

Schädigungsmechanismen von Eisen-Chrom-Legierungen in sulfidierend-oxidierender Atmosphäre

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von:

M. Sc. Kathrin Weber, geb. Nützmann

Eingereicht am Fachbereich Geowissenschaften

der Freien Universität Berlin

Berlin, November 2018



Angefertigt an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachbereich Materialografie, Fraktografie und Alterung technischer Werkstoffe

Erste Gutachterin: Prof. Dr. Christiane Stephan-Scherb
Zweite Gutachterin: Prof. Dr. Susan Schorr
Dritter Gutachter: Prof. Dr. Michael Spiegel
Arbeit eingereicht am: 21.11.2018
Tag der mündlichen Prüfung: 04.03.2019
von: Kathrin Weber

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Berlin, 20.11.2018

Kathrin Weber

Kurzfassung

Ferritische Stähle mit Chromanteilen bis 16 % finden Anwendung als Materialien für Verdampferwände oder Überhitzerrohre in Kraftwerken. Die Verbrennung der Energieträger, wie beispielsweise Kohle oder Biomasse, produziert heiße, korrosive Gase wie O₂, N₂, CO₂, H₂O aber auch SO₂ und führt zu einer starken Materialveränderung und Korrosion der Bauteile. Durch die Bildung neuer Mineralphasen wird die Langlebigkeit der Bauteile negativ beeinflusst. Ziel dieser Arbeit ist es, die kombinierte Korrosion von Schwefel und Sauerstoff an Kraftwerkstählen näher zu untersuchen.

Zum tiefergehenden Verständnis der vielseitigen Schädigung werden Korrosionsmechanismen in einem frühen Stadium von wenigen Minuten bis 500 h Auslagerungszeit betrachtet. Es wird ein vereinfachtes Modellsystem aus vier Eisen-Chrom-Modelllegierungen und SO₂ als Korrosionsgas verwendet. Aufgrund des breiten Einsatzgebietes von Eisen-Chrom-Legierungen ist die Korrosion in SO₂-haltigen Atmosphären zwar von Interesse, jedoch fehlt eine systematische Studie mit Modelllegierungen angelehnt an die verwendeten technischen Legierungen und einer prozessnahen Temperatur. Ablaufende Schädigungsmechanismen konnten bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Schwerpunkte dieser Arbeit sind die Korrosion nach ausgewählten Zeitschritten hinsichtlich qualitativem und quantitativem Phasenbestand, SO₂-induzierte Ausscheidungen im Grundmaterial von Eisen mit 13 % Chrom sowie die Korrosion von den ersten Sekunden bis maximal 24 h, aufgezeichnet *in situ* in Schritten von 30 s bis 120 s mittels energiedispersiver Röntgenbeugung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Korrosionskammern konzipiert und eingesetzt, die es ermöglichen, die Korrosion nach sehr kurzen Auslagerungszeiten sowie *in situ* zu verfolgen und zusätzlich wichtige Informationen zu ablaufenden Schädigungsmechanismen zu erhalten.

Die Ergebnisse der Korrosionsexperimente nach ausgewählten Zeitschritten und die Ergebnisse der *in situ*-Versuche ermöglichen eine exaktere und systematischere Analyse des Chromeinflusses auf die Korrosion in SO₂-haltigen Atmosphären und der Rolle des Schwefels in der Korrosionsschicht. Die wesentlichen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit sind, dass sich die Sulfide mit steigendem Chromgehalt zunehmend in Richtung Metallgrenzfläche verlagern, sich mehr Cr₅S₆-Ausscheidungen in den Korngrenzen des Grundmaterials bilden, der Hämatitanteil steigt und mehr Sauerstoff im Verhältnis zu Schwefel in der Korrosionsschicht gebunden wird. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass mehr Chrom in der Legierung nicht bedingungslos vorteilhaft für die Korrosionsresistenz in einer SO₂-haltigen Atmosphäre ist. Mit steigendem Cr-Gehalt erhöht sich das Volumen an Ausscheidungen im Grundmetall, und die Rauheit der Metallgrenzfläche nimmt zu, was zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften des Bauteils führt.

Summary

Ferritic steels with chromium contents of up to 16 % are used as materials for evaporator walls or superheater tubes in power plants. The combustion of energy sources, such as coal or biomass, produces hot, corrosive gases such as O₂, N₂, CO₂, H₂O or SO₂ and leads to a strong material change and corrosion of the components. The formation of new mineral phases has a negative effect on the longevity of the components. The aim of this work is to investigate the combined corrosion of sulfur and oxygen in power plant steels in more detail.

For a deeper understanding of the versatile damage, corrosion mechanisms are considered at an early stage from a few minutes to 500 h ageing time. A simplified model system consisting of four iron-chromium model alloys and SO₂ as corrosive gas is used. Due to the wide range of applications for iron-chromium alloys, corrosion in atmospheres containing SO₂ is of strong interest, but a systematic study with model alloys based on the used technical alloys and a process-related temperature is lacking. It has not yet been possible to clarify any damage mechanisms that may occur.

The focus of this work is on corrosion after selected time steps regarding qualitative and quantitative phase composition, SO₂-induced precipitates in the base material of iron with 13 % chromium as well as corrosion from the first seconds up to a maximum of 24 h, recorded *in situ* in 30 s to 120 s steps by means of energy dispersive X-ray diffraction. As part of this work, two new corrosion chambers were designed and applied, which made it possible to track the corrosion after very short aging times as well as *in situ* and to obtain important information about damage mechanisms, additionally.

The results of the corrosion experiments after selected time steps and those of the *in situ* experiments enabled a more detailed and systematic description of the chromium influence on corrosion in SO₂-containing atmospheres and the role of Sulphur in the corrosion layer. The main findings of the present work are that the sulfides shift increasingly towards the metal interface as the chromium content increases, more Cr₅S₆ precipitates form in the grain boundaries of the base material, the hematite content increases, and more oxygen is bound in relation to sulfur in the corrosion layer. From the obtained results it becomes clear that more chromium in the alloy is not unconditionally advantageous for corrosion resistance in SO₂ atmosphere. With increasing Cr content, the volume of precipitates in the base metal increases, and the roughness of the metal interface increases leading to a change in the mechanical properties of the component.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	V
Kurzfassung	VII
Summary	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen zur Hochtemperaturkorrosion	3
2.1 Thermodynamik der Korrosion	3
2.2 Initiale Korrosion	5
2.3 Wachstumsgesetze	8
2.4 Struktureller Aufbau von Korrosionsschichten im Querschliff	11
2.5 Korrosion in schwefel-sauerstoffhaltigen Gasatmosphären	14
3 Experimentelle Durchführung	19
3.1 Versuchsparameter	19
3.2 Charakterisierung des Probenmaterials	20
3.3 Auslagerungsexperimente	24
3.4 Präparation und Analysetechniken	31
4 Frühe Stadien der Korrosion in SO₂	39
4.1 Orientierungsabhängigkeit der Oxide vom Grundmetall	40
4.2 Mikrostruktur der Korrosionsschichten	46
4.3 Analyse der Phasenanteile	61
4.4 Analyse der Schichtdicken und Massebilanz	64
4.5 Zusammenfassung der frühen Korrosionsstadien in SO ₂	68
5 Identifikation und 3D-Rekonstruktion von Cr₅S₆-Ausscheidungen entlang der Korngrenzen in Fe₁₃Cr	71
5.1 Korngrenzenausscheidungen in Fe-Cr-Modelllegierungen	72
5.2 FIB Tomographie und 3D-Rekonstruktion	74
5.3 Identifikation der Ausscheidungen mittels TEM und EBSD	79
5.6 Zusammenfassung der Korngrenzenausscheidungen	82
6 Betrachtung der Korrosion in Echtzeit	83
6.1 Echtzeit („ <i>in situ</i> “) - Betrachtung der Korrosion mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD)	84
6.2 Identifizierung der Phasen und Auswertung der EDXRD-Spektren	85
6.3 Geometrie und Absorption des Informationsvolumens	89
6.4 Mikrostruktur der in Echtzeit gebildeten Korrosionsschichten	92
6.5 Wachstumskinetik	95
6.6 Zusammenfassung der Betrachtung der Korrosion in Echtzeit	102

7 Diskussion der Ergebnisse	105
7.1 Korrosionsmodelle	105
7.2 Bildungsmodell der Cr ₅ S ₆ -Ausscheidungen in den Korngrenzen.....	114
7.3 Ionentransport durch die Korrosionsschicht während des Schichtwachstums	118
7.4 Bildung von Chromit – FeCr ₂ O ₄	121
7.5 Bildung von Chrom(III)-oxid (Cr ₂ O ₃)	124
7.6 Einfluss von Chrom und Schwefel auf die Korrosion	126
8 Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick	129
Literatur	131
Danksagung	135
Anhang A: Ergebnisse der Funkenemissionsspektroskopie (FES)	
Anhang B: Korngrößenverteilung der Grundmaterialien Fe (a), Fe ₂ Cr (b), Fe ₉ Cr (c) und Fe ₁₃ Cr (d).....	
Anhang C: ESMA Bilder Grundmaterial mit einem Teil der Messpunkte	
Anhang D: EDX-Elementkartierungen aller Legierungen vor der Korrosion	
Anhang E: Vickershärtearten	
Anhang F: TEM Ergebnisse	
Anhang G: Probentabelle Kapitel 4.....	
Anhang H: Phasenanalyse der Probe Fe-650°C-10min über die Software Match 3	
Anhang I: Probentabelle der zusätzlichen Proben zur Beschreibung der Wachstumskinetik Kapitel 4.4	
Anhang J: Berechnung des Fe-Verbrauchs am Beispiel Fe ₁₃ Cr-250h	
Anhang K: Rekonstruierte Kornnetzwerke der Cr ₅ S ₆ -Ausscheidungen und Größenverteilung je Auslagerungszeit	
Anhang L: Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten.....	
Anhang M: Doppelreflexlage auf Fe ₁₃ Cr	
Anhang N: Doppelreflexlage auf Fe ₉ Cr.....	
Anhang O: Intensitätsverläufe über logarithmierter Zeitachse.....	

1 Einleitung

Die Korrosion ist ein Ausdruck der Naturgesetze, wonach Metalle ihren thermodynamisch stabilsten Zustand anstreben und in ihren Ausgangszustand als Oxid, Sulfid o.ä. zurückkehren¹. Sie ist vom Menschen lediglich eindämmbar, aber nicht zu verhindern. Die jährlich durch Korrosion verursachten Kosten belaufen sich auf 3 bis 5 % des Bruttoinlandsproduktes (BIP) in westlichen Industriestaaten^{2,3}. Mit einem BIP von 3263 Mrd. € im Jahr 2017⁴ entspricht das für Deutschland zwischen 98 und 163 Mrd. € Ausgaben. Diese Zahl umfasst jedoch lediglich die direkt verursachten Kosten wie Neubau, Reparaturen und Instandhaltungen. Produktionsausfälle oder Anlagenstillstände verursachen darüber hinaus enorme Folgekosten². Da die Korrosion von Bauteilen nicht zu verhindern ist, spielt das Verständnis und die Kenntnis über die ablaufenden Prozesse eine umso entscheidendere Rolle. Über 3,17 Mio. Publikationen zum Thema „Korrosion“ (engl. Suchbegriff „Corrosion“, Stand: 10.08.2018) sind in der Suchmaschine für wissenschaftliche Dokumente „Google Scholar“ verzeichnet. Aus dieser Zahl wird der enorme Forschungsaufwand deutlich, der weltweit betrieben wird, um Korrosionsprozesse besser zu verstehen, zu simulieren und bestenfalls in Zukunft prognostizieren zu können. Ein erheblicher Teil dieser Forschung entfällt auf das Gebiet der Hochtemperaturkorrosion, welche die Reaktion von Metallen mit heißen Gasen und Festkörpern darstellt. Die Kombination aus einem Stahl mit zahlreichen Legierungskomponenten und einem Gas mit einer ebenso umfangreichen Anzahl an Bestandteilen ermöglicht eine noch größere Zahl an Korrosionsprozessen, die darüber hinaus auch mit einander gekoppelt sein können. Neben Langlebigkeitsstudien zu den verwendeten technischen Stählen sind daher umfassende Grundlagenstudien essentiell für das Verständnis der Korrosionsprozesse.

In vielen Bereichen der Hochtemperaturkorrosion ist Schwefel ein zwar nur geringer Bestandteil im Gas, aber ein entscheidender Faktor bei der Korrosion. Zahlreiche Studien⁵⁻⁹ bestätigen einen Anstieg der Korrosionsraten, wenn Schwefel präsent ist. Hinzu kommt seine weite Verbreitung in der Natur, sodass er in fast jedem Rohstoff, der zur Energiegewinnung verwendet wird, enthalten ist: als Sulfide und Sulfate in der Kohle, als Schwefelwasserstoff im Biogas, als organischer Schwefel in der Biomasse oder als Rückstand im Müll. Das macht Schwefel zu einem ernststen Problem in der Kraftwerkstechnik. Und auch trotz des zu Recht steigenden Anteils erneuerbarer Energien, wie Wind- und Solarenergie oder Geothermie, bleiben Kraftwerke ein unverzichtbarer Teil der Energieversorgung in Deutschland. Darüber hinaus finden die hier entwickelten Kraftwerkstechnologien ihren Einsatz in aller Welt. In diesem Bereich die Forschungsausgaben zu kürzen, ist nachlässig, denn es könnte alle Ausgaben und Bemühungen, CO₂-Emissionen zu senken, unwirksam machen.

Kohlekraftwerke sind die am weitesten verbreiteten Kraftwerkstypen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass alte Kohlekraftwerke im Zuge der Energiereform nun Biomasse^{10, 11} verfeuern. Als Materialien für Verdampferwände oder Überhitzerrohre in Kohlekraftwerken werden im Allgemeinen ferritische Stähle mit Chromanteilen bis 16 % verwendet. Durch die Verbrennung der Energieträger, wie beispielsweise Kohle oder Biomasse, kommen diese Materialien in Kontakt mit den heißen, korrosiven Gasen wie O₂, N₂, CO₂, H₂O aber auch SO₂ bei einer Verbrennungstemperatur bis 620 °C. Eine der wichtigsten Kohlekraftwerkstechnologien im Bereich der Kohleverbrennung ist das Oxyfuel-Verfahren, bei dem die Verbrennung in Sauerstoff mit recyceltem Rauchgas anstatt in Luft erfolgt. Die

Vorteile sind niedrigere Flammentemperaturen und ein CO₂-reiches und N₂-armes Brenngas¹². Durch die Rückführung des Rauchgases ist der Schwefelgehalt etwa drei- bis viermal höher als bei der Verbrennung in Luft. Das Verhältnis SO₃:SO₂ beträgt etwa 1:25^{12,13}. Daher ist SO₂ die Hauptursache der Schwefelkorrosion. Um den reinen Einfluss von SO₂ in der Schwefelkorrosion zu untersuchen, wird in dieser Studie nur SO₂ als korrosive Spezies verwendet. Eine Temperatur von 650 °C wurde gewählt, um den Korrosionsprozess zu beschleunigen, das Verhalten des Materials im "Worst Case" zu analysieren und dennoch nahe der typischen Arbeitstemperatur von 620 °C zu bleiben.

Ziel dieser Arbeit ist es, die kombinierte Korrosion von Schwefel und Sauerstoff an Kraftwerksstählen näher zu untersuchen und ein Korrosionsmodell für jede Legierung zu erstellen. Um die bereits angesprochene Komponentenvielfalt zu vereinfachen, wurden Modelllegierungen aus Eisen (Fe) und Chrom (Cr) sowie reines SO₂ als Korrosionsgas verwendet. Die Cr-Anteile sind angepasst an die im Kraftwerk verwendeten technischen Legierungen. Die Modelllegierung mit 2 % Cr ist an den Stahl T24 angelehnt, der als Material für Verdampferwände im Kessel von Kohlekraftwerken verwendet wird. Die Modelllegierungen mit 9 % und 13 % Cr sind an die Stähle P92 bzw. VM12 SHC angelehnt, die als Material für Überhitzerrohre im Kessel von Kohlekraftwerken zum Einsatz kommen. Reines Eisen dient als Vergleichswerkstoff, um den Einfluss von Chrom systematisch zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel, von denen drei Kapitel Ergebnisse beinhalten. Das erste Ergebniskapitel (Kapitel 4) umfasst die Korrosion von einigen Minuten bis 500 h, ausgewertet nach ausgewählten Zeitschritten und hinsichtlich qualitativem und quantitativem Phasenbestand. Das zweite Ergebniskapitel (Kapitel 5) betrifft ausschließlich SO₂-induzierte Ausscheidungen im Grundmaterial von Fe mit 13 % Cr. Das sechste Kapitel als letztes Ergebniskapitel bezieht sich auf die Korrosion von den ersten Sekunden bis maximal 24 h, aufgezeichnet *in situ* in 30 s bis 120 s Schritten mittels energiedispersiver Röntgenbeugung.

Am Ende der Arbeit werden alle Ergebnisteile zusammenhängend diskutiert und ein Korrosionsmodell für jede Modelllegierung präsentiert.

