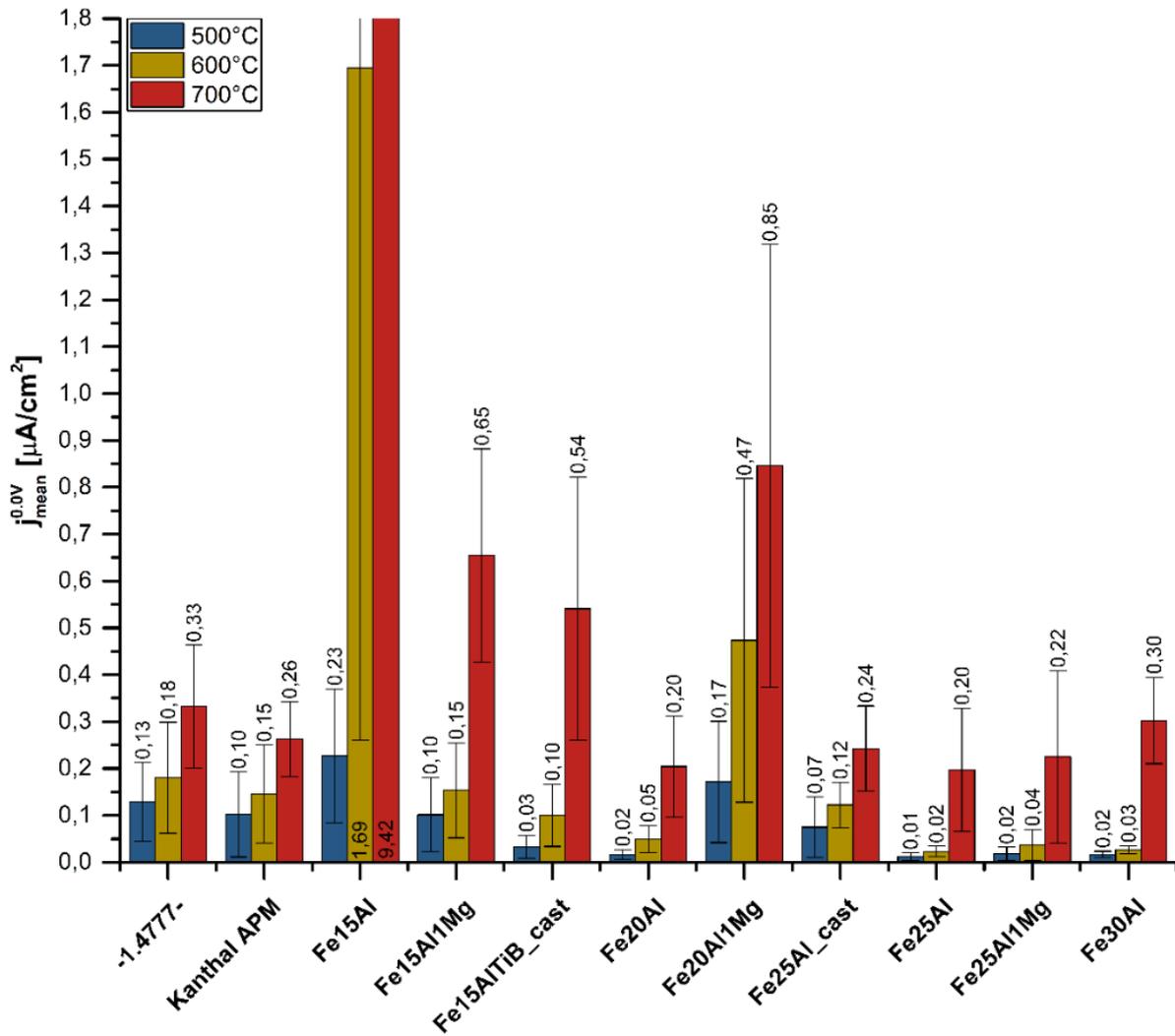


Abbildung 9: HT-CV Ergebnisse aller verschiedenen Proben mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]

Es wurden noch Voroxidationsversuch bei ausgewählten Proben durchgeführt. Hierbei sollen bei einer Voroxidation schon stabile Oxidschichten ausgebildet werden, die dann eine mögliche Verbesserung der Oxidationsraten zur Folge haben. Für diese Versuche wurden die ausgewählten Proben auf 900°C erhitzt und 5h gehalten um anschließend unter Luftausschluss abgekühlt zu werden. In der folgenden Abbildung 10 sind diese Versuche im Vergleich dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich die Oxidationsraten von Kanthal verbessern und von Fe25Al_cast sogar stark verbessern, wodurch angenommen werden kann, dass diese sehr stabile Passivschuttschichten ausbilden. Bei Fe15AlTiB hat die Voroxidation jedoch einen negativen Effekt und die Oxidationsraten verdoppeln sich, deshalb wurde dieser Werkstoff nicht mehr mit Salzen gemessen. Auf Grundlage dieser Vorversuche mit einer Voroxidation wurden später noch weitere Langzeitversuche 4.3 durchgeführt.

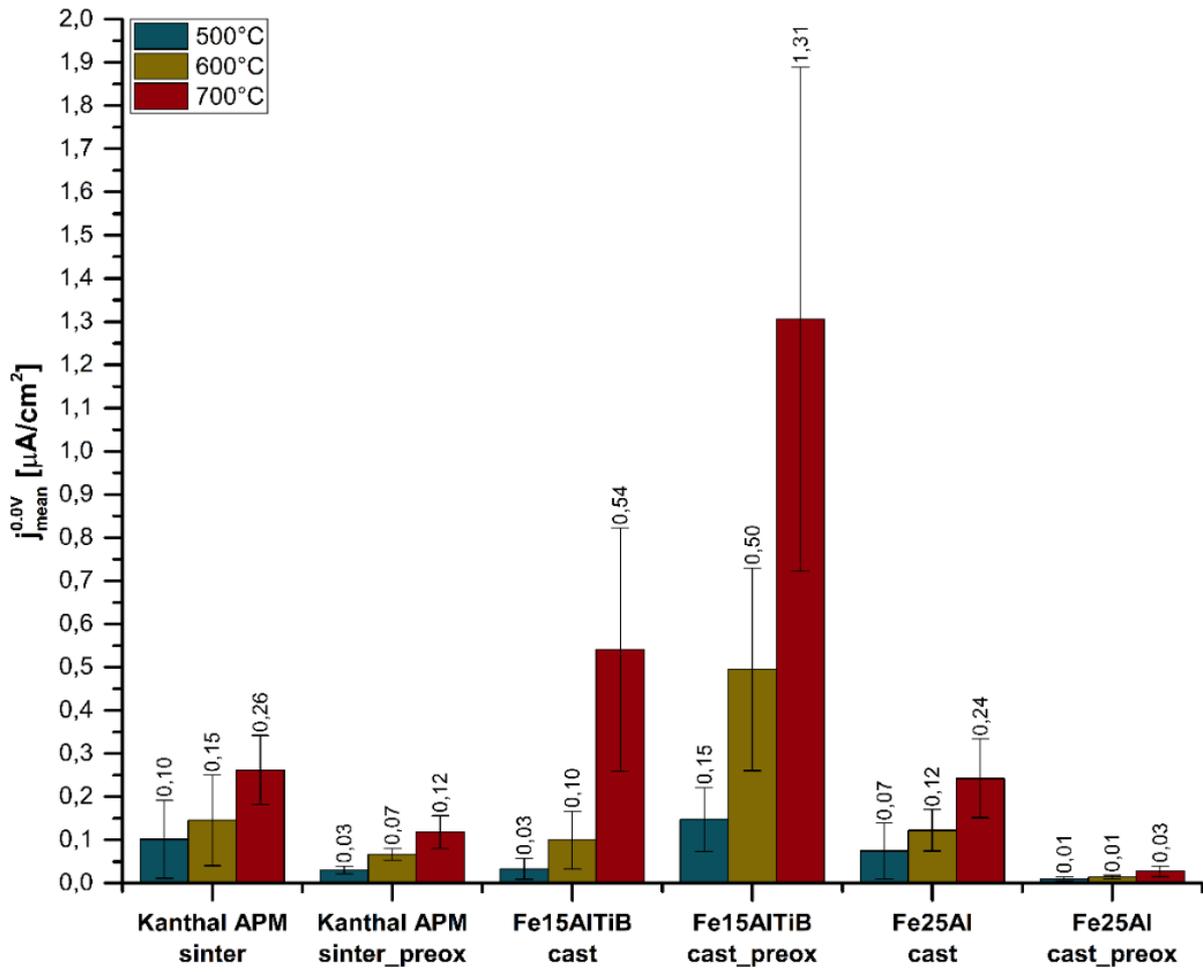


Abbildung 10: HT-CV Ergebnisse von Proben nach einer Voroxidation mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]

4.2 Messungen mit Salzproben

Die Salzmessungen wurden nur von einem Teil der Proben durchgeführt und auch nicht jede dieser Proben mit allen drei Salzen. Diese sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Probe	Fe [w%]	Al [w%]	Mg [w%]	Salzmessungen
1.4777	64-69	-	-	mkI
Fe15Al	85	15	0	mkIIr/mkIII
Fe20Al	80	20	0	mkIIr/mkIII
Fe25Al	75	25	0	mkI/mkII/mkIII
Fe25Al_cast	75	25	0	mkII/mkIII
Fe20Al1Mg	79	20	1	mkII/mkIII
Fe25Al1Mg	74	25	1	mkII/mkIII

Tabelle 8: Proben mit denen Salzmessungen durchgeführt wurden

In den folgenden Diagrammen und Tabellen sind alle Messungen die mit den Salzen durchgeführt wurden aufgeführt. Hierbei handelt es sich wie auch bei allen vorangegangenen Messungen um die Datenpunkte beim Abkühlen. Dabei sind alle Daten angeführt welche für die Auswertung verwendet wurden, wobei alle Werte die fehlerhaft oder Ausreißer waren, herausgenommen wurden. Neben den Einzelmessungen sind in den zweiten Diagrammen immer die Mittelwerte bei den 3 relevanten Temperaturen, mit Fehlerbalken, angegeben. In den zugehörigen Tabellen sind noch einmal die genauen Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben.