Der vorliegenden Arbeit liegen folgende Problemstellungen und deren Klärung zugrunde:

1. Welchen Einfluss hat Chrom auf die Schwefelkorrosion?
2. Wie und wann gelangt Schwefel in die Korrosionsschicht?
3. Welchen Einfluss haben Sulfide auf den Aufbau und die Schutzwirkung der Korrosionsschicht?

2 Grundlagen zur Hochtemperaturkorrosion

2.1 Thermodynamik der Korrosion

Korrosion ist die Reaktion eines Metalls mit seiner Umgebung¹⁴, d.h. die Umwandlung des metastabilen Zustandes Metall in den mit der gegenwärtigen Umgebung stabilen Zustand der Korrosionsprodukte, z.B. Oxid oder Sulfid. Jede Art der stofflichen Umsetzung ist charakterisiert durch die Gibb'sche Gleichung der inneren Energie U :

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2-1)$$

(T – Temperatur, S – Entropie, p – Druck, V – Volumen, μ_i – Chemisches Potential der Komponente i , n_i – Stoffmenge der Komponente i). Findet eine Umwandlung von Phase 1 in Phase 2 statt, ändern sich die Stoffmengen der beteiligten Komponenten. Die Auswirkungen auf die freie Energie U mit Änderung der Stoffmenge wird mittels des chemischen Potentials μ beschrieben.

Die freie Gibb'sche Enthalpie G ist definiert als

$$G = U + pV - TS \quad (2-2)$$

Und durch Einsetzen von G in obige Formel ergibt sich

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G(p, T, n_i)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_i} \quad (2-3)$$

Unter Konstanthaltung von p und T kann als Triebkraft jeder Phasenumwandlung die Minimierung der freien Gibb'sche Enthalpie ΔG ¹⁵ angesehen werden:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (2-4)$$

für die Reaktion von Phase 1 (z.B. Metall) nach Phase 2 (z.B. Oxid).

Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die freie Gibb'sche Enthalpie ΔG ihr Minimum erreicht hat. Für ein mehrphasiges System entspricht das Minimum der freien Gibb'schen Enthalpie der Einheitlichkeit des chemischen Potentials μ jeder Komponente im System. Das heißt, das chemische Potential der Komponente A μ_A ist in jeder Phase des Systems gleich groß. Selbiges gilt für das chemische Potential der Komponente B. Verschiedene Komponenten können im selben System unterschiedliche chemische Potentiale haben. Für ein Zweikomponentensystem, bestehend aus den Komponenten A und B, sind die molare freie Gibb'sche Enthalpie G und die chemischen Potentiale verbunden über die Gleichung¹⁶:

$$G = (1 - X)\mu_A + X\mu_B \quad (2-5)$$

mit μ_A und μ_B – chemische Potentiale der Komponenten A und B und $(1 - X)$ und X als Molenbruch.

Trägt man die freie Gibb'sche Enthalpie G über das Mischungsverhältnis A-B für ein Zweikomponentensystem auf, entsprechen die Schnittpunkte der Tangente an die Kurve mit den y-Achsen den chemischen Potentialen μ_A und μ_B (Abb. 2-1a) im jeweiligen Mischungsverhältnis. Die Reduzierung von G durch das Mischen von A und B ist dabei die molare freie Gibb'sche Enthalpie ΔG^M und wird beschrieben über die Potentialdifferenz zwischen Reinphasen μ° und Mischphase¹⁶ μ :

$$\Delta G^M = (1 - X)(\mu_A - \mu_A^\circ) + X(\mu_B - \mu_B^\circ) \quad (2-6)$$

Die Potentialdifferenz ($\mu - \mu^\circ$) einer Komponente A ist gleichzeitig auch die Aufspaltung in einen konzentrationsabhängigen Teil des chemischen Potentials μ und einen konzentrationsunabhängigen Teil μ° , der sog. Standardtherm. Der konzentrationsabhängige Teil wird mit Hilfe der Aktivität der Komponente a_A definiert¹⁷:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (2-7)$$

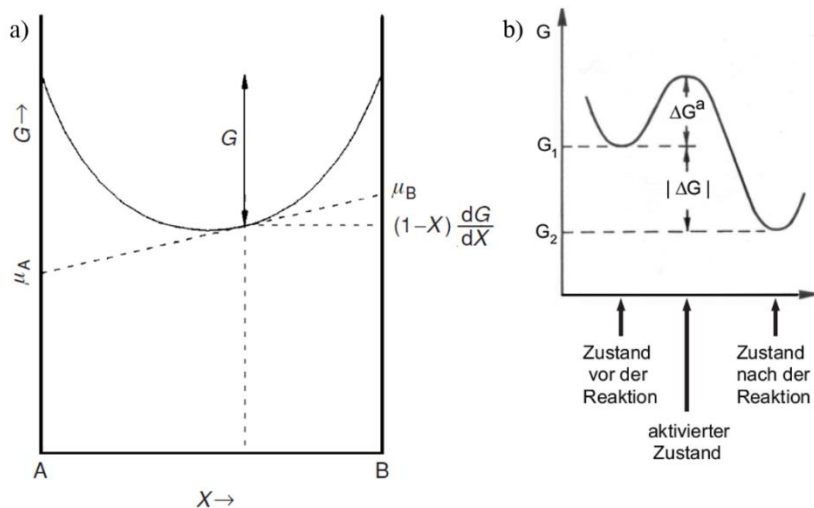


Abbildung 2-1: Freie Energie G in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis A-B¹⁶ (a) und Darstellung der thermodynamischen Triebkraft einer Reaktion¹⁵ (b)

Die freie Enthalpie ΔG muss abnehmen, d.h. je höher ΔG desto höher ist die Triebkraft und desto schneller verläuft die Reaktion. Zusätzlich zur freien Enthalpie ist die Verfügbarkeit der Edukte entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Verfügbarkeit der Edukte wird als Kinetik zusammengefasst¹⁵ und ist neben der Temperatur und der Zeit abhängig von der freien Gibb'schen Aktivierungsenthalpie ΔG^a (Abb. 2-1b). Der Betrag der freien Gibb'schen Aktivierungsenthalpie ΔG^a ist der Energiebetrag, der überwunden werden muss, damit die Reaktion startet.

Tabelle 2-1 zeigt mittels FactSage 6.4¹⁸ errechnete ΔG -Werte für die häufigsten Phasen dieser Arbeit.

Tabelle 2-1: Freie Gibb'sche Bildungsenthalpie für die am häufigsten auftretenden Phasen bei 650 °C

Phase	ΔG [kJ*mol ⁻¹] pro mol Fe, Cr	Reaktionsgleichung
Cr ₂ O ₃	-443,01	Cr + 3/4 O ₂ → 1/2 Cr ₂ O ₃
FeCr ₂ O ₄	-382,61	1/3 Fe + 2/3 Cr + 2/3 O ₂ → 1/3 FeCr ₂ O ₄
Fe ₂ O ₃	-290,97	Fe + 3/4 O ₂ → 1/2 Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	-271,32	Fe + 2/3 O ₂ → 1/3 Fe ₃ O ₄
FeO	-204,66	Fe + 1/2 O ₂ → FeO
Cr ₅ S ₆	-145,36	Cr + 2/5 S ₂ → 1/5 Cr ₅ S ₆
FeS	-105,47	Fe + 1/2 S ₂ → FeS

2.2 Initiale Korrosion

2.2.1 Adsorption und Topotaxie

Der initiale Angriff reaktiver Gasmoleküle auf eine saubere Metalloberfläche kann in drei Schritte unterteilt werden⁶:

- a) Adsorption (Ansammlung von Gasmolekülen an der Metalloberfläche)
- b) Keimbildung der Reaktionsprodukte, z.B. Oxid oder Sulfid, mit lateralem Keimwachstum bis zu einer geschlossenen, kontinuierlichen Korrosionsschicht
- c) Wachstum der Oxidschicht senkrecht zur Probenoberfläche

Kofstad⁶ bestimmte die durchschnittliche Zeit bis zu der Bildung einer Einzelschicht adsorbierten Gases auf einer sauberen Metalloberfläche mit 1,5 s bei 10^{-9} atm Druck und bei Raumtemperatur. Um die Reaktion des reinen Metalls mit einem Reaktionsgas betrachten zu können, müsste jede Probe demnach konstant im Vakuum mit einem Druck $p < 10^{-9}$ atm aufbewahrt und aufgeheizt werden. Da dies in keinem Korrosionsexperiment dieser Arbeit gewährleistet war, ist davon auszugehen, dass das Metall bereits eine dünne Oxidschicht durch die Umgebungsluft besessen hat.

Zur Betrachtung des Einflusses der Ferritorientierung ist es hingegen irrelevant, wodurch die initiale Oxidschicht gebildet wurde. Atome an der Oberfläche eines Kristalls besitzen von Natur aus weniger Nachbarn als die Atome im Inneren des Kristallverbundes. Aufgrund des Bestrebens, diese fehlenden freien Bindungen zu schließen, weisen sie eine hohe Reaktivität auf. Daraus resultiert, dass Orientierungen der Ferritkörner mit einer höheren Atomdichte tendenziell mehr Bindungen zum reaktiven Gas eingehen und somit mehr Keime an Korrosionsprodukten bilden. Ferrit kristallisiert im kubisch raumzentrierten (krz) Gitter. In Tabelle 2-2 ist die Besetzungsdichte der drei Basisebenen im krz-Gitter dargestellt. Die höchste Besetzungsdichte hat demnach die (110)-Kristallebene.

Tabelle 2-2: Besetzungsdichte der Basisebenen im krz-Bravais-Gitter

Kristallebene	Anzahl Atome N	Fläche in a^2	Besetzungsdichte $N \cdot a^{-2}$
100	1	1	1
110	2	1,41	1,41
111	0,5	1,73	0,29

a - Gitterparameter

Die Anordnung der Atome des Ferrits hat in der initialen Korrosion einen Einfluss auf die Anordnung der Atome der Korrosionsprodukte (Topotaxie). Boggs et al.¹⁹ findet bei der Oxidation von Fe bei 220 bis 450 °C und einem Sauerstoffdruck zwischen 0,13 und $1,3 \times 10^{-5}$ atm (0,13 – 1,3 Pa) als erste Phase den kubischen Magnetit, passend zum kubischen Ferrit, und nicht die in dem Partialdruck stabile Phase Hämatit. Sewell und Cohen²⁰ haben die Oxidation von Fe-Einkristallen bei 200 °C betrachtet und stellten ein erhöhtes Oxidvolumen für die niedrig indizierten Basisebenen (100), (110) und (111) im Gegensatz zu höher indizierten Ebenen fest. Bei der Betrachtung von Fe-Cr-Legierungen finden Leygraf und Hultquist²¹ als erste Phase ein rhomboedrisches $(Fe,Cr)_2O_3$ mit epitaktischem Wachstum von

$(001)_{(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3} \parallel (110)_{\alpha\text{-Fe}}$ bei 900 K (627 °C) und 10^{-9} bis 10^{-6} Torr ($1,3 \times 10^{-4}$ – $1,3 \times 10^{-7}$ Pa) Sauerstoffpartialdruck und für Legierungen mit 5 bis 20 % Cr.

2.2.2 Heterogene Keimbildung und Ausscheidungsvorgänge

Sowohl die heterogene Keimbildung an der Oberfläche als auch die Bildung von Ausscheidungen entlang einer Korngrenze sind gleichermaßen eine Phasenreaktion wie die Korrosion selbst und unterliegen demnach gleichermaßen der thermodynamischen Triebkraft. Die Änderung der gesamten freien Bildungsenthalpie bei Keimbildungs- und Ausscheidungsvorgängen ΔG_{ges} muss negativ sein und setzt sich zusammen aus¹⁵:

$$\Delta G_{ges} = \Delta G_V + \Delta G_{Ph} + \Delta G_m + \Delta G_{Def} \quad (2-8)$$

ΔG_V – freie Volumenenthalpie (negativer Wert), freiwerdende Energie durch die Phasenumwandlung und Grundvoraussetzung für die Bildung von Ausscheidungen.

$G_{\text{gesättigte Matrix+Ausscheidung}} < G_{\text{übersättigte Matrix}}$

ΔG_{Ph} – freie Enthalpie der Phasengrenzfläche Matrix/Ausscheidung (positiver Wert), Energiekosten für den Aufbau einer Phasengrenze zwischen Matrix und Ausscheidungen, erhöht den Betrag von ΔG_{ges}

ΔG_m – freie Gitterverzerrungsenthalpie (positiver Wert), Energiekosten für die Gitterverzerrung zwischen Ausscheidung und Matrix, erhöht den Betrag von ΔG_{ges}

ΔG_{Def} – Einsparung freier Enthalpie bei Keimbildung der Ausscheidungen an Gitterdefekten im Vergleich zu homogener Keimbildung (negativer Wert)

Abbildung 2-2 stellt die drei ersten Energierme der Gleichung 2-8 in Abhängigkeit vom Teilchenradius grafisch dar. Zur Vereinfachung wird näherungsweise von einem kugelförmigen Teilchen mit dem Radius r ausgegangen. ΔG_{Def} und ΔG_m verhalten sich proportional dem Keimradius. ΔG_{Ph} ist abhängig von der Oberfläche des Keims. Die Summe aller drei Energierme stellt die ΔG_{ges} -Kurve dar. Es wird deutlich, dass bis zu dem kritischen Keimradius r^* die freie Enthalpie der Phasengrenzfläche und die freie Gitterverzerrungsenthalpie dominierend sind, was bedeutet, dass Keime dieser Größe mit $\Delta G_{ges} > 0$ theoretisch nicht existieren, d.h. nicht stabil sind. Erst wenn zufällig der kritische Keimradius überschritten ist, ist der Keim bzw. die Ausscheidung stabil.

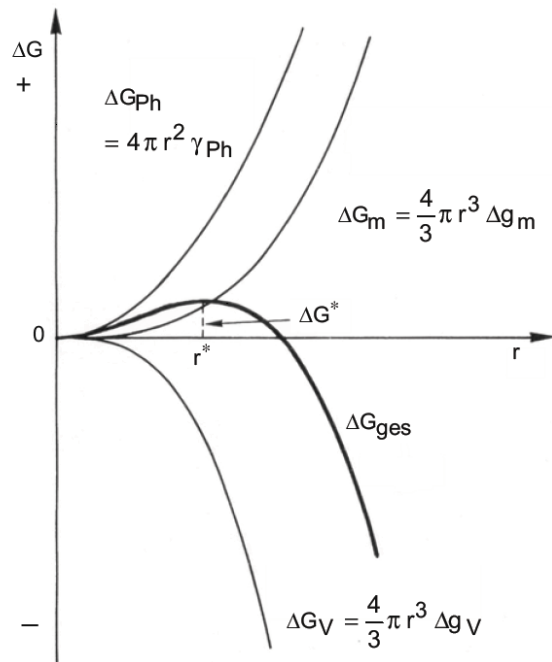


Abbildung 2-2: Änderung der freien Enthalpieterme mit dem Teilchenradius, die freie Aktivierungsenthalpie ist hier als ΔG^* angegeben, entnommen aus Bürgel¹⁵

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^a (beschrieben mit ΔG^* in Abb. 2-2) bestimmt maßgeblich die Keimbildungswahrscheinlichkeit. Die Keimbildungsrate \dot{N} kann mit dem Ansatz der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden

$$\dot{N} \sim e^{-\frac{\Delta G^a}{RT}} \quad (2-9)$$

und zeigt deren Abhängigkeit von der freien Aktivierungsenthalpie sowie von der universellen Gaskonstante R und der Temperatur T .

2.3 Wachstumsgesetze

2.2.1 Lineare Wachstumskinetik

Die Rate der Korrosion kann am einfachsten über den Massezuwachs einer Probe oder die Dicke der gebildeten Korrosionsschichten und deren Dichte bestimmt werden. Jedes kontinuierliche Schichtwachstum erfordert den Transport von Gasmolekülen zum Metall oder von Metallionen zum Gas. Ist einer dieser beiden Massetransporte unabhängig von der Schichtdicke, stellt sich eine lineare Wachstumskinetik mit der linearen Ratenkonstante k_l ein²²:

$$X = k_l t \quad (2-10)$$

(X – Schichtdicke bzw. Massegewinn, t – Zeit).

Am häufigsten tritt eine lineare Wachstumskinetik bei einer stark porösen Korrosionsschicht auf, in der der Gastransport über die ausreichend großen Poren erheblich schneller ist als die Diffusion von Metall- und Gasionen durch die Schicht. Eine lineare Wachstumskinetik kann ebenso durch kontinuierliches Abplatzen der Korrosionsschicht während des Experiments entstehen.

2.2.2 Parabolische Wachstumskinetik

Ist das Schichtwachstum abhängig von der Schichtdicke und Diffusion die einzige Möglichkeit des Massetransports, stellt sich eine parabolische Wachstumskinetik mit der Ratenkonstante k_p ein²²:

$$X^2 = 2k_p t \quad (2-11)$$

Die parabolische Wachstumskinetik wurde erstmals von Tammann²³ experimentell nachgewiesen. Basierend auf einer parabolischen Wachstumskinetik und der Annahme reiner Gitterdiffusion (siehe Kap. 2.2.3) hat Wagner 1951 ein erstes Oxidationsmodell aufgestellt. Nach seiner Theorie ist die Diffusion von Metallionen, Gasionen und Elektronen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Voraussetzung für diese Theorie ist eine kompakte und anhaftende Korrosionsschicht sowie isotherme und isobare Umgebungsbedingungen. Die Metallionen und Elektronen diffundieren von der Metallgrenzfläche zur Gasgrenzfläche. Die Gasionen diffundieren in umgekehrter Richtung. Gleichzeitig mit der Auswärtsdiffusion von Metallkationen müssen Leerstellen in die umgekehrte Richtung diffundieren (Abb. 2-3). Wagner unterscheidet drei Fälle des Schichtwachstums¹⁵:

- a) Die Diffusion der Gasionen ist schneller als die der Metallkationen, sodass die Schicht an der Grenzfläche zum Metall wächst. Bsp: Fe_2O_3
- b) Die Diffusion der Metallkationen ist schneller als die der Gasionen, sodass die Schicht an der Grenzfläche zum Gas wächst. Die schnelle Kationendiffusion erzeugt Leerstellen im Metall, die bei ausreichender Konzentration zu Poren kondensieren können. Bsp: Cr_2O_3
- c) Die Diffusion der Elektronen ist geschwindigkeitsbestimmend, die Schicht kann an beiden Grenzflächen wachsen. Bsp: Al_2O_3

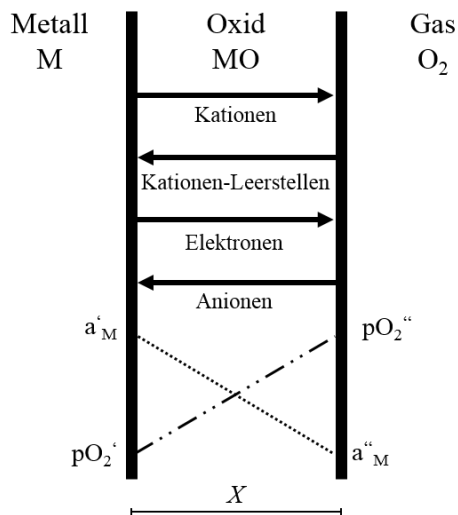


Abbildung 2-3: Oxidationsmodell nach Wagner, modifiziert nach Bürgel¹⁵

Zwischen dem O_2 -Gleichgewichtsdruck je Phase und dem Sauerstoffpartialdruck des Gases p_{O_2} baut sich über die Schichtdicke X ein Gefälle auf. In umgekehrter Richtung baut sich ein Gefälle der Aktivität des Metalls auf. Der daraus resultierende Gradient des chemischen Potentials bildet die Triebkraft für den gerichteten Diffusionstransport.

2.2.3 Diffusion in Oxidschichten

Die Hochtemperaturkorrosion von Metallen verläuft im häufigsten Fall nach dem parabolischen Wachstumsgesetz ab, dessen geschwindigkeitsbestimmender Prozess die Diffusion ist. Ohne diese Platzwechsel der Atome käme jede Reaktion zu einem Korrosionsprodukt aus Mangel an Edukten unmittelbar zum Erliegen. Die Diffusion kann allgemein durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden¹⁵:

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \frac{N}{A t} \quad (2-12)$$

(J – Materiefluss, D – Diffusionskoeffizient, c – Konzentration, x – Wegkoordinate, N – Anzahl der diffundierten Atome, A – betrachtete Diffusionsfläche, t – Zeit)

Der Materiefluss J ist proportional zum Konzentrationsgradienten dc/dx entgegen der Diffusionsrichtung und beschreibt die Anzahl der Teilchen N , die sich in einer bestimmten Zeit t durch eine definierte Fläche A , die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt, bewegen.

Zwar ist neben der Diffusion in der Oxidschicht auch die Diffusion im Reaktionsgas ein entscheidender Faktor. Aufgrund der kontinuierlichen Gaszufuhr während der Experimente kann diese jedoch vernachlässigt werden, weshalb im Folgenden nur auf die Diffusionsarten in einem Festkörper eingegangen wird. Die Beschreibung erfolgt anhand des Buches Hochtemperaturwerkstofftechnik von Bürgel¹⁵.

Interstitielle Diffusion, auch Zwischengitterdiffusion: Interstitielle Diffusion findet auf Zwischengitterplätzen statt, und betrifft bevorzugt kleine Atome oder Ionen, wie beispielsweise H, N sowie C. Die Aktivierungsenthalpie ΔG^a für die interstitielle Diffusion ist die thermische Energie. Mit steigender Temperatur, d.h. höherer thermischer Energie im System, nimmt die interstitielle Diffusion folglich zu. Zur interstitiellen Diffusion gehört auch die Diffusion über

nicht besetzte interstitielle Plätze im Kristallgitter. Die Fe-Oxide beispielsweise bestehen i.d.R. aus einer hexagonal dichtesten Packung (hdP) oder einer kubisch dichtesten Packung (kdP) der großen Sauerstoffionen mit Metallionen in interstitiellen Plätzen. Aber nur ein Bruchteil dieser interstitiellen Plätze ist regulär besetzt, sodass über die freien Plätze Diffusion stattfinden kann.

Gitterdiffusion, auch Leerstellendiffusion: Gitterdiffusion findet auf regulären Plätzen im Kristallgitter statt. Im Gegensatz zur interstitiellen Diffusion benötigt die Gitterdiffusion Leerstellen im Gitter, deren Anzahl stark temperatur- und kompositionsabhängig ist. Aufgrund der zusätzlich benötigten Leerstellen ist die Aktivierungsenthalpie der Gitterdiffusion höher als die der interstitiellen Diffusion. Zusätzlich hängt die Aktivierungsenthalpie von den Bindungskräften des Gitters ab. In den dichtest gepackten kfz- und hdP-Gittern ist die Gitterdiffusion beispielsweise langsamer als im weniger dicht gepackten krz-Gitter. Man unterscheidet die Gitterdiffusion in Selbstdiffusion, z.B. Fe in metallischem Fe, und Fremddiffusion, z.B. Cr in metallischem Fe.

Diffusion entlang von Versetzungslinien: Versetzungslinien sind eindimensionale Fehler im Kristallgitter. Die Diffusion ist besonders an Versetzungslinien begünstigt, da die Aktivierungsenthalpie für einen Atomplatzwechsel gemindert ist. Die Versetzungsdichte ist hauptsächlich von den internen Spannungen im Material und den äußeren mechanischen sowie chemischen Einflüssen abhängig.

Korngrenzendiffusion: Großwinkelkorngrenzen bilden einen Hauptweg der Diffusion. Sowohl die Diffusion entlang von Versetzungslinien als auch die Korngrenzendiffusion benötigen nur eine Aktivierungsenthalpie von 0,5-0,7 der Aktivierungsenthalpie der regulären Gitterdiffusion.

2.4 Struktureller Aufbau von Korrosionsschichten im Querschliff

Um die gebildeten Korrosionsschichten zu charakterisieren, wird deren Aufbau strukturell in verschiedene Zonen eingeteilt (Abb. 2-4). Die Grenze bildet die ehemalige Probenoberfläche. Der Anteil der Korrosionsschicht, der über die Lage der ehemaligen Probenoberfläche hinauswächst, wird als *äußere Korrosionszone* bezeichnet. Für die Bildung der äußeren Korrosionszone müssen Metallionen aus dem Grundmetall heraus diffundieren. Der Anteil der Korrosionsschicht, der unterhalb der ehemaligen Probenoberfläche liegt, wird als *innere Korrosionszone* bezeichnet. Das Volumen der inneren Korrosionszone ist gleichzusetzen mit dem Materialverlust. Korrosion die in das Grundmaterial eindringt, ohne die Metallgrenzfläche zu verschieben, d.h. Materialveränderungen wie beispielsweise die Bildung einer anderen metallischen Phase oder die Bildung von Ausscheidungen, wird als *interne Korrosion* bezeichnet. Im gezeigten Beispiel in Abb. 2-4 tritt die interne Korrosion nur lokal auf.

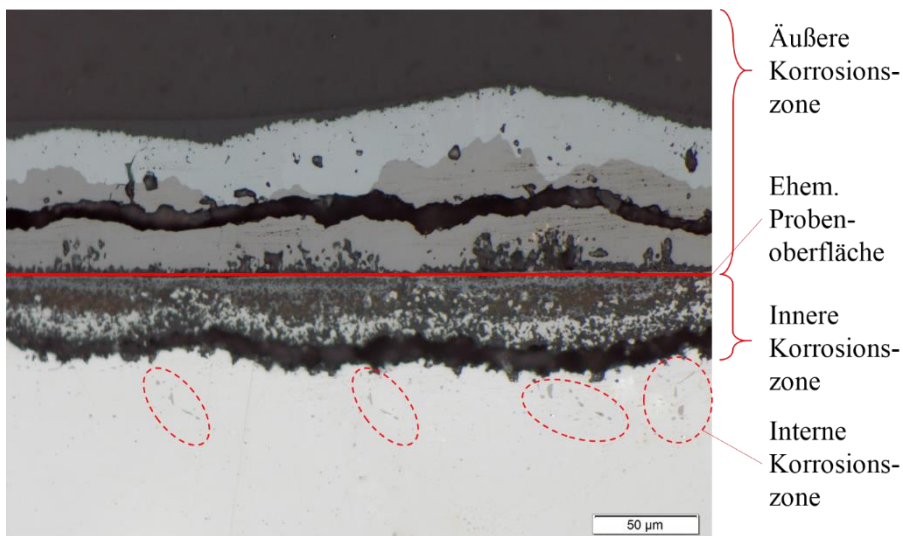


Abbildung 2-4: Struktureller Aufbau einer Korrosionsschicht im Querschliff

Für die Proben dieser Arbeit treten in der äußeren Korrosionszone hauptsächlich die Phasen Hämatit, Magnetit und Troilit auf. Die innere Korrosionszone kann auf Fe aus Magnetit und Troilit und für Cr-haltige Legierungen aus Magnetit mit Cr und Troilit mit Cr sowie Chromit bestehen. Die interne Korrosionszone besteht aus Cr-S-reichen Ausscheidungen, die für Fe₁₃Cr als Murchisit bestimmt wurden. Im Fe existiert in den Proben dieser Arbeit keine interne Korrosionszone. Die auftretenden Phasen sind in Tabelle 2-3 aufgelistet und werden im Folgenden kurz beschrieben.

Hämatit: α -Fe₂O₃, Korundstruktur, trigonales Kristallsystem. Die O-Ionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Fe³⁺-Ionen sitzen in den Oktaederlücken, $\frac{2}{3}$ dieser Lücken sind besetzt²⁴.

Magnetit: Fe₃O₄, inverse Spinellstruktur, kubisch dichteste Kugelpackung der O-Ionen mit Fe²⁺ zu $\frac{1}{4}$ in den Oktaederlücken und Fe³⁺ zu $\frac{1}{4}$ in den Oktaederlücken und $\frac{1}{8}$ in den Tetraederlücken²⁵.

Maghemit: γ -Fe₂O₃, Kristallstruktur wie Magnetit, aber mit Leerstellen auf den Oktaederplätzen

Wüstit: Fe_{1-x}O , kubisches Kristallsystem, NaCl-Struktur mit kubisch dichtester Kugelpackung der Sauerstoffionen und Fe^{2+} in Oktaederlücken, an Fe untersättigt⁶

Chromit: FeCr_2O_4 , Spinellstruktur, kubisch dichteste Kugelpackung der O-Ionen mit Fe^{2+} in den Tetraederlücken und Cr^{3+} in den Oktaederlücken. $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken und $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken sind besetzt²⁴.

Troilit: Fe_{1-x}S , auch als Pyrrhotin bezeichnet, hexagonales Kristallsystem, leichte Untersättigung des Fe, die variieren kann²⁶.

Murchisit: Cr_5S_6 , trigonales Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{3}1c$, NiAs-Überstruktur²⁶

Tabelle 2-3: Strukturparameter der Reaktionsprodukte

Phase	ICSD-Eintrag	Raumgruppe	Kristallsystem	Gitterparameter in Å
FeO (Wüstit)	27 237	$Fm\bar{3}m$	Kubisch	$a = 4.30(4)$
α - Fe_2O_3 (Hämatit)	161 290	$R\bar{3}c$	Trigonal	$a = 5.03599(3)$, $c = 13.7816(9)$
Fe_3O_4 (Magnetit)	165 105	$Fd\bar{3}m$	Kubisch	$a = 8.405(5)$
FeCr_2O_4 (Chromit)	171 121	$Fd\bar{3}m$	Kubisch	$a = 8.3765(2)$
α -Fe (Ferrit)	631 727	$Im\bar{3}m$	Kubisch	$a = 2.861(1)$
FeS (Troilit)	31 963	$P\bar{6}2c$	Hexagonal	$a = 5.962(2)$, $c = 11.750(3)$

Die Cr-reichen Oxide und Sulfide sind ausschließlich in der inneren Korrosionszone zu finden, sodass die Cr-Verteilung als Marker für die ehemalige Probenoberfläche herangezogen werden kann. Ursache dieser Cr-Immobilität ist die nötige Aktivierungsenergie eines Cr-Ions für einen Platzwechselfvorgang. Nach Azaroff²⁷ ist der energetisch günstigste Diffusionsweg in einer kubisch dichtesten Packung abwechselnd über Tetraeder- und Oktaederlücken, da nur diese sich eine Seite teilen. Ein Diffusionsweg zwischen gleichartigen Lücken ist möglich, kostet aber mehr Energie. Gleichzeitig ist nach Cox et al.²⁸ der Sprung von einer Tetraederlücke in einer Oktaederlücke mit einem Energiegewinn verbunden, da Oktaederlücken größer sind. Jeder Sprung von einer Oktaederlücke in eine Tetraederlücke kostet den gleichen Betrag an Energie. Dieser Energiebetrag ist elementabhängig und für Dunitz und Orgel²⁹ die Basis zur Berechnung der Differenz in der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie (ΔKFSE) zwischen Oktaeder- und Tetraederlücken. Die Differenz in der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie für Übergangsmetalle in Spinellen ist von Dunitz und Orgel²⁹ übernommen und in Tabelle 2-4 gezeigt.

Tabelle 2-4: Differenz in der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie (ΔKFSE) zwischen Oktaeder- und Tetraederlücken für ausgesuchte Übergangsmetalle in Spinellen, entnommen aus Dunitz und Orgel²⁹

Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
ΔKFSE in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,9	12,8	37,7	22,8	0	4	7,4	20,6	15,2

Die für diese Arbeit relevanten Kationen sind Cr^{3+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} . Aus dem ΔKFSE wird deutlich, dass Cr^{3+} im Vergleich zu beiden Fe-Kationen wesentlich mehr Energie benötigt, um von einer Oktaeder- in eine Tetraederlücke zu springen, weshalb die Diffusion insgesamt für Cr^{3+} energieaufwändiger ist als für Fe. Von den beiden Fe-Kationen ist Fe^{3+} gegenüber Fe^{2+} bevorzugt. Der ΔKFSE für Fe^{3+} ist 0, sodass Fe^{3+} ohne Energieaufwand zwischen Tetraeder- und Oktaederlücken springen kann und folglich am leichtesten diffundiert.

2.5 Korrosion in schwefel-sauerstoffhaltigen Gasatmosphären

2.4.1 Eisen

Unter einer rein oxidierenden Atmosphäre stellt sich auf reinem Fe ein dreiteiliges Schichtsystem ein mit Fe_2O_3 an der Grenze zum Gas, gefolgt von Fe_3O_4 und FeO (vgl. oberste Grafik in Abb. 2-8) entsprechend des Stabilitätsdiagramms in Abbildung 2-5. FeO ist ab 570 °C stabil.