4.2.1 Salz mkl

4.2.1.1 1.4777

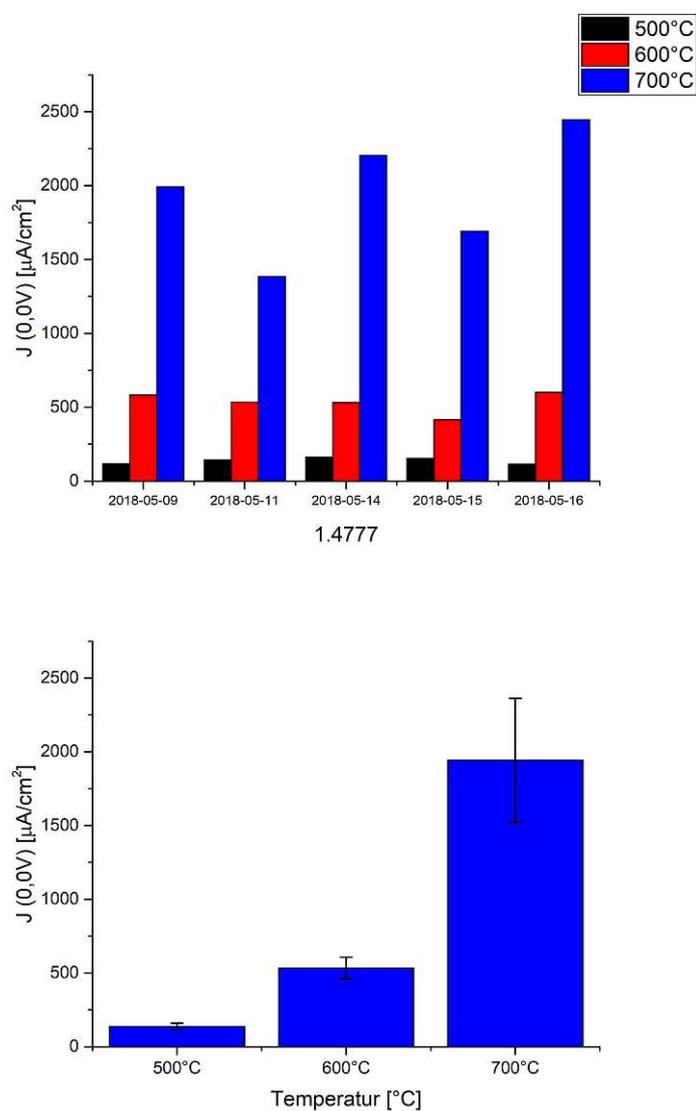


Abbildung 11: Messungen beim Abkühlen der 1.4777-Probe mit mkl-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	137,98	21,29
600	533,05	72,80
700	1944,33	418,13

Tabelle 9: Ergebnisse 1.4777 mit mkl

4.2.1.2 Fe25Al

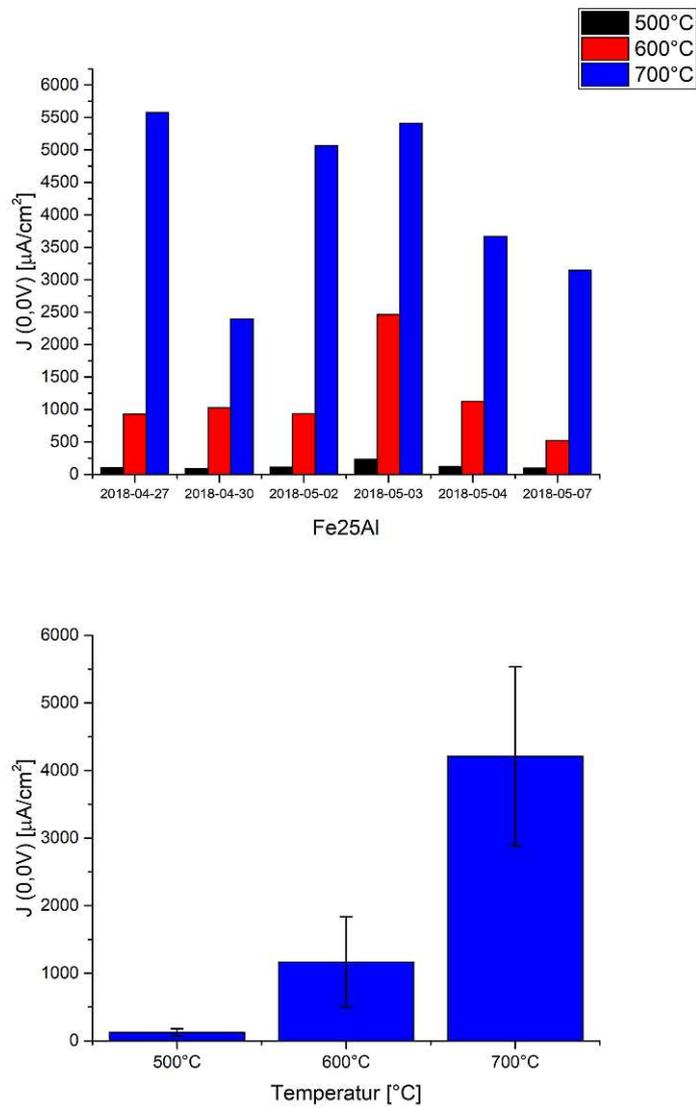


Abbildung 12: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al-Probe mit mkI-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	126,09	52,76
600	1167,51	667,99
700	4210,94	1323,18

Tabelle 10: Ergebnisse Fe25Al mit mkI

4.2.2 Salz mkII

4.2.2.1 Fe15Al

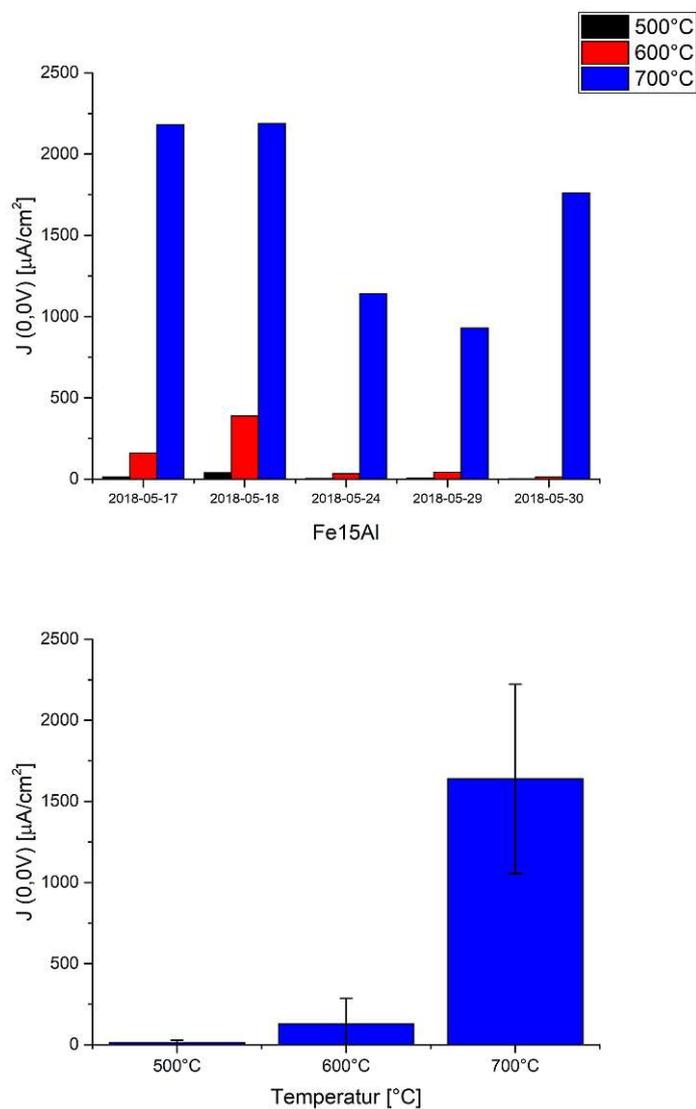


Abbildung 13: Messungen beim Abkühlen der Fe15Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	13,13	15,23
600	127,76	157,05
700	1639,34	583,14

Tabelle 11: Ergebnisse Fe15Al mit mkII

4.2.2.2 Fe20Al

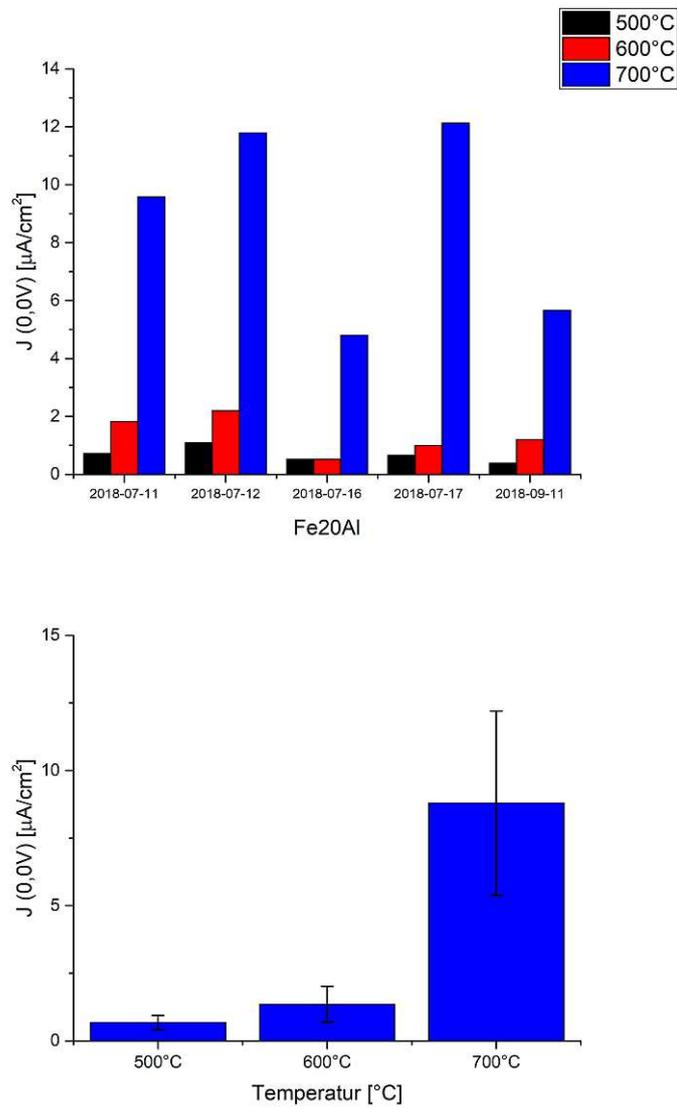


Abbildung 14: Messungen beim Abkühlen der Fe20Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	0,67	0,26
600	1,35	0,67
700	8,79	3,41