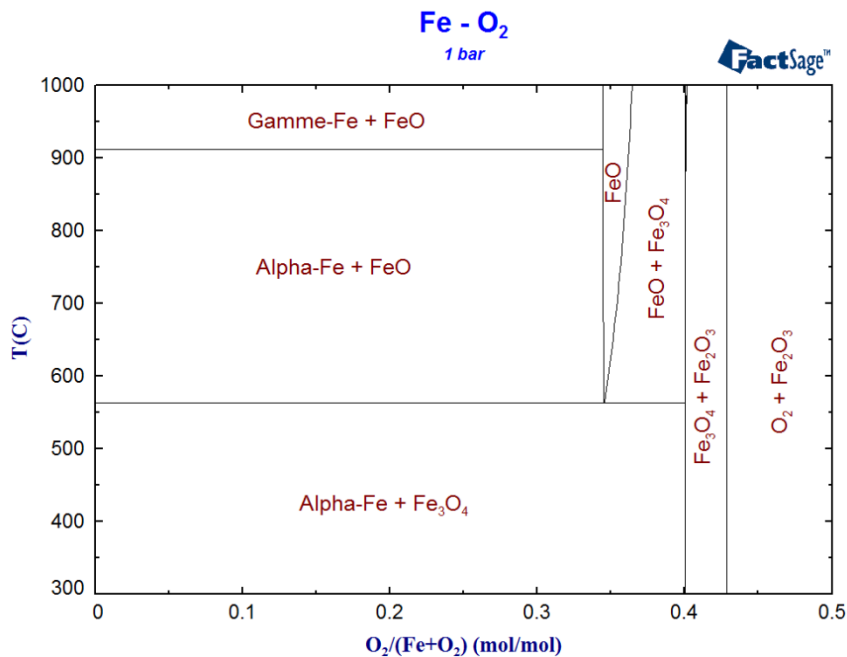


Abbildung 2-5: Stabilitätsdiagramm Fe-O₂ berechnet mit dem Programm FactSage Version 6.4

Die Korrosion von reinem Fe und Fe-Legierungen mit einem Masseanteil von maximal 3 % Legierungselementen in Schwefeldioxid (SO_2) verläuft grundsätzlich sehr ähnlich zueinander. Mehrere Studien zur simultanen Oxidation und Sulfidierung von reinem Fe wurden in den letzten Jahrzehnten veröffentlicht. Im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1000 °C beobachteten alle Autoren³⁰⁻³⁴ eine ähnliche Struktur der Korrosionsschichten, die exemplarisch nach Gesmundo³¹ in Abbildung 2-6a dargestellt ist. Die Struktur besteht aus Sulfiden an der Grenzfläche zum Metall, gefolgt von einer feinkörnigen Oxid-Sulfid-Mixschicht und einer Duplexstruktur aus Oxid und Sulfiden. Nach längeren Auslagerungszeiten kommt eine sulfidfreien Oxidschicht aus Magnetit und darüber liegendem Hämatit an der Grenzfläche zum Gas hinzu. Die umfangreichste Studie wurde von Flatley und Birks³⁰ durchgeführt, die die Korrosion von reinem Eisen unter Inertgasen mit verschiedenen SO_2 -Anteilen zwischen 600 °C und 1000 °C untersuchten.

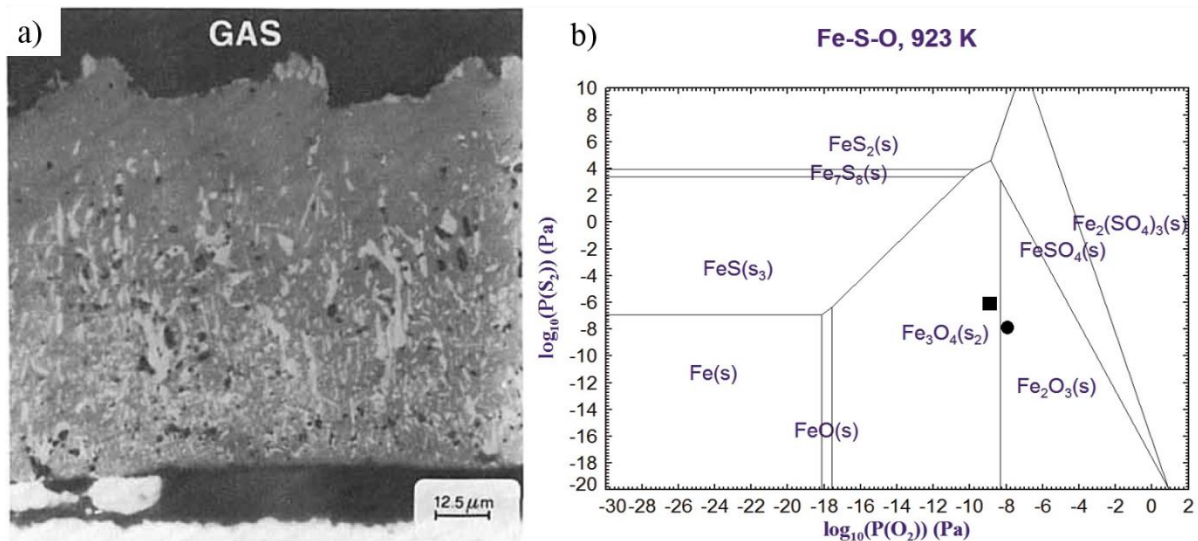


Abbildung 2-6: Exemplarisch dargestellte Korrosionsschicht auf Fe unter SO₂ nach Gesmundo³¹ (a) und Stabilitätsdiagramm von Fe in Abhängigkeit von S₂- und O₂-Partialdrücken bei 650 °C, berechnet mit FactSage 6.4¹⁸; Gleichgewichtsgaszusammensetzung dieser Arbeit inkl. SO₃ (Quadrat) und ohne SO₃ (Kreis) (b)

Alle betrachteten Studien beobachten ein parabolisches Wachstum einer kompakten Schicht, die sich jedoch häufig durch Sulfide, vornehmlich FeS, in direktem Kontakt zum Metall ablöst. Schwefel muss also tief in die Korrosionsschicht eindringen. Gilewicz-Wolter³⁵ und Gesmundo³¹ gehen von einer Auswärtsdiffusion von Fe-Kationen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus und beschreiben den Korrosionsprozess als simultane Reaktion von Fe mit SO₂. Gesmundo³² schlussfolgert weiter, dass die Aktivität des Fe an der Oberfläche der Korrosionsschicht entscheidend dafür ist, welche Phasen gebildet werden, obwohl die Gaspartialdrücke die Bildung von Sulfiden nicht zulassen. Dennoch existieren Sulfide auch in Kontakt zum Reaktionsgas. Diese Sulfide sind dann nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase und sollten sich entweder wieder zu Oxid umwandeln oder bei abnehmender Fe-Aktivität von Oxid überwachsen werden. Gilewicz-Wolter^{33,35} schlussfolgert allerdings, dass es keinen S-Transport durch die gesamte Schicht gibt, sondern die Sulfide an der Grenzschicht zum Metall initial oder durch Zersetzung der abgeplatzten Schicht entstehen, ein Transport von SO₂ Molekülen durch Risse und Poren sei aber möglich.

Abbildung 2-6b zeigt das Stabilitätsdiagramm von Fe in Abhängigkeit von S₂- und O₂-Partialdrücken bei 650 °C berechnet mittels FactSage 6.4¹⁸. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Partialdrücken für O₂ und S₂ berechnet mit FactSage 6.4¹⁸ aus der Gaszusammensetzung mit einem Volumenanteil von 0,5% SO₂ und 99,5% Ar, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Die quadratische Markierung entspricht der Höhe der O₂- und S₂-Partialdrücke im Gleichgewicht: $p_{O_2} = 2,026 \times 10^{-9}$ Pa, $p_{S_2} = 2,026 \times 10^{-6}$ Pa, $p_{SO_3} = 3,04 \times 10^{-4}$ Pa und $p_{SO_2} = 506$ Pa. Die Kreismarkierung entspricht der Höhe der O₂- und S₂-Partialdrücke ohne SO₃ in der Berechnung: $p_{O_2} = 3,039 \times 10^{-8}$ Pa, $p_{S_2} = 1,013 \times 10^{-8}$ Pa, und $p_{SO_2} = 0,506$ kPa. Es wird davon ausgegangen, dass im verwendeten experimentellen Aufbau keine SO₃-Bildung möglich ist, da die Reaktion



sehr langsam verläuft¹³. Die stabile Phase mit der in dieser Arbeit verwendeten Gasatmosphäre ist somit Fe_2O_3 . In der sich ausbildenden Korrosionsschicht stellt sich von der Grenzfläche zum Gas bis zur Grenzfläche zum Metall ein abnehmender Sauerstoff- und zunehmender Schwefelgradient ein. Verfolgt man diesen Weg im Stabilitätsdiagramm in Abb. 2-5b sind die weiteren Phasen Fe_3O_4 und FeS zu erwarten.

2.4.2 Mit Cr legierte Stähle

Die Hochtemperaturkorrosion von Fe-Cr-Legierungen in Sauerstoff ist in ihrer Erscheinungsform stark vom Cr-Gehalt abhängig. Abbildung 2-7 zeigt eine schematische Darstellung der Korrosionsschichten für verschiedene Massenanteile Cr. Bis 9 % Cr kommt es zu einer geschlossenen Schicht aus Fe_2O_3 und $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Bei 16 % Cr besteht die Korrosionsschicht nur noch aus Oxidinseln, dafür aber mit einer höheren Anzahl oxidischer Phasen: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeFe}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$ und Cr_2O_3 zwischen den Oxidinseln.

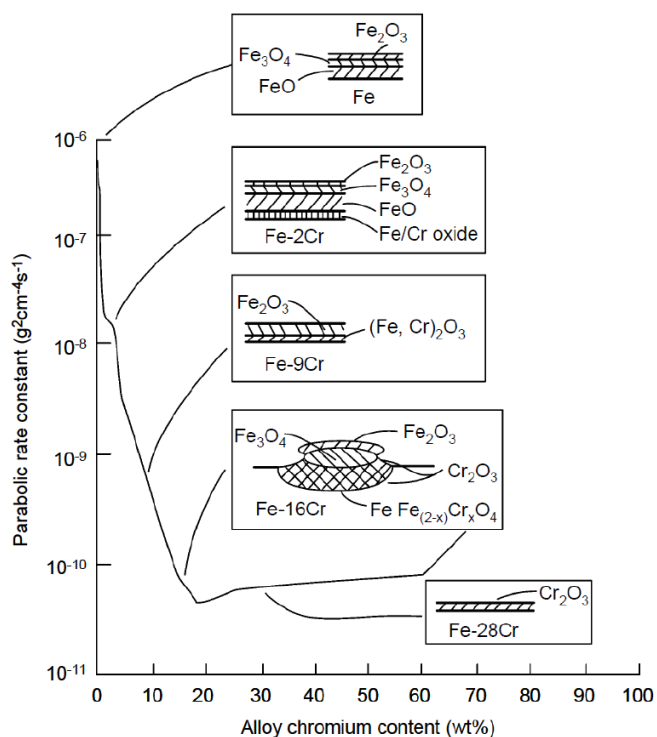


Abbildung 2-7: Korrosionsrate und Schematische Darstellung der Korrosionsschicht von Fe-Cr-Legierungen in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt bei 1000 °C und 0,13 atm O_2 [entnommen aus ASM³⁶]

Die Korrosion von Eisen in schwefel- und sauerstoffhaltigen Atmosphären zeigt höhere Korrosionsraten und einen höheren Materialverlust gegenüber Atmosphären ohne Schwefel³⁷. Zur Erhöhung der Beständigkeit der ferritischen Legierungen in oxidierender Umgebung wird Chrom als häufigster Legierungsbestandteil aufgrund der Bildung einer schützenden Cr-reichen Oxidschicht eingesetzt.

Andersen und Kofstad³⁸ haben die Reaktion von reinem Cr in 1 atm SO_2 bei 800 °C, 1000 °C sowie 1200 °C untersucht und beobachteten ein zweischichtiges System aus Cr_2O_3 an der Grenzfläche zum Gas und CrS_x an der Grenzfläche zum Metall. Sie schlussfolgerten eine simultane Reaktion von Cr mit Schwefel und Sauerstoff:



Mrowec et al.³⁹ untersuchten die Sulfidierung von Fe-Cr-Legierungen mit Stoffmengenanteilen Cr zwischen 0,35 bis 74 % Cr im Temperaturbereich zwischen 700 bis 1000 °C in einer Atmosphäre aus reinem S-Dampf. Unabhängig vom Cr-Gehalt zeigte sich parabolisches Wachstum. Bis zu einem Stoffmengenanteil von 2 % Cr entstand reines Fe_{1-x}S , Legierungen mit größeren Cr-Anteilen zeigten Mischungen aus den Phasen Fe_{1-x}S , $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ und Cr_2S_3 . Was Mrowec et al.³⁹ nicht beobachteten oder beschreiben, sind Cr-S-Ausscheidungen in den Korngrenzen des Grundmaterials.

Choi und Stringer⁴⁰ untersuchten das Abplatzen der Korrosionsschichten auf verschiedenen Fe-Cr-Legierung während der Korrosion in geringen O_2 - und hohen S_2 -Partialdrücken. Nach 100 h zeigte besonders Fe20Cr eine abplatzende Korrosionsschicht mit $p_{\text{S}_2} \geq 10$ Pa sowie eine starke interne Korrosion mit Cr-S-Ausscheidungen bis zu 17 μm Eindringtiefe. Mit einem $p_{\text{S}_2} = 1$ Pa zeigte sich keine interne Korrosion. Abbildung 2-8 zeigt die Entwicklung der Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe20Cr, ausgelagert bei 950 °C in einer CO-CO₂-SO₂-Ar-Atmosphäre mit $p_{\text{O}_2} = 10^{-6,2}$ Pa und $p_{\text{S}_2} = 10$ Pa von 25 h bis 150 h. In der Atmosphäre mit $p_{\text{O}_2} = 10^{-6,2}$ Pa und $p_{\text{S}_2} = 10$ Pa zeigte sich interne Sulfidierung und Oxidierung sowie eine Unterteilung der Korrosionsschicht in eine Fe-reiche äußere und Cr-reichere innere Oxidschicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Partialdrücke liegen unter den Partialdrücken von Choi und Stringer zwischen $2,026 \times 10^{-9} \text{ Pa} \leq p_{\text{O}_2} \leq 3,039 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ und $1,013 \times 10^{-8} \leq p_{\text{S}_2} \leq 2,026 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (vgl. Abb. 2-6b).

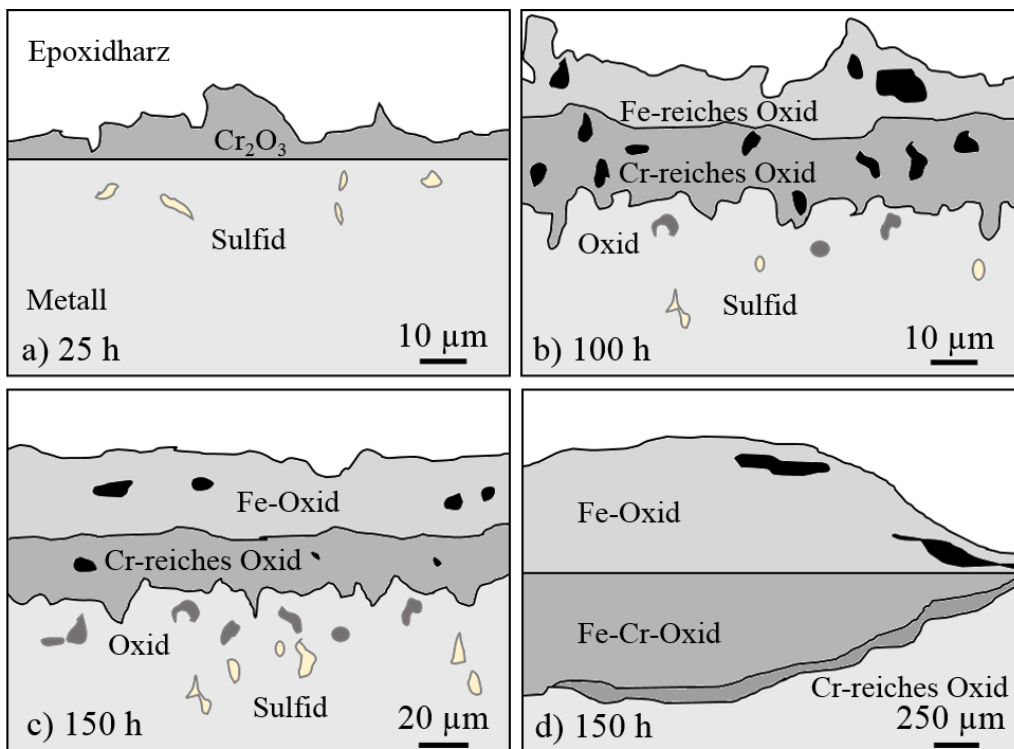


Abbildung 2-8: Schematisch dargestellte Entwicklung der Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe20Cr, ausgelagert bei 950 °C in einer CO-CO₂-SO₂-Ar-Atmosphäre mit $p_{\text{O}_2} = 10^{-6,2}$ Pa und $p_{\text{S}_2} = 10$ Pa: a) 25 h, b) 100 h, c+d) 150 h, modifiziert und entnommen aus Choi und Stringer⁴⁰

Pillis und Ramanathan⁴¹ untersuchten den Effekt der Voroxidierung mit anschließender Auslagerung unter 2 % H₂S im Gasvolumen an einer Fe20Cr-Legierung bei 800 °C. Es zeigte sich, dass die Voroxidierung das Korrosionsverhalten lediglich verzögert. Nach einer Inkubationszeit von 2 h entsprach die Korrosionsrate der nicht voroxidierten Probe.

Yu et al.⁴² untersuchte die Korrosion einer Fe9Cr-Legierung bei 650 °C in einer Atmosphäre aus Ar mit einem Volumenanteil von 20 % CO₂, 20 % H₂O und variablen SO₂-Anteilen von 0,1, 0,5 und 1 %. Ohne SO₂ bildeten sich kompakte Fe-Cr-Oxide. Die Zugabe von SO₂ führte zu einer lokalen Bildung von Cr₂O₃ mit Bildung von Oxidinseln und einer internen Korrosion von Cr-S-Ausscheidungen. Yu et al.⁴² erklären die lokale Bildung von Cr₂O₃ in SO₂-haltigen Atmosphären damit, dass S die Korngrenzen der äußeren Oxide belegt und somit die Cr-Diffusion behindert. Ein Auflösen der bereits gebildeten Cr₂O₃-Schicht wird dadurch verhindert.