Tabelle 12: Ergebnisse Fe20Al mit mkII

4.2.2.3 Fe₂₀Al₁Mg

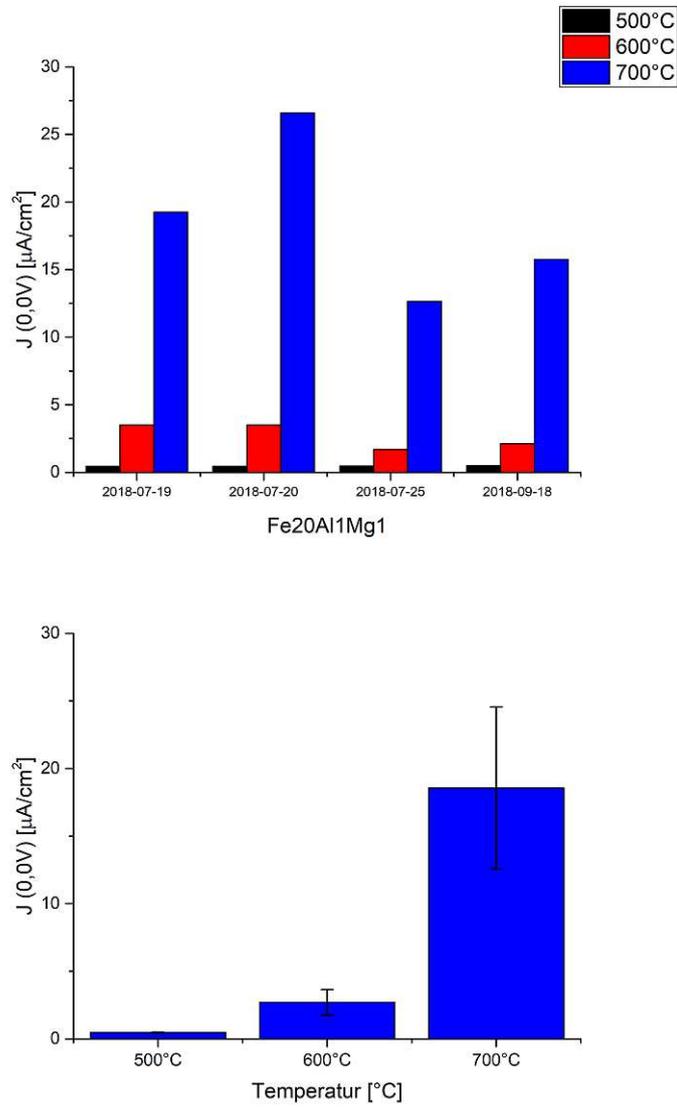


Abbildung 15: Messungen beim Abkühlen der Fe₂₀Al₁Mg-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs⁻¹ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	0,47	0,03
600	2,71	0,94
700	18,56	5,99

Tabelle 13: Ergebnisse Fe₂₀Al₁Mg mit mkII

4.2.2.4 Fe25Al

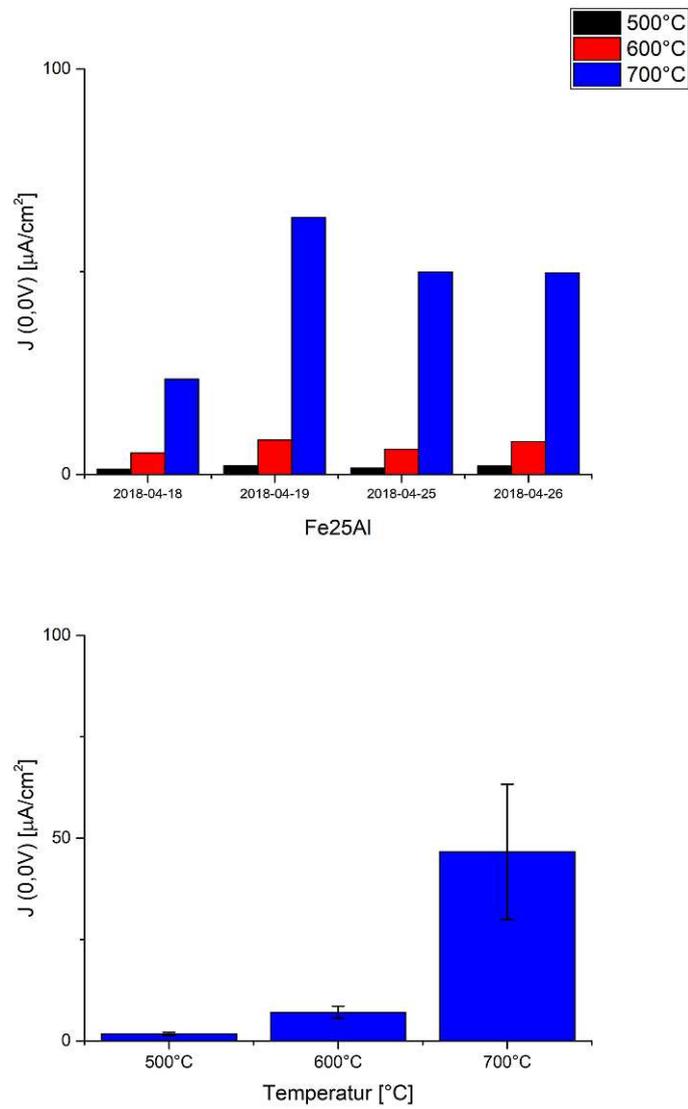


Abbildung 16: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	1,75	0,41
600	7,02	1,51
700	46,63	16,67

Tabelle 14: Ergebnisse Fe25Al mit mkII

4.2.2.5 Fe25Al_cast

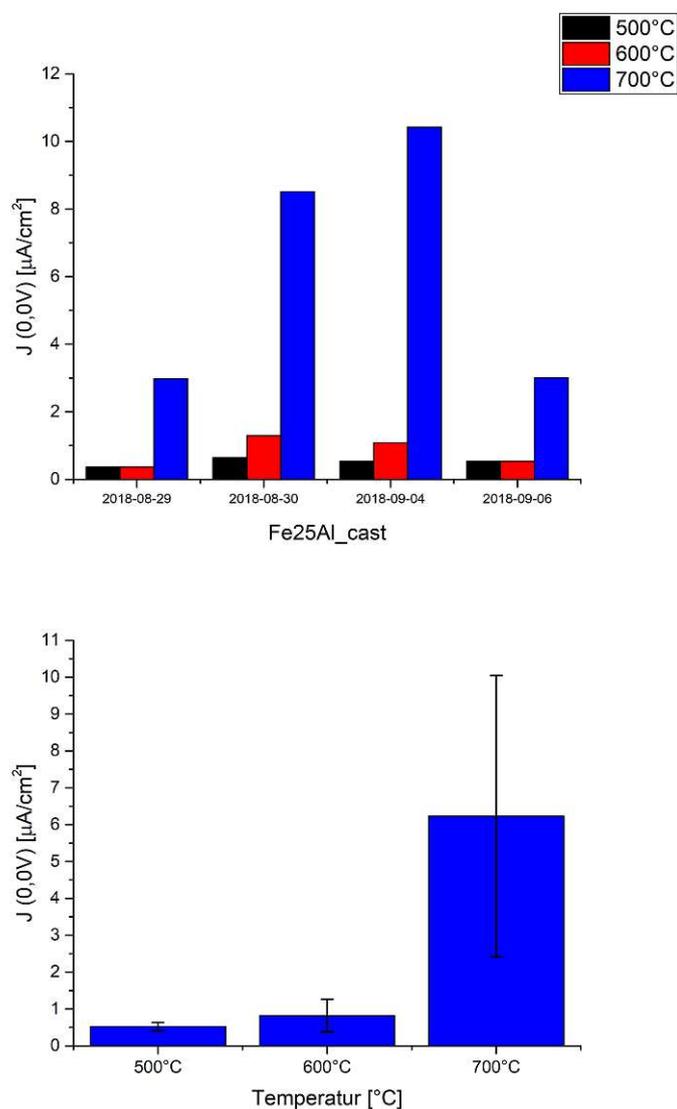


Abbildung 17: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al_cast-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs⁻¹ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	0,52	0,11
600	0,82	0,44
700	6,23	3,82