Huczkowski et al.⁴³ analysierten den martensitischen P92-Stahl (Masseanteil Cr von 9 %) in den Gasatmosphären Ar-H₂O, Ar-CO₂ und Ar-CO₂-O₂ jeweils ohne und mit 0,5 % Volumenanteil SO₂ bei 550 °C für 1 bis 1000 h Auslagerungszeit. Die Korrosionsraten des P92 in den Gasatmosphären mit SO₂ waren alle höher als die der Gasmischungen ohne SO₂. Fe-Sulfide wurden an der ehemaligen Probenoberfläche beobachtet, während Cr-Sulfide an der Grenzfläche zum Metall lokalisiert wurden. Huczkowski et al.⁴³ gehen von einer initialen Reaktion von Fe mit SO₂ aus nach der Formel:



Die Fe-Sulfide an der ehemaligen Probenoberfläche wurden interpretiert als ein Rückstand dieser initialen Reaktion. Sie konnten jedoch nicht klären, ob die Cr-Sulfide an der Grenze zum Metall während eines ersten Prozesses oder im Verlauf der Korrosion durch direkten Transport von SO₂ durch die Korrosionsschicht gebildet wurden.

Die vorgestellten Studien verdeutlichen, dass die Korrosion in SO₂-haltigen Atmosphären auf Fe-Cr-Legierungen zwar von Interesse ist, eine systematische Studie mit Modelllegierungen angelehnt an die verwendeten Legierungen und einer realistischen Temperatur aber fehlt. Dies hat zur Folge, dass die ablaufenden Prozesse nicht eindeutig geklärt werden können. Die vorliegende Arbeit versucht diese Lücke zu schließen.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Versuchsparameter

Heutige Oxyfuel-Verbrennungskraftwerke arbeiten bei einer Dampftemperatur von ca. 620 °C. Zur Steigerung des Wirkungsgrades und somit Verringerung der Schadstoffemissionen ist eine Erhöhung der Dampftemperatur auf 650 °C bis 700 °C vorgesehen. Ziel ist die Untersuchung der heutzutage eingesetzten Stähle auf die Verwendung im ersten Temperaturerhöhungsschritt auf 650 °C, weshalb alle Experimente bei einer konstanten Temperatur von 650 °C durchgeführt wurden.

Der Gasdurchfluss beträgt für alle Experimente laborbedingt ca. 1,1 l*min⁻¹. Diesen Wert an die Realität in einem Kraftwerk anzupassen scheitert, da der Gasfluss der verbrennungsseitigen Korrosion an den Überhitzerrohren schwer zu bestimmen ist. Die Gaszusammensetzung beträgt für alle Experimente 0,5 % Schwefeldioxid und 99,5 % Volumenanteil Argon bei 650 °C. Ziel ist die Untersuchung der Korrosion durch SO₂. Alle Experimente fanden unter 1 bar Absolutdruck statt. Aufheizen und Abkühlen der Proben fand abweichend von der ISO/CD-21608 unter 100 % Argon statt, um die herbeigeführten Korrosionsprodukte eindeutig auf die Prozesstemperatur von 650 °C zurückführen zu können.

Um den Einfluss von SO₂ auf die Korrosion unter kinetischen Aspekten betrachten zu können, wurden Experimente mit verschiedenen Auslagerungszeiten durchgeführt. Experimente, die 12 h oder länger dauerten, fanden größtenteils im Rohrofen statt. Experimente mit weniger als 12 h Auslagerungszeit fanden in einem Infrarotlichtofen statt. Zusätzlich wurden *in situ*-Korrosionsexperimente am Synchrotron (BESSY II, EDDI Beamline) durchgeführt, die mittels energiedispersiver Röntgendiffraktion verfolgt wurden. Alle korrodierten Proben wurden hinsichtlich ihres qualitativen und, wenn möglich, quantitativen Phasenbestandes im Querschliff untersucht. Ein Übersichtsschema dieser Promotion inklusive der verwendeten Öfen, Materialien und Auslagerungszeiten ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

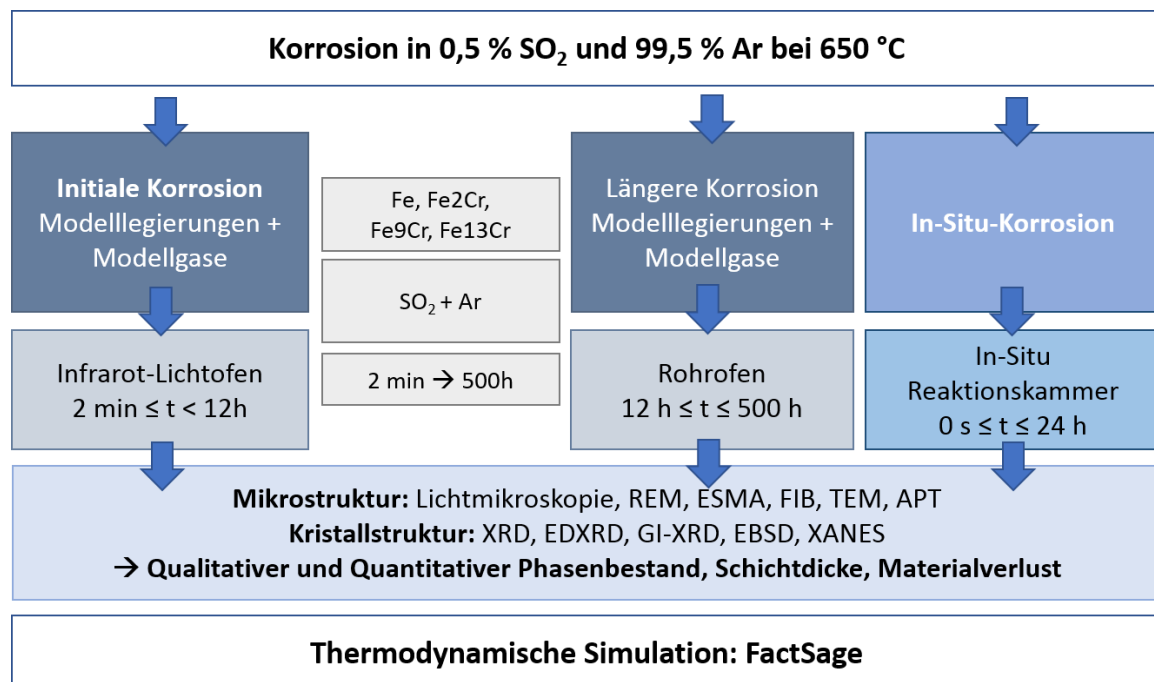


Abbildung 3-1: Übersichtsschema der Promotion hinsichtlich Materialien, Geräte und Analysemethoden

3.2 Charakterisierung des Probenmaterials

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Chromeinflusses auf die initiale Hochtemperaturkorrosion unter simultan stattfindender Sulfidierung und Oxidation bei 650 °C. Um gezielt den Einfluss des Chroms betrachten und bestimmen zu können, wurden reines Eisen und Fe-Cr-Legierungen mit einem Massenanteil von 2, 9 und 13 % Chrom verwendet. Die Cr-Anteile sind an technische Stähle angelehnt, die für Kraftwerkskomponenten verwendet werden. Das technische Äquivalent zu der Fe2Cr Modelllegierung ist der T24-Stahl, hauptsächlich genutzt als Material für Verdampferwände, zu Fe9Cr der P92 und zu Fe13Cr der VM12-SHC, beide hauptsächlich verwendet als Material der Verdampfer- und Überhitzerrohre. Es wurden Modelllegierungen mit einer Reinheit im Massenanteil von > 99.95 % verwendet. Die Modelllegierungen stammen von der Firma „Hauner Metallische Werkstoffe“ und wurden in 105 x 105 x 3 mm großen Blechen geliefert. Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Materialien und ihren Chromgehalt ermittelt durch Funkenemissions-spektroskopie (FES). Die vollständige chemische Analyse der FES befindet sich im Anhang A. Die Bleche der Modelllegierungen wurden nach dem Walzen gegläht, um den Abbau von Versetzungen zu beschleunigen. Zur Beendigung des Glühprozesses wurden die Bleche in Wasser abgeschreckt. Das Gefüge aller Modelllegierungen ist ferritisch (Abb. 3-2) und zeigt besonders für die Legierungen mit Cr viele kleine Poren in Form von schwarzen Punkten auf den Bildern, was auf eine nicht vollständig ausgegaste Schmelze im Herstellungsprozess deutet.

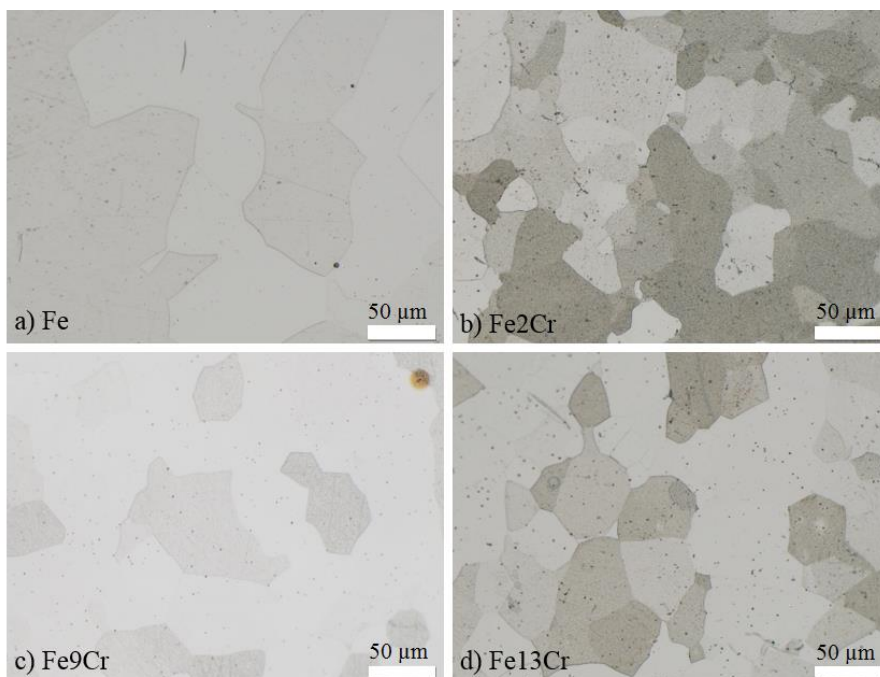


Abbildung 3-2: Mit Königswasser geätzte Gefügebilder der Modelllegierungen Fe (a), Fe2Cr (b), Fe9Cr (c) und Fe13Cr (d)

Die Korngrößen wurden aus EBSD-Bildern bestimmt (vgl. Kap. 3.4.3 Beugungstechniken). Je Material wurden 3 bis 9 EBSD Bilder nach dem Linienschnittverfahren⁴⁴ ausgewertet. Anhang B zeigt die Korngrößenverteilungen für alle vier Modelllegierungen. Tabelle 3-2 zeigt die statistischen Parameter jeder Korngrößenverteilung. Im Mittel hat Fe die größten Körner mit rund 35 µm. Die Korngrößenverteilung von Eisen mit Chromanteil schwankt im Mittel zwischen 15,2 µm und 20,4 µm.

Tabelle 3-1: Übersicht Modelllegierungen der Fa. Hauner Metallische Werkstoffe

Werkstoff	Fe	Fe2Cr	Fe9Cr	Fe13Cr
Cr-Gehalt in %	0,001 ± 0,0002	2,01 ± 0,005	9,58 ± 0,085	13,65 ± 0,035
Massenanteil				
Glühtemperatur in °C	750	700	700-800	800
Glühzeit in min	60	20	20-30	20
Technischer Stahl	-	T24	P92	VM12-SHC

Zur Untersuchung der Cr-Verteilung und der Mikrostruktur wurde das Grundmaterial mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) untersucht. Im Folgenden wird exemplarisch nur auf die Fe9Cr Legierung eingegangen, die Daten der anderen Legierungen befinden sich im Anhang C. Abbildung 3-3 zeigt exemplarisch die polierte Oberfläche der Fe9Cr-Legierung mittels Sekundärelektronen (Abb. 3-3a) und Rückstreuelektronen-BSE (Abb. 3-3b). Im Sekundärelektronenbild wird deutlich, dass das Grundmaterial helle erhabene Einschlüsse (rote Kreise) und dunkle Einschlüsse (blaue Kreise) aufweist, die ausschließlich im Kornzentrum und nicht an den Korngrenzen auftreten.

Tabelle 3-2: Korngrößenverteilung der Grundmaterialien

Material	N gesamt	Mittelwert in µm	Standardabweichung in µm	Minimum in µm	Median in µm	Maximum in µm
Fe	76	35,4	23,5	4,2	31,3	112,6
Fe2Cr	245	15,2	16,9	3,8	7,1	97,5
Fe9Cr	239	20,4	12,9	0,5	19,3	87,8
Fe13Cr	628	16,2	23,8	3,8	6,0	152,0

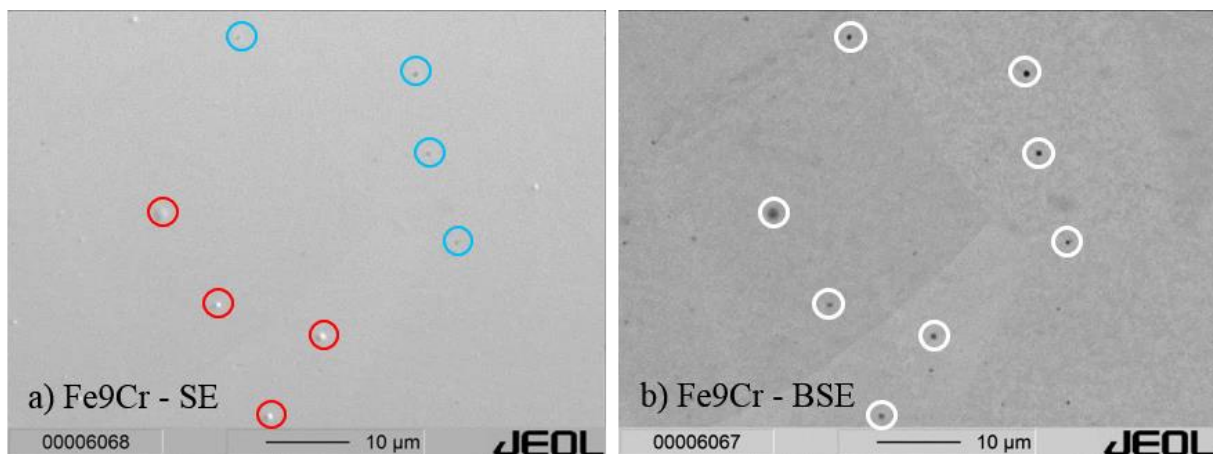
**Abbildung 3-3: ESMA- Analyse von Fe9Cr im Sekundärelektronenbild (a) und Rückstreuelektronenbild BSE (b)**

Tabelle 3-3 zeigt die chemische Zusammensetzung untersucht mittels Punktanalysen. Für Fe und die Legierungen Fe9Cr und Fe13Cr entspricht die Zusammensetzung der hellen Einschlüsse die des Materials selbst. Somit handelt es sich vermutlich nicht um separate Einschlüsse im Material sondern Unregelmäßigkeiten in der Politur. Einzig in der Legierung Fe2Cr weisen die hellen Einschlüsse einen erhöhten Cr- und O-Gehalt auf. Bei allen Modelllegierungen weisen die dunklen Einschlüsse einen erhöhten Cr- und O-Gehalt auf. Für eine Phasenbestimmung mit dem 1 µm großen Elektronenstrahl der Mikrosonde sind die

Partikel zu klein und die Ergebnisse somit durch das Umgebungsmaterial verfälscht. Dennoch lässt sich schlussfolgern, dass alle Legierungen bereits vor der Korrosion kleine Einschlüsse eines Cr-reichen Oxids in den Kornzentren aufwiesen.

Tabelle 3-3: Mittlere chemische Zusammensetzung der Einschlüsse in Modelllegierungen

Material	Einschluss	Fe in %	Cr in %	O in %
		Massenanteil	Massenanteil	Massenanteil
Fe	Hell	99,5	0,0	0,3
	Dunkel	$88,0 \pm 4,3$	$0,0 \pm 0,0$	$12,1 \pm 2,9$
Fe2Cr	Hell	$82,3 \pm 0,7$	$12,2 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,9$
	Dunkel	$87,6 \pm 3,5$	$7,0 \pm 2,7$	$3,4 \pm 1,8$
Fe9Cr	Hell	$90,5 \pm 1,2$	$9,0 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$
	Dunkel	$81,3 \pm 6,9$	$14,2 \pm 3,7$	$3,5 \pm 2,5$
Fe13Cr	Hell	$85,8 \pm 1,3$	$13,3 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,4$
	Dunkel	$78,6 \pm 5,2$	$16,9 \pm 2,2$	$2,6 \pm 1,8$

Die Cr-Verteilung innerhalb der Modelllegierungen wurde mittels EDX-Elementkartierungen in der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht und exemplarisch an der Legierung mit dem höchsten Cr-Gehalt (Fe13Cr) in Abbildung 3-4 gezeigt. Die EDX-Elementkartierungen der anderen Modelllegierungen befinden sich im Anhang D.

Alle Modelllegierungen weisen eine gleichmäßige Cr-Verteilung der metallischen Matrix auf. Einzig die bereits näher beschriebene Cr-reichen Ausscheidungen weisen einen höheren Cr- sowie O-Gehalt auf.

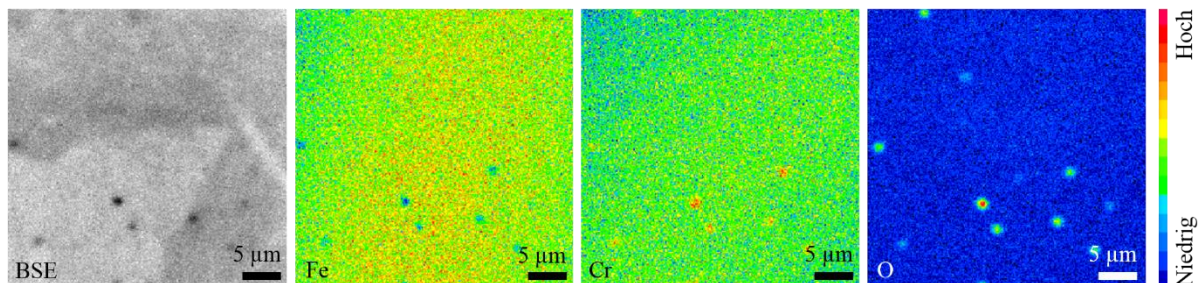


Abbildung 3-4: EDX-Elementkartierung von Fe13Cr

Die Härte der Ausgangsmaterialien wurde mittels Vickersindentation am Gerät HSV 20 von Shimadzu bestimmt. Je Material wurden 3 bis 6 Eindrücke mit einer Prüfkraft von 1000 N genommen und 12 s gehalten (vgl. Anhang E). Abbildung 3-5 zeigt die Härte der vier Ausgangsmaterialien ansteigend mit dem Chromgehalt. Der genaue Chromgehalt wurde aus den FES-Messungen (Tabelle 3-1) entnommen. Der Anstieg der Härte mit dem Chromgehalt zeigt einen parabolischen Verlauf. Da Cr auf den Fe-Plätzen sitzt und keine Ausscheidungen bildet, ist der Härteanstieg primär auf Mischkristallhärtung zurückzuführen. Ein geringer Einfluss entfällt auf die Fe-Cr-Oxidausscheidungen.

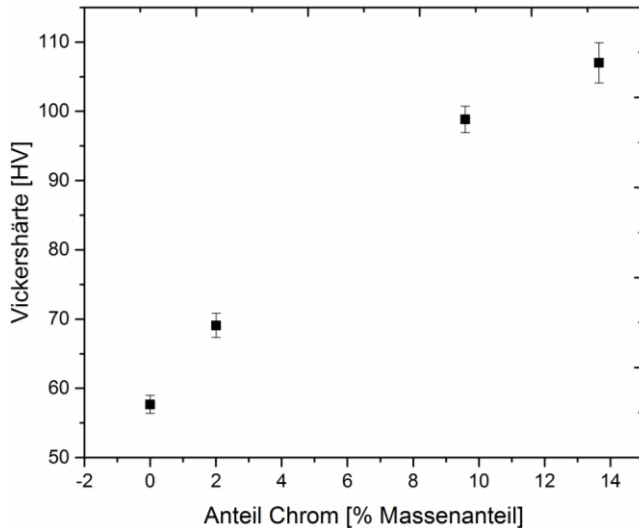


Abbildung 3-5: Härte nach Vickers der Ausgangsmaterialien

Untersuchungen des Probenmaterials mittels Röntgenbeugung (XRD, Vgl. Kap. 3.4.3 Beugungstechniken) zeigen eine Cr-Abhängigkeit der Reflexpositionen und somit der Gitterparameter der kubischen Kristallstruktur. Abbildung 3-6 zeigt die Veränderung der 2-Theta-Reflexposition des 110- und 200-Reflexes des Ferrits über den Cr-Gehalt. Die Reflexpositionen beider Reflexe verringern sich mit steigendem Cr-Gehalt. Da es sich um eine Darstellung im reziproken Raum handelt, bedeutet eine Verschiebung der Reflexe zu geringeren 2Theta-Werten eine Zunahme der Gitterparameter. Dies ist auf den Größenunterschied der Metallatome zurückzuführen. Zur Bestimmung des Atomradius in metallischer Bindung kann der Bindungsabstand herangezogen werden. Die Bindungsabstände von Cr im krz-Gitter betragen $2,884 \text{ \AA}^{45}$, die von Fe $2,86 \text{ \AA}^{45}$. Somit ist das Cr-Atom größer, was eine Vergrößerung der Gitterparameter in der Fe-Cr-Legierung und die Verschiebung der Reflexpositionen zu kleineren 2Theta-Werten zur Folge hat.

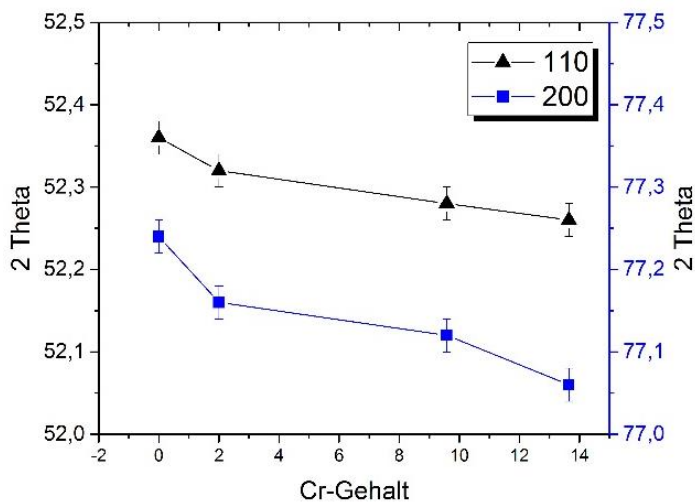


Abbildung 3-6: Veränderung der Ferrit-Gitterparameter mit Cr-Gehalt

3.3 Auslagerungsexperimente

Vor den Korrosionsexperimenten wurden die gelieferten Bleche in 15 x 20 mm große Probenstücke gesägt und anschließend beidseitig bis auf $R_a = 1 \mu\text{m}$ poliert (3.4 Präparation und Analysetechniken).

Für die Versuche im Korrosionslabor in Infrarotlichtofen und Rohrofen wurden das Argon-Gas „Arcal Prime“ ($\text{H}_2\text{O} \leq 5 \text{ ppmv}$, $\text{O}_2 \leq 5 \text{ ppmv}$, $\text{N}_2 \leq 10 \text{ ppmv}$) und das SO_2 -Gas N38 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 10 \text{ ppmw}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 50 \text{ ppmw}$) der Firma Air Liquide verwendet. Die definierten Gasströme wurden außerhalb der Öfen durch Massendurchflussregler eingestellt und mit Raumtemperatur in die Reaktionskammern geleitet. Für alle verwendeten Öfen bzw. Reaktionskammern erfolgte das Aufheizen und das Abkühlen der Proben unter reinem Ar-Gasstrom. Das Reaktionsgas SO_2 wurde erst nach Erreichen der Experimentiertemperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ zugeschaltet. Nach Ablauf der jeweils angegebenen Experimentzeit wurde der SO_2 -Gasstrom und die Heizung ausgeschaltet und die Proben konnten kühlen ab.

3.3.1 Infrarotlichtofen

Kurzzeitexperimente bis 12 h Auslagerungszeit fanden im Infrarotlichtofen statt. Der Infrarotlichtofen (vgl. Abb. 3-7 CAD-Modell und 3-8) besteht aus einem 30 x 30 x 12 cm großen aufklappbaren Edelstahlgehäuse. In den Deckel des Gehäuses sind vier Doppelrohr-Infrarotlichtstrahler mit einer jeweiligen Flächenleistung von $170 \text{ kW}\cdot\text{m}^2$ bzw. $\sim 17 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ eingebaut. Der Ofen besitzt weiterhin ein Gaszufuhr- und -ablaufsystem. Der Infrarotlichtofen wurde eigens für die Kurzzeitexperimente dieser Promotion an der BAM konzipiert und konstruiert. Die Infrarotstrahler stammen von der Firma Heraeus und bieten eine schnelle Aufheizrate abhängig von Volumen und Absorptionsvermögen der Proben. Für hochglanzpolierte Metallproben mit einer Probendimension von 15 x 20 x 3 mm beispielsweise beträgt die Aufheizrate auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 10 min. Das eigene Absorptionsvermögen der Thermoelemente ist jedoch Grund dafür, dass die Probentemperatur bei bloßem Kontakt nicht korrekt bestimmt und gesteuert werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, werden die Thermoelemente in den Proben versenkt, um im Schatten des Infrarotlichts die eigentliche Probentemperatur zu bestimmen und den Ofen danach zu regulieren (Abb. 3-9).

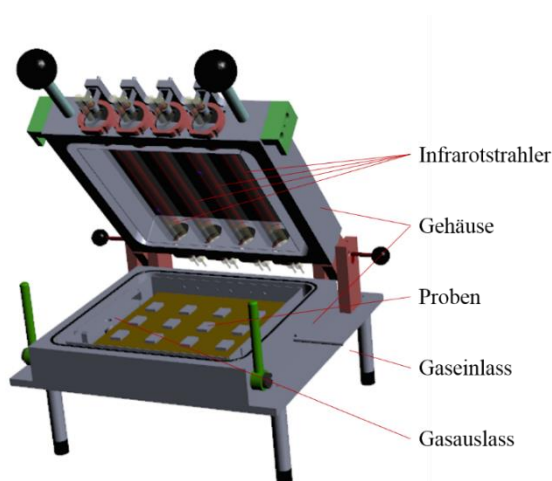


Abbildung 3-7: CAD (Computer Aided Design) Zeichnung des Infrarotlichtofens (A. Göbel)

Ein weiterer Vorteil des Infrarotlichtofens liegt in seinem kleineren Volumen gegenüber standardmäßigen Rohröfen und der daraus resultierenden schnellen Abkühlung. Boden- und Deckenwanne sind mit einem Kühlwassersystem ausgestattet, welches den Ofen samt Proben in ca. 30 min von 650 °C auf Raumtemperatur abkühlt. Die schnelle Abkühlung reduziert Veränderungen in der quantitativen Phasenzusammensetzung während des Abkühlprozesses und konserviert die Mikrostruktur der Korrosionsschicht unter Hochtemperatur.

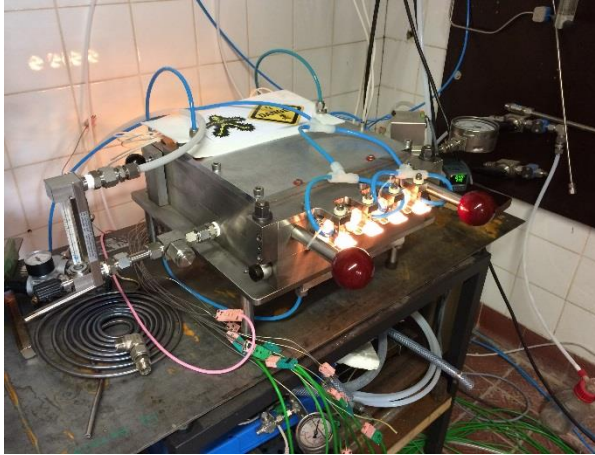


Abbildung 3-8: Lichtofen im Einsatz

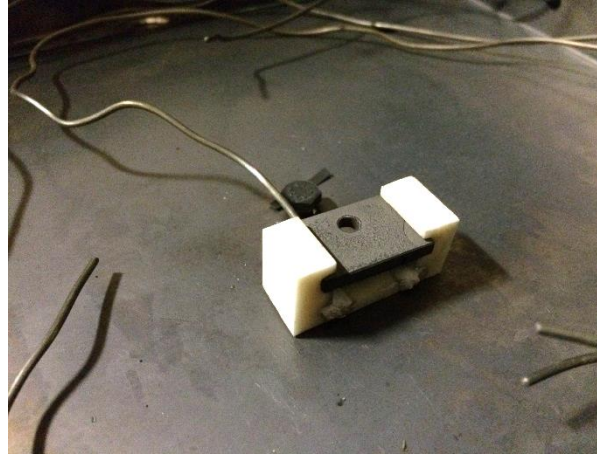


Abbildung 3-9: Probe im Lichtofen, mit eingelassenem Thermoelement und Keramikhaltern

Um den schnellen Temperaturwechseln standzuhalten wurde Edelstahl 1.4571 als Ofengehäuse verwendet, der allerdings nach einigen Experimentstunden ebenfalls der Korrosion unterliegt und in regelmäßigen Abständen gereinigt werden muss (z.B. Sandstrahlen, Handschleifen etc.).

Der Gasdurchfluss wurde konstant bei ca. $1,1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ gehalten. Daraus ergibt sich eine Gasgeschwindigkeit von ca. $0,001 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ an den Proben. Die Proben hängen schwebend in 3 cm Abstand von den Lampen und werden von zwei Keramikhaltern an den Kanten gehalten (Abb. 3-9). Für alle Experimente im Lichtofen wurden die Gase mit Raumtemperatur in den Reaktionsraum geleitet. Vor dem Experiment wurde der Ofen für ca. 1 h mit Ar gespült. Bei der Erwärmung mittels Infrarotlampen erfolgt die Wärmeübertragung durch Strahlung. Die Aufheizrate eines Körpers ist somit stark von seinen Absorptionseigenschaften abhängig. Polierte Metalloberflächen reflektieren mehr Strahlung als angelaufene oder bereits oxidierte Oberflächen, d.h. sie erwärmen sich langsamer.

Tabelle 3-4 zeigt eine Übersicht relevanter Materialkonstanten. Poliertes Eisen absorbiert ca. 14,4 % der Strahlungsleistung der Infrarotstrahler. Magnetit im Gegensatz absorbiert ca. 80 %. Laut Herstellerangaben besitzt jeder Infrarotstrahler eine Leistung von 1650 W und eine Flächenleistung von $170.000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ bei einer mittleren emittierten Wellenlänge von $1,2 \mu\text{m}$. Da jeder Strahler zur Abdichtung der Reaktionskammer zusätzlich von einem 1 mm starken Quarzglasrohr umgeben ist, kann von einer Transmissionsrate von 98,8 % ausgegangen werden⁴⁶. Dies entspricht einer emittierten Flächenleistung in Probennähe von $167\,450 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabelle 3-4: Übersicht Materialkonstanten

Material	Absorptionsgrad α [VDI Wärmeatlas] in %	Wärmeleitfähigkeit λ in $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Spezifische Wärme c in $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Eisen – poliert	14,4	80	0,439
Chrom	k.A.	94	0,452
Magnetit	80	7	0,95
*Fe13Cr - poliert	k.A.	<i>81,82</i>	<i>0,441</i>

*kursiv gedruckte Werte für Fe13Cr berechnet aus den Endwerten für Eisen und Chrom

Die nötige Wärmemenge Q , um eine $m = 0,008$ kg schwere Fe13Cr-Probe auf 650 °C zu erwärmen beträgt:

$$Q = c * m * \Delta T = 2205 \text{ kJ} \quad (3-1)$$

Die absorbierte Strahlungsleistung einer $A = 0,0003$ m² großen polierten Probe beträgt:

$$P_{abs.} = P_{emitt.} * A * \alpha = 7,26 \text{ W} \quad (3-2)$$

Aus der benötigten Wärmemenge und der absorbierten Strahlungsleistung ergibt sich die Zeit, bis die Fe13Cr-Probe auf 650 °C erwärmt werden kann:

$$t = \frac{Q}{P_{abs.}} = 303,68 \text{ s} = 5,1 \text{ min} \quad (3-3)$$

Durch den Ar-Strom und den Kontakt der Probe zu den Keramikhaltern und wiederum zum Ofengehäuse verlängert sich die minimale Aufheizzeit auf 10 min. Für den nachfolgenden Experimentbetrieb im Labor wurde eine Aufheizrate von 50 K/min festgelegt, was zu einer Aufheizzeit je Probe von knapp 13 min führte. Befindet sich die Probe auf Reaktionstemperatur, wird SO₂ zugeschaltet und die Oberfläche beginnt zu korrodieren. Mit zunehmender Korrosion steigt das Absorptionsvermögen der Oberfläche. Gleichzeitig kommt es aber auch zu einer schlechteren Wärmeleitung in das Probeninnere zum regelnden Thermoelement. Die Wärmeleitung von Magnetit beispielsweise (Tabelle 3-4) ist um mehr als ein 11-Faches geringer als die Wärmeleitung der Fe13Cr-Legierung. Somit kann es dazu kommen, dass die Temperatur während des Aufheizens und Abkühlens an der Oxidoberfläche höher ist als im Probeninneren, auf welches geregelt wird. Die Stärke dieses Effekts ist abhängig von der Zusammensetzung und Dicke der Oxidschicht und kann in diesem Fall nicht bestimmt werden. Da sowohl Aufheiz- und Abkühlphase verhältnismäßig kurz sind, wird kein schichtverändernder Effekt erwartet. In einem Kraftwerk tritt zudem ein ähnlicher Effekt auf, da die Temperatur des Grundwerkstoffs durch den im Inneren strömenden Wasserdampf bestimmt wird. Die feuerseitigen Korrosionsgase – zu denen auch das betrachtete SO₂ gehört – können wesentlich höhere Temperaturen bis 1200 °C annehmen.