Tabelle 15: Ergebnisse Fe25Al_cast mit mkII

4.2.2.6 Fe25Al1Mg

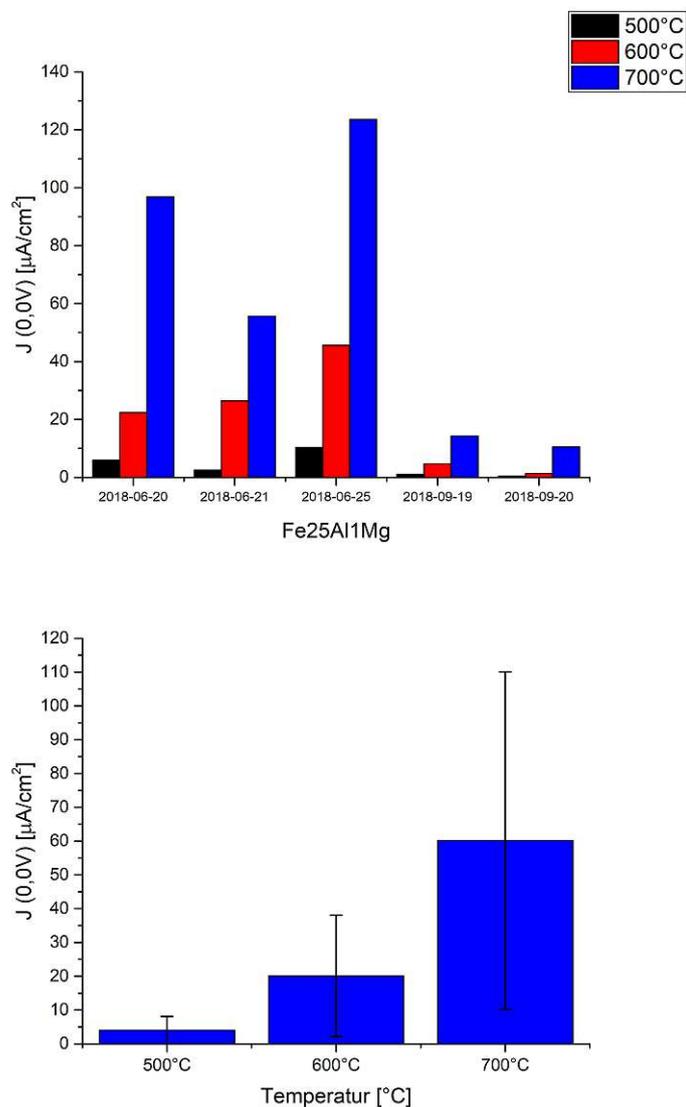


Abbildung 18: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al1Mg-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	4,05	4,11
600	20,09	17,95
700	60,17	49,91

Tabelle 16: Ergebnisse Fe25Al1Mg mit mkII

4.2.3 Salz mkIII

4.2.3.1 Fe15Al

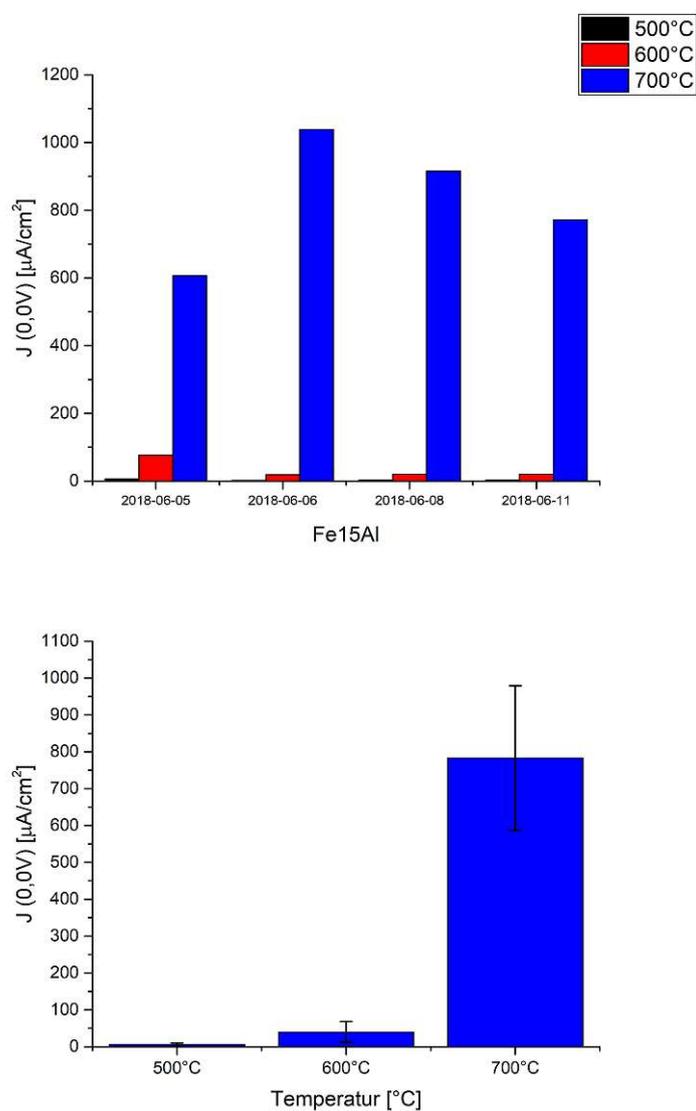


Abbildung 19: Messungen beim Abkühlen der Fe15Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	5,80	4,48
600	39,94	28,28
700	783,03	196,15

Tabelle 17: Ergebnisse Fe15Al mit mkIII

4.2.3.2 Fe20Al

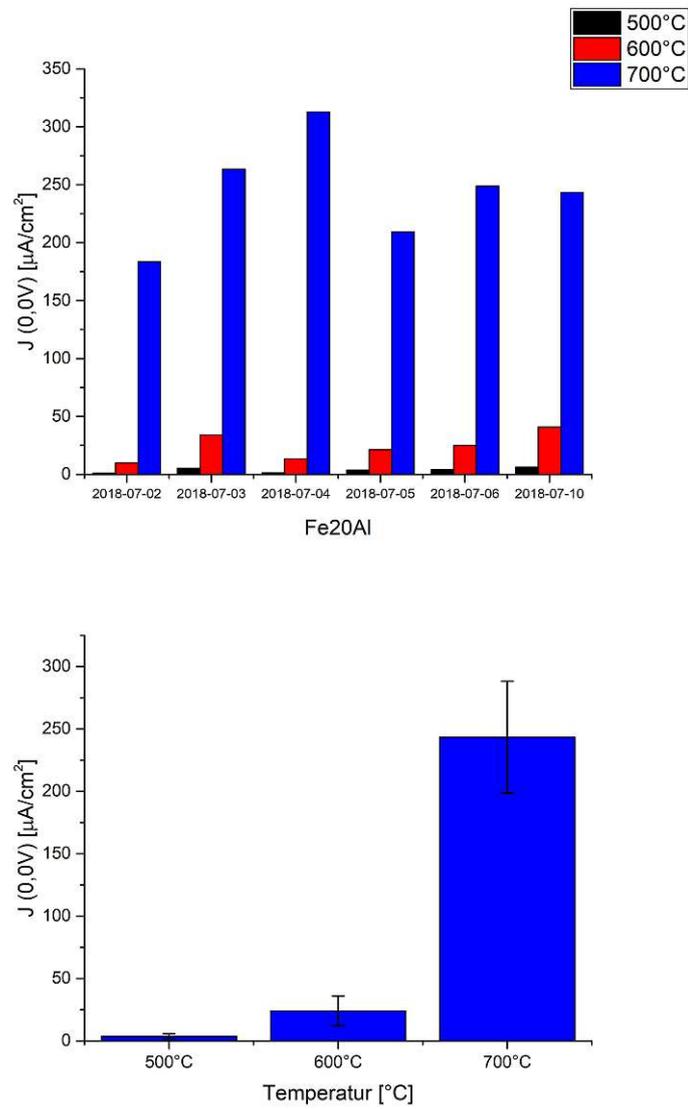


Abbildung 20: Messungen beim Abkühlen der Fe20Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	3,65	2,05
600	24,09	11,90
700	243,42	44,75

Tabelle 18: Ergebnisse Fe15Al mit mkIII

4.2.3.3 Fe₂₀Al₁Mg

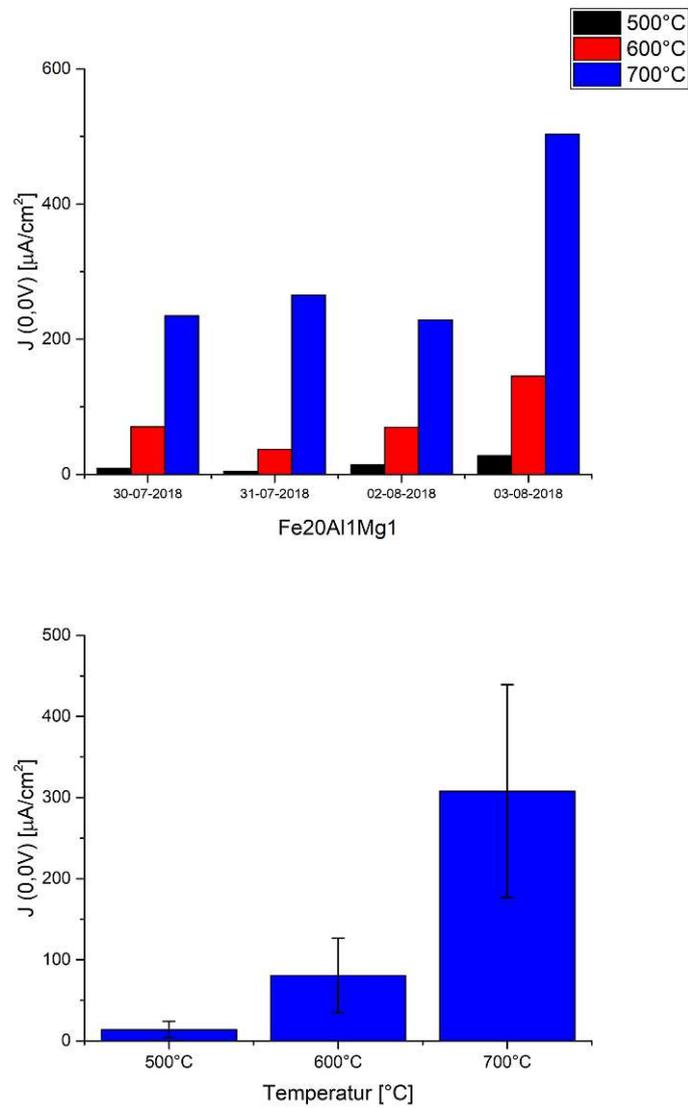


Abbildung 21: Messungen beim Abkühlen der Fe₂₀Al₁Mg-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs⁻¹ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	13,90	9,93
600	80,64	45,94
700	307,87	131,18