Die Abkühlung der Proben erfolgt durch die geringe Masse des Gehäuses und die Wasserkühlung erheblich schneller als in den bekannten Rohröfen. Abbildung 3-10 zeigt eine

Abkühlkurve des Lichtofens nach 3 h Laufzeit bei 650 °C. Nach 6 min hat sich die Probertemperatur auf 300 °C abgesenkt und nach 60 min ist die Probe auf 28 °C abgekühlt. Durch die schnelle Abkühlung werden Reaktionen in der Abkühlphase und an der Oberfläche durch Verunreinigungen im Argon reduziert.

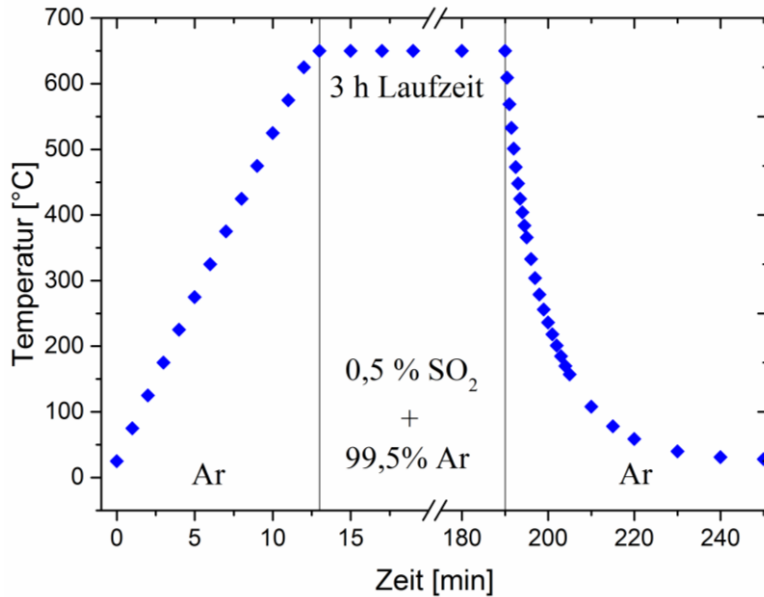


Abbildung 3-10: Abkühlkurve des Infrarotlichtofens von 650 °C auf Raumtemperatur nach 3 h Laufzeit

3.3.2 Rohrofen – OxiSim II

Experimente mit einer Auslagerungszeit zwischen $12 \text{ h} \leq t \leq 250 \text{ h}$ wurden in einem 1-Zonen-Rohrofen durchgeführt (Abb. 3-11). Das Reaktorrohr wurde mit einem zusätzlichen Korundrohr (Al_2O_3 -Keramik) ausgekleidet, welches gasdicht verschlossen wurde. In dem Korundrohr befanden sich die Proben gemäß ISO/CD 21608 für schwefelhaltige Gase hängend in einem Keramikhalter. Wie auch im Infrarotlichtofen betrug der Gasfluss $1.1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Durch die veränderte Geometrie des Rohrofens beträgt die Gasgeschwindigkeit parallel zur Probe im Rohrofen ca. $0,08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

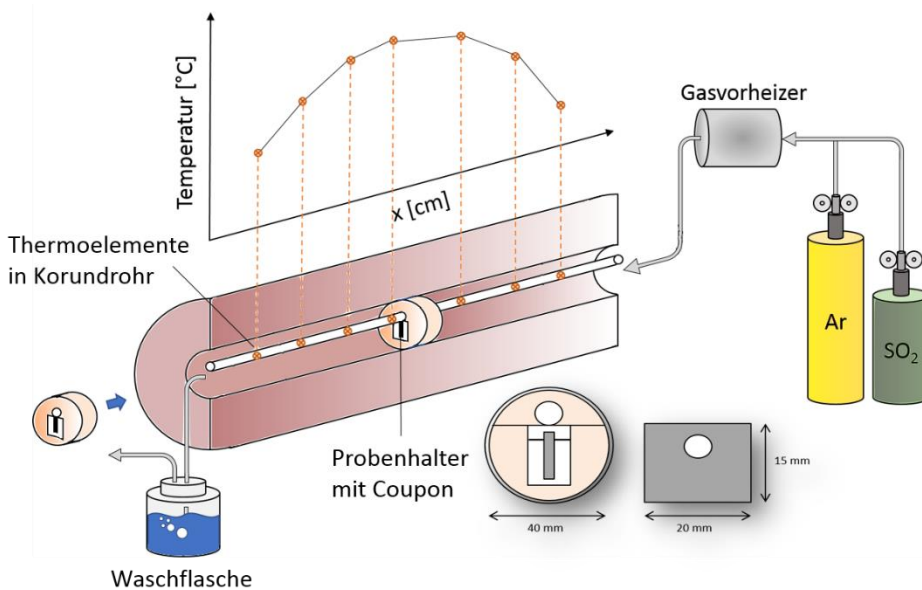


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der OxiSim-II-Anlage im Labor

Die Wärmeübertragung auf die Probe im Rohrofen erfolgt zum einen durch Wärmeleitung über die Ofenwände und zum anderen über Gaskonvektion. Die Probertemperatur in der OxiSim-II-Anlage wurde mittels eines kalibrierten Thermoelementes, welches über eine Bohrung im Material versenkt war, kontrolliert und betrug bei $650\text{ °C} \pm 5\text{ K}$, wenn auch der Ofen auf einen Sollwert von 650 °C eingestellt war. Die Keramikhalter mit den Proben mit Solltemperatur 650 °C wurden auf eine Position von 45-50 cm vom Reaktorausgang ausgehend eingesetzt (Abb. 3-12). Vor dem Experiment wurde der Reaktor für mindestens 1 h mit Ar bei Raumtemperatur gespült.

Das Gasgemisch aus Reaktionsgas SO_2 und Trägergas Ar wurde mittels eines Gasvorheizers auf 300 °C vorgeheizt bevor es in das Reaktorrohr geleitet wurde. Im Vergleich zum Lichtofen erfordern die Aufheiz- und Abkühlvorgänge im Rohrofen wesentlich mehr Zeit. Die Aufheizrate erfolgte mit 5 K/min in ca. 2 h, der Abkühlprozess auf Raumtemperatur erfolgte ohne festgelegte Rampe durch Ausschalten des Ofens und benötigte ca. 20 h.

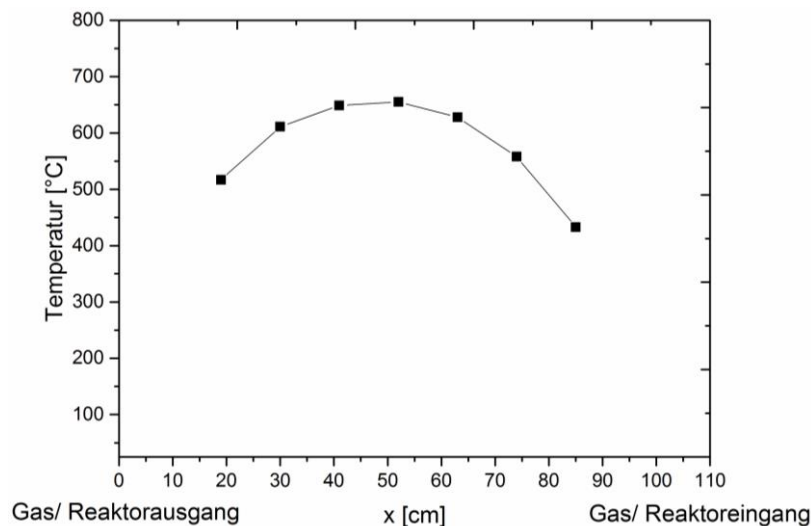


Abbildung 3-12: Temperaturprofil OxiSim II

3.3.3 *In situ*-Korrosionskammer an der EDDI Beamline am BESSY II

Sowohl der Infrarotlichtofen als auch der Rohrofen erlauben die Betrachtung der Korrosion nur in ausgewählten Zeitabständen und im Falle des Rohrofens erst ab einigen wenigen Stunden Laufzeit. Zur kontinuierlichen Betrachtung der vor allem initialen Korrosion, wurde in der Arbeitsgruppe eine weitere Korrosionskammer zur *in situ* Betrachtung der Korrosion mittels Röntgenbeugung konzipiert, konstruiert und eingesetzt. Die *in situ*-Experimente mit dieser Korrosionskammer wurden ausschließlich an der EDDI Beamline⁴⁷ des Berliner Elektronenspeicherrings BESSY II durchgeführt.

Die *in situ*-Korrosionskammer basiert wie der Lichtofen auf dem Heizprinzip durch Infrarotstrahlung. Statt des Edelstahlgehäuses wurde ein röntgentransparenter Quarzglaszylinder eingesetzt, der von einem gekühlten Edelstahldeckel und -boden gehalten wird. Das Korrosionsgas fließt in der *in situ*-Korrosionskammer von oben auf die Probe und wird am unteren Ende des Zylinders wieder aus der Kammer geleitet. Abbildung 3-13 zeigt die fertige *in situ*-Korrosionskammer mit dem zugehörigen CAD-Querschnitt. Der Quarzglaszylinder hat eine Wandstärke von 3 mm und ist durchlässig für hochenergetische

Röntgenstrahlung. Der Röntgenstrahl durchdringt das Quarzglas, wird im Inneren an der korrodierenden Probe gebeugt und verlässt die Kammer wieder bevor das Signal im Detektor aufgenommen wird. Die Probe wird durch einen Inconel725-Ring in einer fixen Position gehalten. Der Innenring der Inconel725-Halterung hat einen Durchmesser von 35 mm, weshalb für diese Korrosionskammer die Proben auf eine Größe von 15 x 40 mm zugeschnitten wurden. Der Röntgenstrahl hat einen quadratischen Querschnitt von ca. 0,25 mm² und fällt mit einem Einfallswinkel von $\theta = 3^\circ$ auf die Probe. Die Messfläche auf der Probe beträgt somit ca. 4,8 mm², wobei die Intensität der Röntgenstrahlung zu den Seiten hin abnimmt. Ebenfalls wie im Lichtofen ist das Thermoelement zur Regelung der Probentemperatur in der Probe versenkt um es vor der Wärmestrahlung zu schützen. Ein weiteres Thermoelement befindet sich unterhalb der Inconel725-Halterung und dient als Übertemperaturregler zum Schutz der Kammer.

Der Gasfluss trifft senkrecht auf die Probe. Aufgrund experimenteller Gegebenheiten an der EDDI Beamline wurde der Gasfluss auf 201 ml*min⁻¹ (200 ml*min⁻¹ Ar und 1 ml*min⁻¹ SO₂) reduziert.

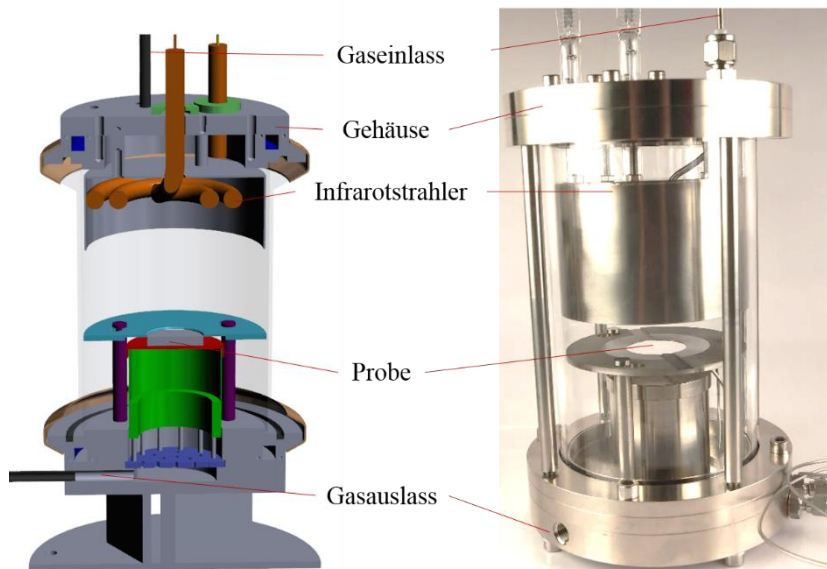


Abbildung 3-13: CAD-Modell (A. Göbel) (a) und Makroaufnahme (b) der *in situ*-Korrosionskammer

Die EDDI-Beamline verfügt über ein energiedispersives Spektrum von 5 bis 150 keV und zwei feste Ge-Detektoren mit einer Auflösung von 420 eV⁴⁸. Um die Reaktionskammer an die Infrastruktur der Beamline anzupassen und die Probe in der Kammer optimal im Strahl zu positionieren, wurde die gesamte Korrosionskammer vor Ort auf ein 6-Achsen-Positionierungssystem (Hexapod) geschraubt. Alle Messungen fanden in Gracing-Incidence-Geometrie (vgl. 3.4.3 Beugungstechniken) bei einem festen Einstrahlwinkel von $\theta = 3^\circ$ statt (Abb. 3-14).

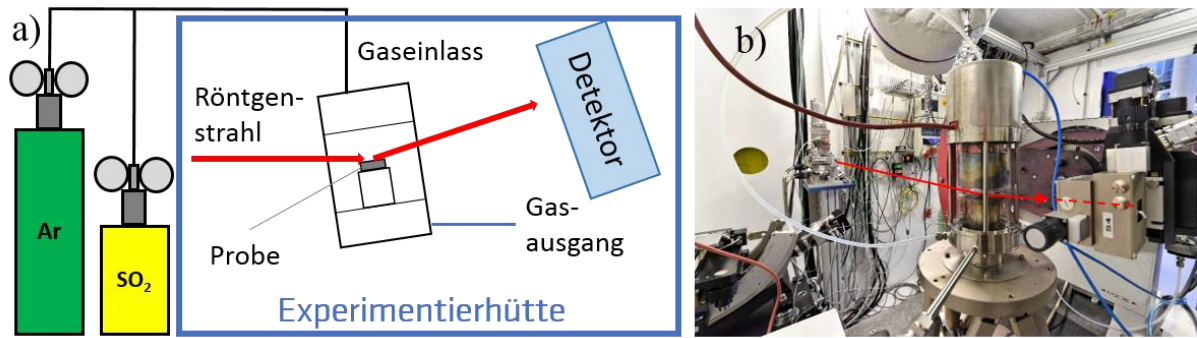


Abbildung 3-14: *In situ*-Experimente am BESSY II mit a) Schematischer Darstellung des Experimentaufbaus und b) Foto in der Versuchshütte: *in situ*-Reaktionskammer auf Hexapod

Für die Versuche in der *in situ* Reaktionskammer wurden das Argon-Gas „ALPHAGAZ 2“ ($\text{H}_2\text{O} \leq 0,5 \text{ ppm/mol}$, O_2 , CO_2 , CO und H_2 alle $\leq 0,1 \text{ ppm/mol}$) und das SO_2 -Gas N38 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 10 \text{ ppmw}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 50 \text{ ppmw}$) der Firma Air Liquide verwendet. Die Gase wurden außerhalb der Experimentierhütte über Massendurchflussregler an einer Gasmischstation gemischt und mit Raumtemperatur in die Experimentierhütte und anschließend in die *in situ*-Kammer geleitet. Vor dem Experiment wurde die Kammer für mindestens 30 min mit Ar gespült. Die Aufheizrate erfolgte wie beim Lichtofen mit 50 K/min und dauerte ca. 13 min. Nach Erreichen der Experimentiertemperatur wurde der Röntgenstrahl auf die Höhe der Probenoberfläche justiert, indem die Beugungsintensität in Abhängigkeit von der z-Position des Hexapods gescannt wurde. Die Höhe wurde auf die z-Position eingestellt, die die Hälfte der maximalen Beugungsintensität liefert (sog. Halbabschattungsverfahren).

Mit Einleiten des Reaktionsgases SO_2 in die Reaktionskammer startete die Aufzeichnung von EDXRD-Spektren in vorgeschriebenen Zeitintervallen von 30 s (Fe) bis 120 s (Fe_{13}Cr). Sowohl die Zählzeit je Spektrum als auch die gesamte Experimentdauer wurden in Abhängigkeit von Cr ausgewählt, da mit steigendem Cr-Gehalt eine langsamere Korrosionsrate erwartet wird.

3.4 Präparation und Analysetechniken

3.4.1 Proben- und Querschliffpräparation

Das als 3 mm starkes Blech gelieferte Ausgangsmaterial wurde mit Hilfe der Trennmaschine Axitom von Struers in 15 x 20 mm große Probenstücke gesägt und entgratet. Proben für die OxiSimII-Anlage wurden mit einem Loch mit 4 mm Durchmesser auf der Breitseite für die Probenaufhängung versehen (Abb. 3-11), Proben für den Infrarotlichtofen wurden mit einem 1,6 mm und 7 mm tiefen Loch auf der Längsseite für das Thermoelement versehen. Die beiden größten Seiten der Probenstücke wurden mit Hilfe halbautomatischer Buehler „Phoenix 4000“ Präparationsmaschinen geschliffen und auf Hochglanz bis 1 μm Rauheit poliert, um die Probe von Verunreinigungen und Oxid zu befreien und um nach dem Korrosionstest die ehemalige Probenoberfläche im Querschliff besser identifizieren zu können. Eine feinere Politur mit 0,04 μm Körnung erfolgte nur für EBSD-Messungen (Kap. 3.4.3 Beugungstechniken). Tabelle 3-5 zeigt den Ablauf der Präparationsreihenfolge.