Tabelle 19: Ergebnisse Fe₂₀Al₁Mg mit mkIII

4.2.3.4 Fe25Al

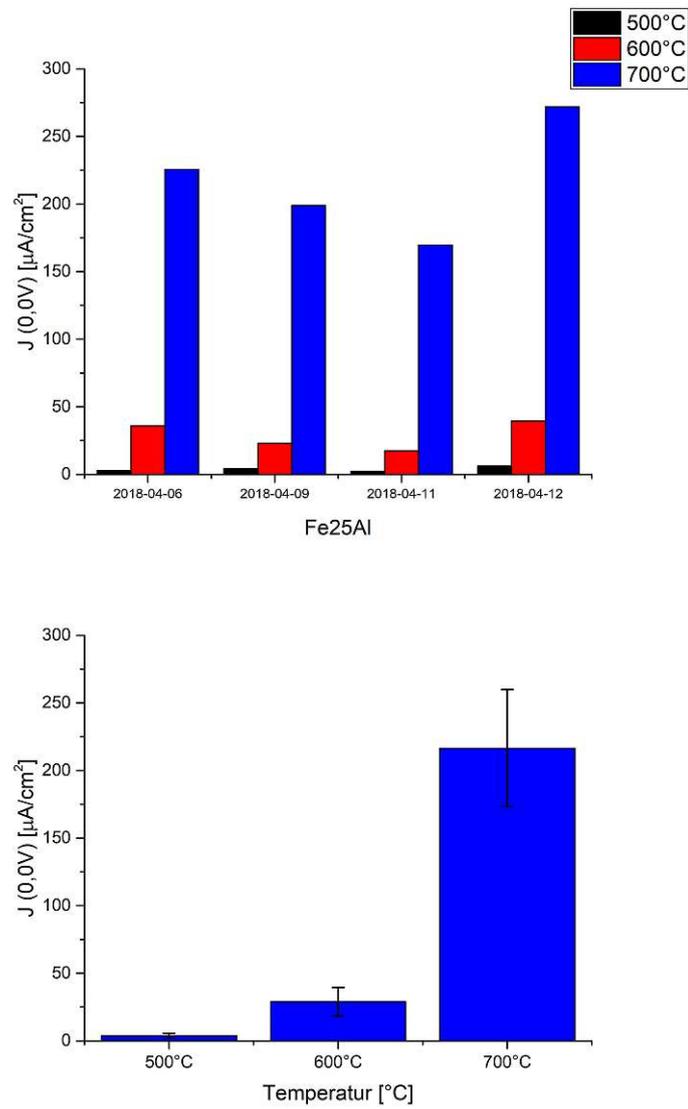


Abbildung 22: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	3,88	1,71
600	28,96	10,45
700	216,55	43,41

Tabelle 20: Ergebnisse Fe25Al mit mkIII

4.2.3.5 Fe25Al_cast

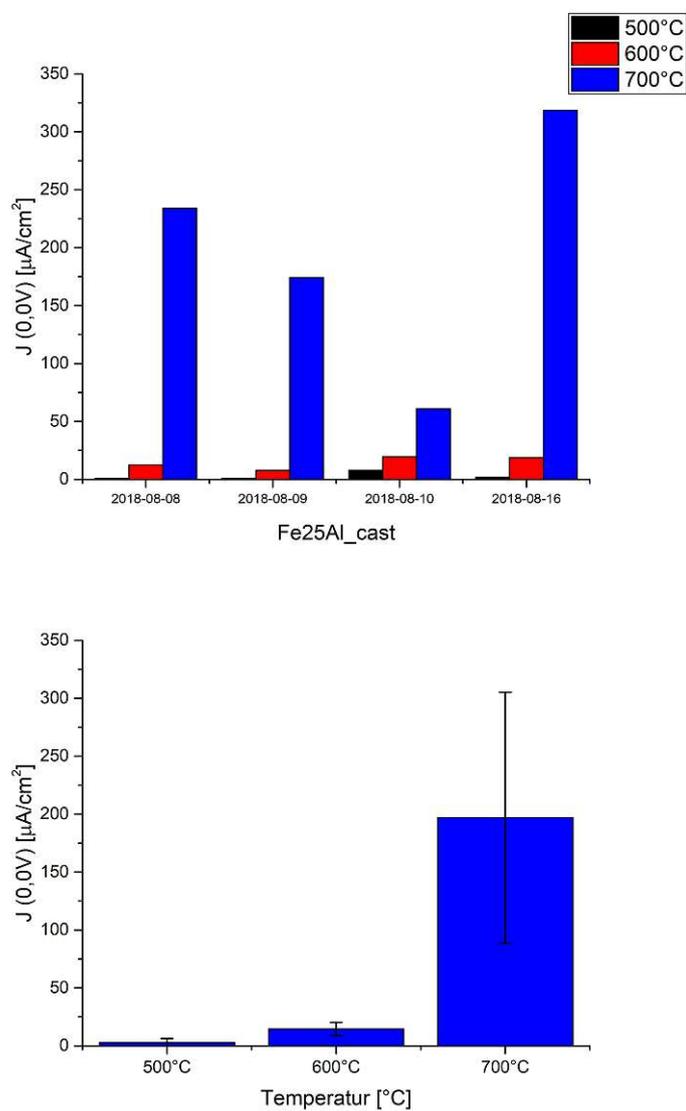


Abbildung 23: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al_cast-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	2,95	3,36
600	14,62	5,49
700	196,90	108,27

Tabelle 21: Ergebnisse Fe25Al_cast mit mkIII

4.2.3.6 Fe25Al1Mg

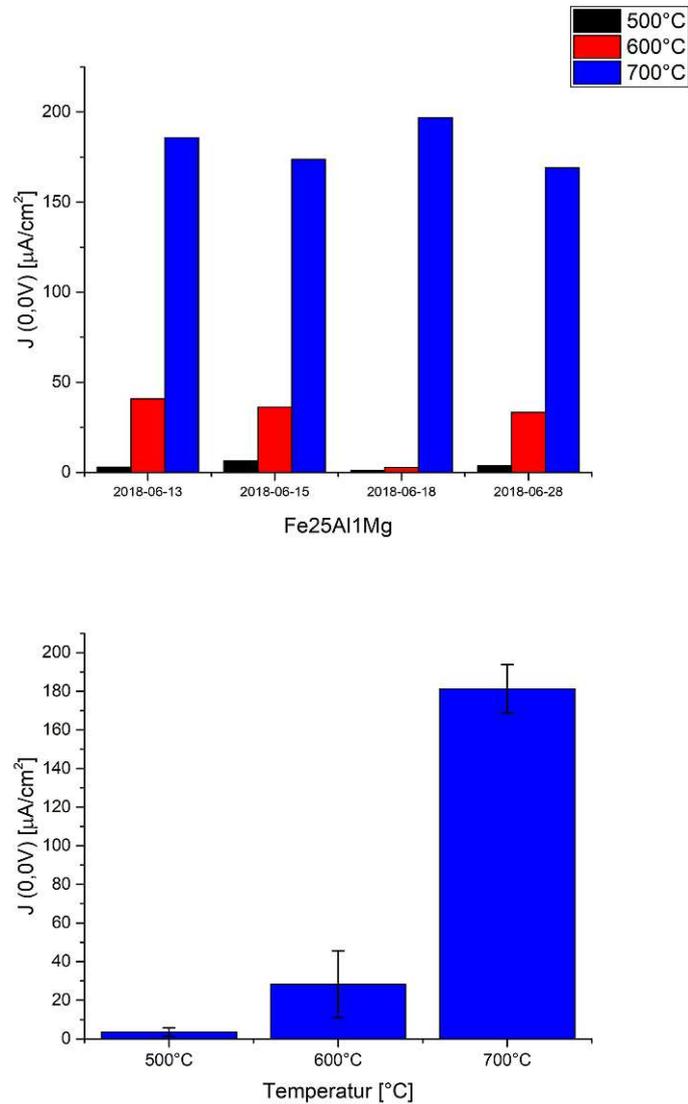


Abbildung 24: Messungen beim Abkühlen der Fe25Al1Mg-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, $10mVs^{-1}$ Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte

Temperatur [°C]	Mittelwert Stromdichte [$\mu A/cm^2$]	Standardabweichung [$\mu A/cm^2$]
500	3,53	2,19
600	28,28	17,31
700	181,24	12,53

Tabelle 22: Ergebnisse Fe25Al1Mg mit mkIII

4.2.3.7 Zusammenfassung

In den folgenden Abb.25 und 26 sind nun alle Salzmessungen zusammengefasst. In Abb.25 sind die mkl Messungen zusammengefasst und mit den entsprechenden Daten ohne Salze verglichen. Die Messungen mit dem Salz mkl, waren die ersten Versuche, die mit einem Salz durchgeführt wurden. Es ist in dieser einfachen Aufstellung zu sehen, dass bei den normalen Messungen ohne Salz, die Fe25Al-Probe noch deutlich besser abschneidet als der herkömmliche 1.4777 Stahl. Bei den Messungen mit Salz jedoch dreht sich das Ganze um und der Fe25Al hat deutlich höhere Korrosionsraten als der 1.4777-Stahl. Aufgrund der Beschaffenheit des Salzes mkl (Punkt 3.1.2), hat dieses ein sehr aggressives Korrosionsverhalten und wurde daher auch nicht weiter untersucht, da es auch den Probenhalter angreifen und korrodieren würde und so möglicherweise weitere Messungen beeinträchtigen würde.

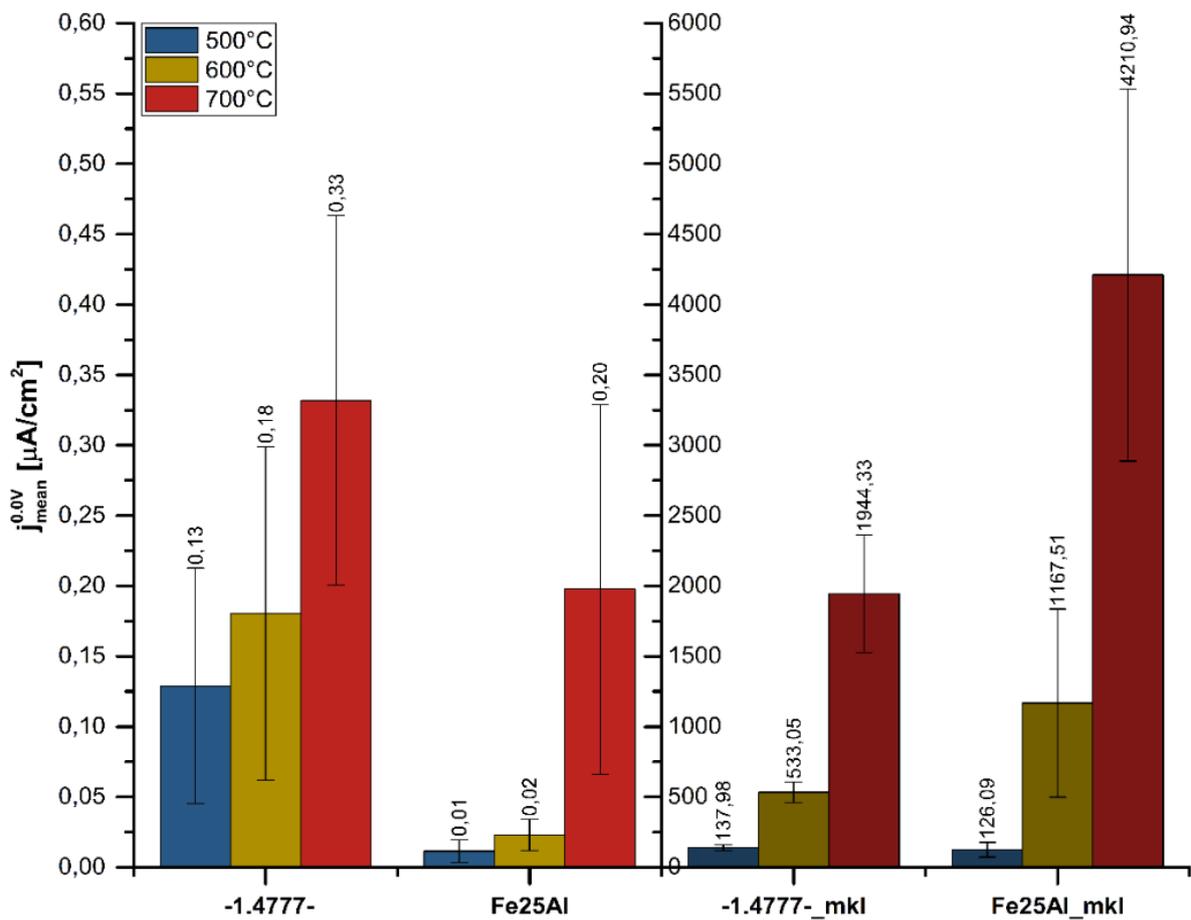


Abbildung 25: HT-CV Ergebnisse der Messungen mit Salz mkl mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]

Abbildung 26 zeigt das Diagramm mit allen Stromdichten der Salzmessungen mit den Salzen mkII und mkIII. Es ist klar sichtbar, dass alle Proben außer das Fe15Al gegen das mkII deutlich beständiger sind und daher geringere Stromdichten als mit mkIII-Salz zeigen. Beim Fe15Al ist dieses Verhalten umgekehrt, jedoch sind die Stromdichten grundsätzlich deutlich höher als bei den anderen Proben. Dies ist auch wiederum vergleichbar mit den vorangegangenen Messungen ohne Salz (Abb.9).

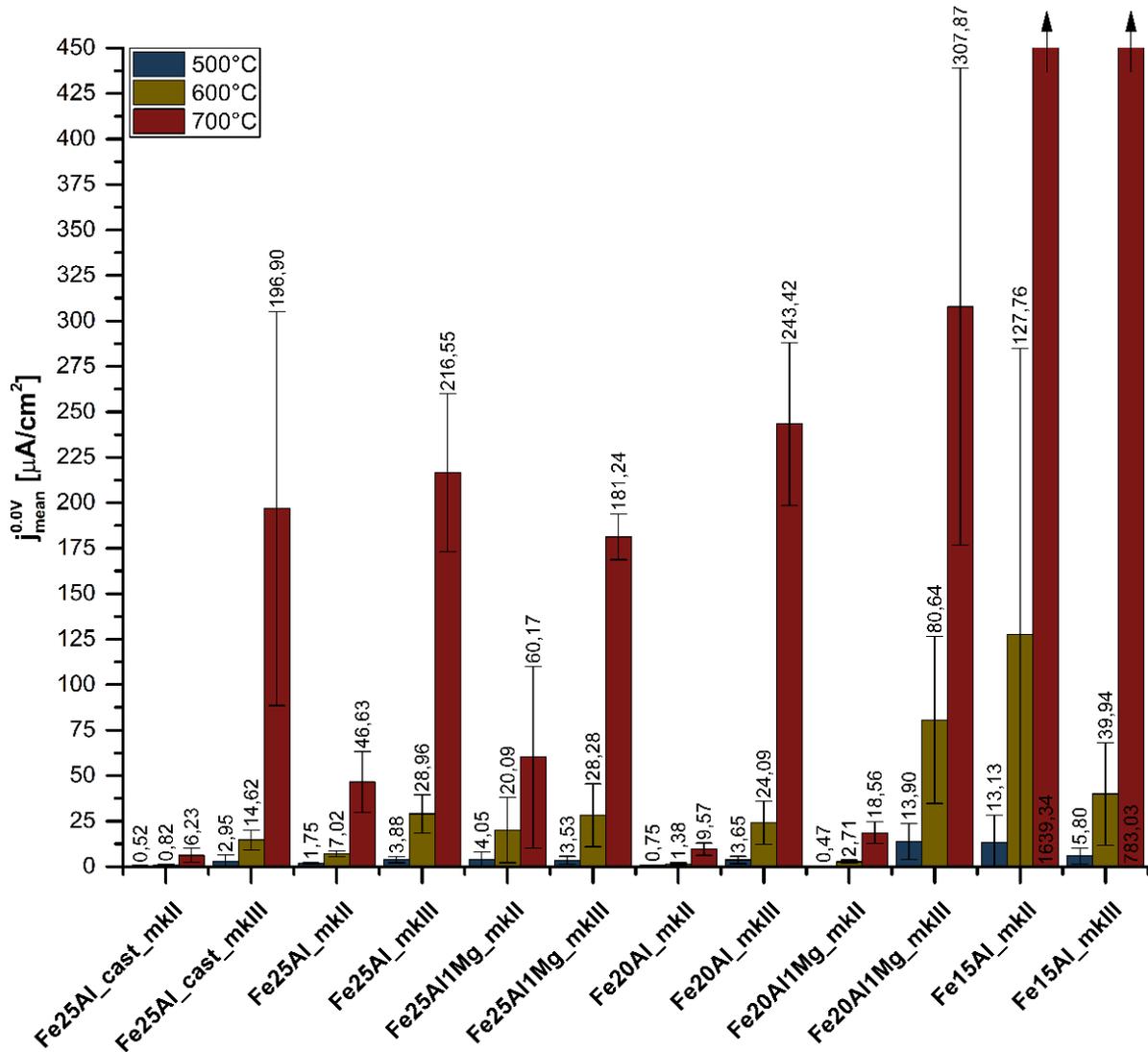


Abbildung 26: HT-CV Ergebnisse der Messungen mit Salzen mkII und mkIII mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]

Eigentlich besitzen KCl (im mkII-Salz) und NaCl (in mkIII-Salz) ähnliche Schmelzpunkte und es ist zu erwarten das NaCl, im Gegensatz zu KCl, mit den vorhandenen Sulfaten noch keine schmelzflüssige Phase bei 700°C ausbildet. [11] Das NaCl dürfte jedoch mit Eisen bzw. Aluminium und auch mit möglicherweise entstandenem CaCl₂ Eutektika bilden deren Schmelzpunkte unter 700°C liegen. [12] Dadurch kann man davon ausgehen, dass bei den Messungen mit mkII die schmelzflüssige Phase aus chloridhaltigen Sulfatschmelzen besteht und im Gegensatz dazu entsteht bei den Messungen mit mkIII eine schmelzflüssige Phase direkt aus Chloriden. Diese Chloridschmelze bei mkIII bewirkt maßgeblich diese durchwegs erhöhten Korrosionsraten.

Allgemein kann mit diesen Messungen gezeigt werden, das die Proben Fe20Al und Fe25Al_cast gegenüber dem mkII-Salz und die Proben Fe25AlMg1 und Fe25Al_cast gegenüber dem mkIII-Salz sehr gute Korrosionsbeständigkeit haben. Es kann aber auch grundsätzlich gesagt werden, dass alle Proben mit über 15% Aluminium gute Korrosionsraten zeigen, jedoch haben diese teilweise sehr großen Fehlerbalken was große Schwankungen bei den Messungen bedeutet. Vor allem bei diesen Salzmessungen gab es aufgrund von Schwierigkeiten bei der Kontaktierung zwischen Probe-Salz-YSZ im Probenhalter höhere Fehlerbalken. Auch wurde der Probenhalter selbst durch die Salzmessungen sehr schnell verschmutzt und war durch die ständigen hohen Temperatureinwirkungen sehr schwer zu reinigen.

4.3 Zyklische Messungen

Um weitere Langzeit- und Hochtemperatureinflüsse zu untersuchen wurden zyklische Messungen durchgeführt, bei denen das Temperaturprogramm zweimal durchlaufen wurde. Diese Messungen wurden von den 3 wichtigen Probenzusammensetzungen Fe15Al, Fe20Al und Fe25Al durchgeführt.

Diese Messungen sind sehr zeitaufwendig, daher konnten nur 2-3 Durchgänge pro Probe durchgeführt werden. In Abb.27 sind nun die Daten der 3 Proben aufgetragen. Es ist sichtbar, dass die Proben im ersten Durchgang des Temperaturprogramm ähnliche Ergebnisse zeigen wie in den vorangegangenen salzlosen Messungen, zu sehen in Abb.9. Fe20Al und Fe25Al zeigen ähnliche Stromdichten die deutlich unter der von Fe15Al liegen. Auch beginnt hier im ersten Durchgang schon ein Trend, da für Fe20Al und Fe25Al die Stromdichten über die Zeit zu sinken beginnen und für Fe15Al der gegenteilige Effekt beginnt, indem die Stromdichten zu steigen beginnen.

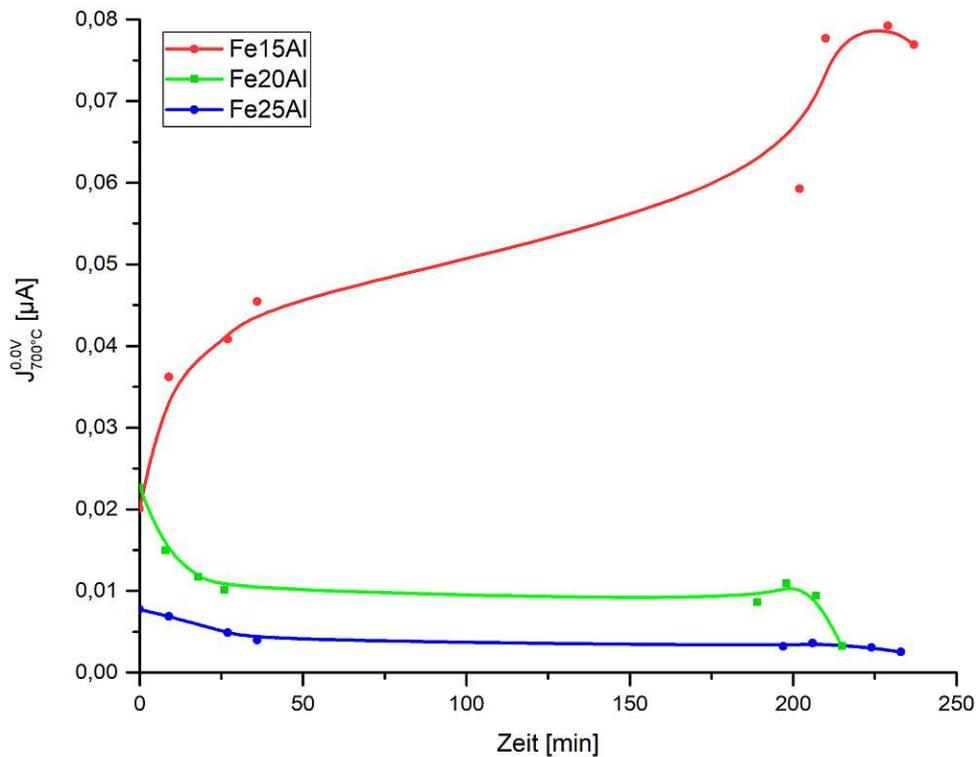


Abbildung 27: Zusammenfassung der zyklischen Messungen mit 10mVs^{-1} Scanrate

Diese Trends setzen sich zum zweiten Durchgang des Temperaturprogramms hin fort. Die Stromdichten für Fe₂₀Al und Fe₂₅Al stagnieren bzw. sinken leicht ab. Die Stromdichte des Fe₁₅Al steigt jedoch weiterhin stark an auf ein deutlich höheres Niveau. Aufgrund dieser Messungen kann geschlossen werden, dass Fe₁₅Al keine schützende Passivschicht ausbilden kann und daher über längere Zeit immer weiter korrodiert. Jedoch ist auch klar zu sehen, dass Fe₂₀Al und Fe₂₅Al schon sehr früh eine schützende Passivschicht ausbilden und daher auch nach längerer Zeit unter hoher Temperatur keine hohen Stromdichten zeigen.

5 Diskussion und Zusammenfassung

Die HT-CV Messungen, der Proben die unter Hochtemperatur-Bedingungen und ohne Salz durchgeführt wurden, zeigen das FeAl-Proben, mit einem Aluminiumgehalt von mindestens 20%, hinsichtlich der Oxidationsrate, durchaus mit den herkömmlichen Sinterroststabwerkstoff 1.4777 konkurrieren können. Auch wurde gezeigt, dass in diesem Bezug das Magnesium nur beim Fe15Al eine starke Verbesserung zeigt, welches jedoch grundsätzlich viel zu hohe Stromdichten zeigt. Weiters ist zu sehen, dass die gesinterten Proben einen kleinen Vorteil gegenüber den gegossenen Proben haben und kleinere Oxidationsraten anzeigen.

Die ersten Langezeitversuche die mittels einer Voroxidation durchgeführt worden sind, lassen wiederum erkennen das FeAl-Proben mit über 15% Aluminium schützende Passivschichten bilden und die Probe mit nur 15% Aluminium dies nicht tut.

Stärkerer Fokus dieser Arbeit lag auf den Messungen mit verschiedenen Salzmischungen. Erste Vergleichsmessungen mit dem sehr aggressiven Salz mkI zeigen, dass der Chromoxidbildner (Stahl 1.4777) gegenüber dem Aluminiumoxidbildner (Fe25Al) hier noch Vorteile hat. Die genaueren Untersuchungen, mit den zwei Salzmischungen mkII und mkIII, wurden besser an die Realität in der Sinteranlage angepasst und waren daher nicht so aggressiv wie Mischung mkI. Unter diesen Bedingungen konnte gezeigt werden, dass auch hier alle Proben über 15% Al, gute Passivschichten ausbilden und dadurch sehr gute Korrosionsraten haben. Weiters konnte ein klarer Unterschied in der Art der Korrosion demonstriert werden. Im Falle von mkII mit KCl handelt es sich wahrscheinlich um chloridhaltigen Sulfatschmelzen die am aktivsten an der Korrosion beteiligt sind. Die 2. Salzmischung, mkIII mit NaCl, zeigt deutlich höhere Korrosionsraten, dies liegt vermutlich an möglichen entstehenden Chloriden oder Eutektika die auch zu einer schmelzflüssigen Phase führen, in der das Natrium eine sehr hohe Aktivität hat. Diese Annahmen konnten mit Komplementärmessungen (XRD) nicht ganz klar bestätigt werden, da es bei diesen Proben zu sehr großen Messschwankungen gekommen ist. [7]

Wiederum war sichtbar, dass Magnesium keinen signifikant verbessernden Einfluss auf die Korrosionsraten hat. Mittels Ramanmessungen wurde gezeigt, dass bei Fe20Al durch die Zugabe von Magnesium ein Spinell ($Mg_xFe^{2+}_{1-x}Al_yFe^{3+}_{2-y}O_4$) entsteht, welcher die Bildung einer Passivschicht verhindert. [7] Bei Fe25Al entsteht dieses Spinell zwar nicht, aber das Magnesium zeigt keine sehr starke Auswirkungen auf die Oxidations- bzw Korrosionsraten. Es wurden auch Versuche mit TiB-Proben durchgeführt. Fein verteiltes TiB wird am Max-Planck-Institut verwendet um in Fe-Al mit 15% Aluminium das Kornwachstum bei höheren Temperaturen zu hemmen. [7] Bei den ersten Versuchen zeigte diese Probe noch solide Oxidationsraten, jedoch bei den Messungen nach einer Voroxidation (5h, 900°C) verdoppelten sich die Oxidationsraten und zeigten, dass dieser nicht für diese Bedingungen geeignet war und wurde daher nicht weiter untersucht.

Der Vergleich von gegossenen und gesinterten Proben konnte nach den Messungen mit und ohne Salz gezogen werden. Bei den Versuchen ohne Salz konnte den gesinterten Proben ein kleiner Vorteil attestiert werden. Bei den Messungen mit Salz, war ein leichter Nachteil der gesinterten Probe Fe25Al gegeben. Grundsätzlich würde man aufgrund der Möglichkeit, bei gesinterten Werkstücken, Mikrostrukturen und Phasenverteilung genauer einzustellen, um Eigenschaften zu verbessern, diese bevorzugen, jedoch würden die Kosten von derart großen Bauteilen zu groß werden.

Der zweite Teil der Langzeitversuche, die zyklischen Messungen, bestätigten den schon zuvor sichtbaren Trend, dass FeAl-Proben mit 15% Al, keine stabile Passivschicht ausbilden können. Es wurde auch wiederum klar gezeigt, dass die Proben Fe20Al und Fe25Al, stabile Al_2O_3 -Schichten ausbilden und einen guten Oxidations bzw. Korrosionsschutz haben.

Zusammengefasst aus all diesen Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass die Proben mit 20% und 25% Aluminium stabile Passivschichten bilden, die einen guten Oxidations- und Korrosionsschutz darstellen und die auch mit herkömmlichen Chromoxid-Bildner konkurrieren können. Zugaben von Magnesium und eine alternative Herstellungsmethode zeigen keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften hinsichtlich Oxidation und Korrosion. Um jedoch mögliche Anwendungen in der Realität als Ersatz für die Chrom-Stähle zu finden müssten die Untersuchungen noch vertieft werden.

Die Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit und die daraus resultierenden Ergebnisse können alleine nur begrenzt verwendet werden, um eine klare Aussage zu treffen. Die Ergebnisse müssen mit den Ergebnissen der übergeordneten Doktorarbeit gemeinsam verwendet werden. In dieser wurden noch viele komplementäre Untersuchungen durchgeführt: Konfokale Raman-Spektroskopie, Lichtoptische Mikroskopie (LOM), Elektronenmikroskopie (REM, FE-REM, HRTEM), Röntgenanalysen (XRD, EDX, EBSD, SAD), Thermogravimetrie-Differenz-Thermoanalyse (TG-DTA) und diverse Mechanische Tests (Härtetest, Biegeversuch, E-Modul).

Durch, vor allem oberflächenspezifische Methoden, konnte festgestellt werden, dass in den Oberflächen in einigen μm Tiefe, der Aluminiumgehalt sich durch Diffusionsvorgänge verändern kann. In Kombination mit möglichen mechanischen Einflüssen innerhalb der Sinteranlage, kann dies zur Folge haben, dass eine Schicht mit zu wenig Aluminium an die Oberfläche kommt und so keinen stabilen Korrosionsschutz bietet. [7]

6 Ausblick

Um die Ergebnisse dieser Arbeit in Zukunft noch zu verbessern, müssten mit ausgewählten Proben noch weitere Messdurchgänge durchgeführt werden, da die HT-CV sehr zeitaufwendig ist und daher in dieser Arbeit einige Proben nicht genau genug untersucht werden konnten. Auch sind die Einflüsse von Aussen, vor allem bei Salzmessungen (Kontakt-Probleme, Verschmutzung des Probenhalters) sehr stark und können so zu starken Messschwankungen bzw. ganz fehlerhaften Messungen führen. In einer möglichen Folgearbeit könnten Versuche in einer veränderten Messzelle, in Abbildung 28 zu sehen, durchgeführt werden. In dieser würde eine Probe so vorbereitet werden, dass eine Salzschnmelze in der "Proben-Wanne" direkt gemessen werden kann. Die Arbeitselektrode (WE) würde an der Probe messen mit der Gegenelektrode (CE) und der Referenzelektrode (RE) direkt in die Salzschnmelze tauchend. Dieser Aufbau würde Probleme bei der Kontaktierung verhindern und eine noch realitätsnähere Betrachtung der Korrosionsraten wäre möglich.

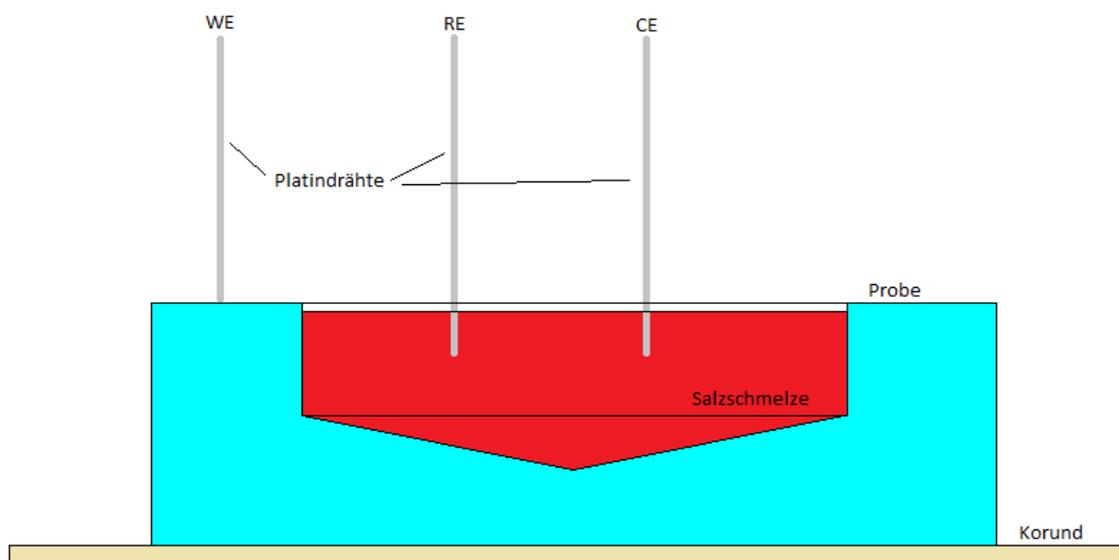


Abbildung 28: Möglicher Aufbau für weitere Messungen mit Salzen

Abbildungsverzeichnis

1	Deckschichtdiagramm von Platin in 1 N Kaliumhydroxidlösung mit 100mVs^{-1} [4]	10
2	4-Elektrodenanordnung der HT-CV	16
3	Aufbau der HT-CV Messvorrichtung	17
4	Probenhalter für die HT-CV-Messungen	18
5	Temperaturprogramm für die HT-CV	19
6	Kupfermessung bei 500°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs^{-1} Scanrate [7] .	21
7	Fe ₁₅ Al ₁ Mg-Probenmessung bei 700°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs^{-1} Scanrate, unkorrigiert [7]	23
8	Fe ₁₀ Ni ₁₀ Cr-Probenmessung bei 600°C in Ar-Atmosphäre mit 10mVs^{-1} Scanrate, auf ROE korrigiert [7]	24
9	HT-CV Ergebnisse aller verschiedenen Proben mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]	26
10	HT-CV Ergebnisse von Proben nach einer Voroxidation mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]	27
11	Messungen beim Abkühlen der 1.4777-Probe mit mkI-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	29
12	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al-Probe mit mkI-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	30
13	Messungen beim Abkühlen der Fe ₁₅ Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	31
14	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₀ Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	32
15	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₀ Al ₁ Mg-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	33
16	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	34
17	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al _{cast} -Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	35
18	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al ₁ Mg-Probe mit mkII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	36
19	Messungen beim Abkühlen der Fe ₁₅ Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	37
20	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₀ Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	38
21	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₀ Al ₁ Mg-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	39
22	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	40
23	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al _{cast} -Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	41
24	Messungen beim Abkühlen der Fe ₂₅ Al ₁ Mg-Probe mit mkIII-Salz bei 0,0V, 10mVs^{-1} Scanrate und die dementsprechenden Mittelwerte	42

25	HT-CV Ergebnisse der Messungen mit Salz mkI mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]	43
26	HT-CV Ergebnisse der Messungen mit Salzen mkII und mkIII mit 10mVs^{-1} Scanrate [7]	44
27	Zusammenfassung der zyklischen Messungen mit 10mVs^{-1} Scanrate	46
28	Möglicher Aufbau für weitere Messungen mit Salzen	50

Tabellenverzeichnis

1	Zusammensetzung von Stahl 1.4777	8
2	Proben die mit HT-CV gemessen wurden	12
3	Elementanalysen der Sinterasche	14
4	Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkI	14
5	Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkII	15
6	Zusammensetzung und Einwaagen der Salzmischung mkIII	15
7	Vergleich Zusammensetzungen Sinterasche und Salze mkI, mkII, mkIII	15
8	Proben mit denen Salzmessungen durchgeführt wurden	28
9	Ergebnisse 1.4777 mit mkI	29
10	Ergebnisse Fe25Al mit mkI	30
11	Ergebnisse Fe15Al mit mkII	31
12	Ergebnisse Fe20Al mit mkII	32
13	Ergebnisse Fe20Al1Mg mit mkII	33
14	Ergebnisse Fe25Al mit mkII	34
15	Ergebnisse Fe25Al_cast mit mkII	35
16	Ergebnisse Fe25Al1Mg mit mkII	36
17	Ergebnisse Fe15Al mit mkIII	37
18	Ergebnisse Fe15Al mit mkIII	38
19	Ergebnisse Fe20Al1Mg mit mkIII	39
20	Ergebnisse Fe25Al mit mkIII	40
21	Ergebnisse Fe25Al_cast mit mkIII	41
22	Ergebnisse Fe25Al1Mg mit mkIII	42

Literatur

- [1] Philippe Marcus. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. CRC Press, 2011.
- [2] International Organisation for Standardisation, Geneva. ISO/TC 156 NP 21608, 2006.
- [3] Y.S. Li, M. Spiegel, and S. Shimada. Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating. *Materials Chemistry and Physics*, 93(1): 217–223, 2005.
- [4] Carl H. Hamann und Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 2005.
- [5] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. Wiley-VCH, 2000.
- [6] S.C Singhal and K. Kendall. *High Temperature solid oxide fuel cells : Fundamentals, Design, and Applications*. Elsevier, 2003.
- [7] Dr.techn. Andreas Sikora. *Oxidations- und Korrosionsverhalten von Eisenaluminiden*. PhD thesis, TU Wien, 2020.
- [8] G. Fafilek. Voltammetry on BICUVOX.10 microsamples. *Solid State Ionics*, 113–115: 623–629, 1998.
- [9] J. Öijerholm, G. Fafilek, and J. Pan. Study of Initial Oxidation of Engineering Alloys by High-Temperature Cyclic Voltammetry. *Electrochemical and Solid State Letters*, 10(6): C47, 2007.
- [10] Kanthal GmbH. Kanthal APM. <https://www.kanthal.de/produkte-und-dienstleistungen/material-datasheets/strip/kanthal-apm/>, 2021. Accessed: 2023-05-10.
- [11] C.-C. Tsaur, J.C. Rock, C.-J. Wang, and Y.-H. Su. The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/Na₂SO₄ mixtures at 750°C. *Materials Chemistry and Physics*, 89(2): 445–453, 2005.
- [12] J. J. Rowe, G. W. Morey, and C. S. Zen. The quinary reciprocal salt system Na, K, Mg, Ca/Cl, SO₄; a review of the literature with new data. *Geological Survey Professional Paper*, 741: 1–37, 1972.