Tabelle 3-5: Übersicht der Präparationsschritte, Schritt 7 erfolgte nur bei anstehenden EBSD-Messungen

Schritt	Art der Präparation	Präparations-scheibe/ Körnung	Kraft in N	Umdrehung in $\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$	Zeit in s	Kühlmittel
1	Schleifen	P180	15	125	30	Demineralisiertes Wasser
2	Schleifen	P320	15	125	30	Demineralisiertes Wasser
3	Schleifen	P600	15	125	30	Demineralisiertes Wasser
4	Schleifen	P1200	15	125	30	Demineralisiertes Wasser
5	Polieren	MD-Dac	15	125	180	Dia Pro Dac Körnung: 3 μm
6	Polieren	MD-Nap	15	125	120	Dia Pro Nap Körnung: 1 μm
7 (nach Bedarf)	Polieren	MD-Chem	15	125	30	Master Med Silica Körnung: 0,04 μm

Zur Kontrolle des 1 μm -Politurergebnisses wurde die Rauheit einer Kontrollprobe der härtesten Fe13Cr-Legierung am Oberflächenrauheitsmessgerät Hommel Tester T2000 bestimmt. Die mittlere Tiefe (Rauheit) betrug 0,01 μm und ist somit deutlich besser als die angestrebte 1 μm -Rauheit.

Vor und nach dem Korrosionstest wurden die Proben gewogen und die Maße (Länge, Breite, Dicke) genommen. Die Änderung der Masse Δm ist die Differenz der Masse nach dem Korrosionstest m_f und der Masse vor dem Korrosionstest m_o bezogen auf die anfängliche Korrosionsfläche A der Probe:

$$\Delta m = \frac{m_f - m_o}{A} \quad (3-4)$$

Zur Herstellung von Querschliffen nach dem Korrosionstest wurden die korrodierten Proben in Epoxidharz eingebettet und ebenfalls mit der Präparationsreihenfolge geschliffen und poliert wie die Proben vor dem Korrosionstest (Tab. 3-5).

Im Folgenden werden alle abbildenden und beugenden Analyseverfahren zur Charakterisierung der korrodierten Proben hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzung kurz vorgestellt und ihr Einsatzgebiet im Rahmen dieser Promotion beschrieben.

3.4.2 Abbildende Verfahren

Optische Mikroskopie

Lichtoptische Bilder der Querschliffe wurden am Auflichtmikroskop *Olympus Model GX71* erstellt. Die lichtoptische Mikroskopie ermöglicht eine einfache Methode zur ersten Charakterisierung der Korrosionsschicht hinsichtlich Mikrostruktur und qualitativer Phasenzusammensetzung. Die Oxide FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ sowie FeCr₂O₄ und das Sulfid (Fe,Cr)S lassen sich farblich nach Vergleich mit Standards unterscheiden. Das Mikroskop *Olympus Model GX71* verfügt über Objektive mit maximal 100x Vergrößerung, ein Okular mit 10x Vergrößerung und die simultane Aufnahme der Bilder durch eine angeschlossene Kamera.

Schichtdickenanalyse

Die Software *Layers 1.71* ⁴⁹ dient der zweidimensionalen Schichtdickenanalyse und wurde von der Gesellschaft für angewandte Informatik entwickelt und basiert in Teilen auf der Casandra-Umgebung der Aglaia GmbH Berlin Version 5.0. Primär die lichtoptischen Aufnahmen wurden zur Analyse der Schichtdicke und der Phasenanteile mit *Layers* verwendet. Rasterelektronenmikroskopische Bilder können nur dann verwendet werden, wenn sich die Grauwerte der Phasen deutlich unterscheiden und diese durch eine EDX-Elementkartierung beispielsweise eindeutig identifizierbar sind. Die unterschiedlichen Farb- und Grauwerte der lichtoptischen Aufnahmen ermöglichen der Software *Layers* die Phasen zu differenzieren und in Schichten einzuteilen. Die Regelwerte der Farb- und Grauwerte können vom Nutzer angepasst werden. Ist eine Trennung der Phasen nicht möglich, erlaubt die Software auch das manuelle Ziehen von Schichtgrenzen. Weiterhin erlaubt die Software die Quantifizierung dunkler und heller Partikel in einer bereits klassifizierten Schicht. Die Ausgabe der hellen und dunklen Partikel erfolgt als prozentuale Angabe der Gesamtfläche der klassifizierten Schicht.

Abbildung 3-15 zeigt exemplarisch eine Schichtdickenanalyse anhand eines lichtoptischen Bildes einer 250 h-Probe der Fe13Cr-Legierung. Die Korrosionsschicht wurde in vier Schichten, jeweils mit Partikelanalyse, unterteilt: Hämatit (rot), Magnetit mit Porosität (blau mit gelben Punkten), Fe-Cr-Oxid mit Sulfidpartikeln (grün mit gelben Punkten) und Sulfid mit Porosität (gelb mit gelben Punkten). Die nicht oder nur sehr fein im Querschliff angeschnittenen

Whisker des Hämatits (sichtbar als roter Saum über der Korrosionsschicht) können von der Software nicht erfasst werden und sind in der quantitativen Analyse unberücksichtigt.

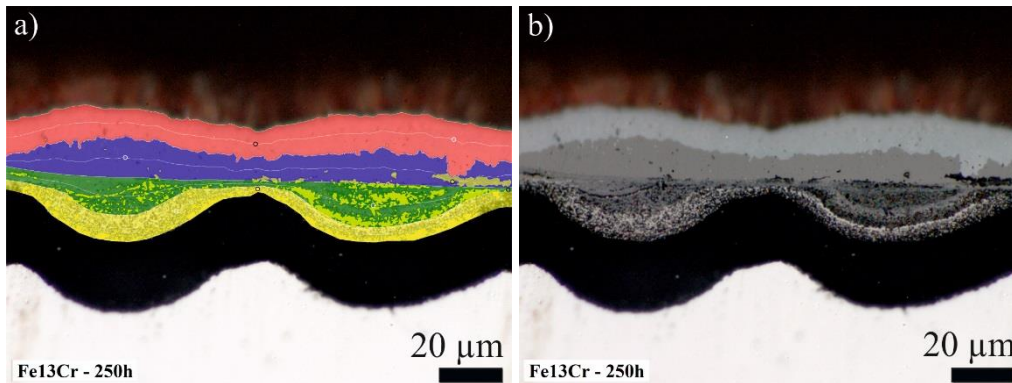


Abbildung 3-15: Beispiel einer Schichtdicken- und Partikelanalyse (a) mit der Software Layers 1.71 anhand eines lichtoptischen Bildes einer 250 h-Probe der Fe13Cr-Legierung (b), entnommen aus Nützmann et. al.⁵⁰

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden hochauflösende Bilder mittels Rückstreuung als auch Sekundärelektronen, energiedispersive Röntgenanalysen (EDX) sowie Electron-Backscatter-Diffraction-Analysen (EBSD, vgl. Kap. 3.4.3 Beugungstechniken) erstellt. Rückstreuungselektronen (BSE) sind von den Atomen der Probe zurückgestreute Elektronen des Primärstrahls, dringen tiefer ein als Sekundärelektronen und sind hauptsächlich von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Helle Bereiche im BSE-Bild stellen somit schwere Elemente dar. Sekundärelektronen (SE) entstehen durch Wechselwirkung der Elektronen des Primärstrahls mit den oberflächennahen Atomen der Probe. SE-Bilder eignen sich daher zur Abbildung der Oberflächentopographie. Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) lassen sich Elementzusammensetzungen ausgewählter Punkte, Linien und Probenbereiche erstellen. Die Elektronen des Primärstrahls lösen kernnahe Elektronen aus den Atomen der Probe. Die entstandene Lücke wird umgehend durch ein Elektron aus höheren Energieniveaus geschlossen, wodurch eine elementspezifische Energiemenge frei wird und in Form eines Röntgenquants abgegeben wird. Am Rasterelektronenmikroskop *Leo 1530VP* (Zeiss) durchgeführte Untersuchungen wurden mit einer Anregungsspannung von 15 keV und einem Arbeitsabstand von 10 mm ausgeführt.

Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA)

Analysen der Elektronenstrahlmikrosonde *Jeol JXA 8200* liefern genaue chemische Zusammensetzungen über die wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX). Gleich der energiedispersiven Röntgenanalyse lösen die Elektronen des Primärstrahls kernnahe Elektronen aus den Atomen der Probe. Die elementspezifische, freiwerdende Energiemenge durch das Schließen der Lücke wird im Gegensatz zu EDX jedoch als Spektralkurve erfasst, welche eine höhere Genauigkeit liefert. Als Referenz wurden Mineralstandards genutzt, die in

Tabelle 3-6 aufgelistet sind. Die Anregungsspannung betrug für alle Analysen im Querschliff 15 keV.

Tabelle 3-6: Mineralstandards der Mikrosondenanalyse (ESMA)

Element	Fe	Cr	O	S
Mineralstandard	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeS ₂

Primär wurden die Korrosionsschichten im Querschliff in der ESMA betrachtet. Zur Bestimmung der mittleren chemischen Zusammensetzung wurden mindestens zehn Punkte je Phase (Strahlquerschnitt ~ 1 µm) gemessen. Mit Hilfe von WDX-Elementkartierungen wurden genaue Abbildungen der Korrosionsschicht je Element im Querschliff generiert.

Focused Ion Beam (FIB)

An ausgewählten Proben wurde die Korrosionsschicht und das Grundmaterial mittels Focused Ion Beam (FIB) untersucht. Ein fokussierter Ga-Ionen-Strahl mit einer Energie von 30 keV ermöglicht das gezielte Entfernen bestimmter Probenbereiche, sodass ein Blick ins Probeninnere möglich wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden so vor allem dünne Korrosionsschichten im Querschnitt mittels EDX untersucht, bei denen eine metallografische Präparation zur Zerstörung geführt hätte. Weiterhin ermöglichte das FIB-Verfahren das gezielte, scheibenweise Abtragen eines vorher definierten Probenvolumens, um einen dreidimensionalen Verlauf von beispielsweise Ausscheidungen in Korngrenzen zu verfolgen (sog. FIB-Tomographie). Alle FIB-Arbeiten fanden an der *FEI FIB Quanta 3D FEG* statt.

3.4.3 *Beugungstechniken*

Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

EBSD-Analysen wurden ebenfalls im Rasterelektronenmikroskop *Leo 1530VP* (Zeiss) durchgeführt. Durch das Neigen der Probe aus der Horizontale um 70° wird der eintreffende Elektronenstrahl an den Netzebenen des Kristallgitters der kristallinen Phasen gebeugt und von einem Phosphorschirm detektiert. Auf dem Phosphorschirm zeichnen sich die Netzebenen, sog. Kikuchi-Linien, ab und können über geometrische Beziehungen einem Kristallsystem zugeordnet werden. Eine parallellaufende EDX-Analyse liefert vom exakt selben Messpunkt die chemische Analyse, sodass eine sehr genaue Phasenbestimmung möglich ist. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls erfordert das EBSD-Verfahren allerdings einen sehr hohen präparativen Aufwand. Die Probenoberfläche sollte frei von Kratzern und gestörten Atomlagen sein. Dies ist durch die mechanische Präparation nur mit einem hohen Zeitaufwand erreichbar.

Röntgenbeugung (engl. X-ray Diffraction - XRD)

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden zur Phasenidentifizierung durchgeführt. Röntgenbeugung basiert auf der selektiven Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar (*hkl*) im Kristall. Abhängig von der Schichtdicke wurden zwei Geometrien verwendet. Für

dünne Schichten wurde die Beugung durch streifenden Einfall (engl. Gracing-Incidence – GI-Geometrie) angewandt. Für Schichtdicken ab einigen 10er μm wurde die Bragg-Brentano-Geometrie (BB-Geometrie) verwendet.

Bei der BB-Geometrie werden Probe (θ) und Detektor (2θ) symmetrisch bewegt, sodass sich eine Geometrie von Einfallswinkel = Beugungswinkel in Bezug zur Probenoberfläche einstellt (Abb. 3-16a). Außerdem wird ein fokussierender Strahl verwendet. Befindet sich eine Netzebenenschar mit ihrem charakteristischen Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche, kommt es zur Beugung nach der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3-5)$$

(n - Beugungsordnung, λ – Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} – Netzebenenabstand und θ – Einfallswinkel der Röntgenstrahlung) und der gebeugte Strahl wird vom Detektor registriert.

Durch das geringe, durchstrahlte Volumen eignet sich die BB-Geometrie nicht für sehr dünne Korrosionsschichten. In der für dünne Schichten geeigneten GI-Geometrie trifft der Röntgenstrahl in einem flachen Einstrahlwinkel auf die Probe und bleibt konstant stehen (Abb. 3-16b). Der Detektor verfährt schrittweise über den gewünschten 2-Theta-Bereich. Der Vorteil der GI-Geometrie liegt in einem hohen durchstrahlten Volumen, sodass sich bereits Schichten von einigen 100 nm röntgenografisch messen lassen. Nachteilig sind stark verbreiterte Reflexe durch die Parallelstrahlgeometrie und eine unterschiedliche Absorption von eintreffendem und gebeugtem Strahl, was eine Quantifizierung der vorhandenen Phasen erschwert. In GI-Geometrie ist der Einstrahlwinkel des Primärstrahls ω in Bezug zur Probenoberfläche konstant und i.d.R. sehr flach, um ein größeres Schichtvolumen anzuregen. Der Strahlengang von Primärstrahl und gebeugtem Strahl wird asymmetrisch. Genau wie in BB-Geometrie muss die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 3-5) erfüllt sein. Es kommt zur Beugung, wenn der Winkel der Netzebene zur Oberfläche und Einstrahlwinkel ω in Summe θ ergeben und der Detektor in $2\theta - \omega$ steht (Abb. 3-16b). Weitere Details finden sich in einschlägiger Literatur⁵¹.

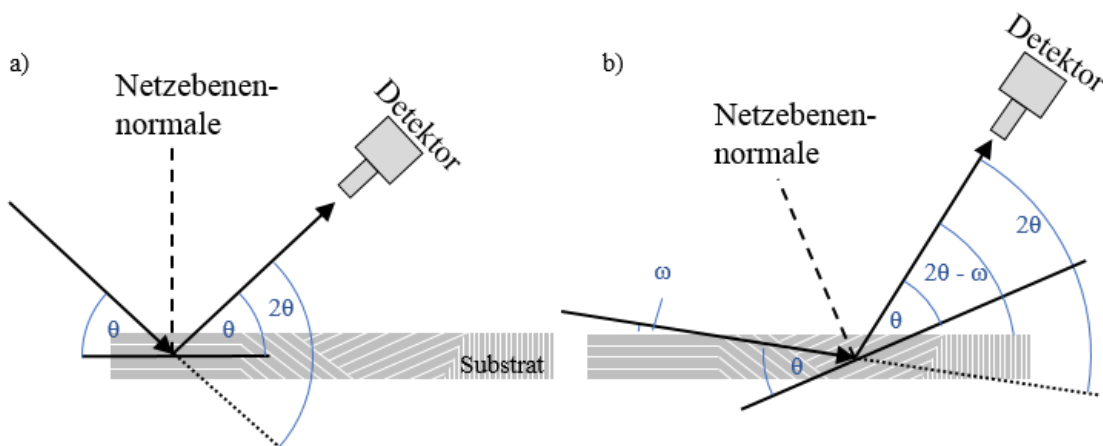


Abbildung 3-16: Schematisch dargestellte Geometrie in einer Bragg-Brentano-Beugung (a) und einer Beugung mit streifendem Einfall, modifiziert nach Spieß⁵¹ (b)

Sowohl GI- als auch BB-Geometrien wurden an einem *Seifert 3000 PTS* gemessen. An ausgewählten Proben wurde außerdem ortsaufgelöste Röntgenbeugung an Korrosionsschichten im Querschliff durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem *D8 Discover Mikrodiffraktometer* (Bruker AXS) in BB-Geometrie in der Arbeitsgruppe Angewandte Mineralogie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. Das Diffraktometer wurde mit einer Co-Röhre mit 30 kV/30 mA, einem HOPG-Monochromator für Co-K α -Strahlung und einer polykapillaren Röntgenoptik (IFG-Berlin) zur Fokussierung des Strahls auf ca. 50 μm Spotgröße ausgestattet. Als 2-dimensionaler Detektor wurde ein VANTEC-500 (Bruker AXS) verwendet ($\mu\text{-XRD}^2$).

3.5.4 Spektroskopische Verfahren

$\mu\text{-X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy}$ (μXANES)

X-ray Absorption Near Edge Structure-Analysen mit fokussierender Linse (μXANES) ermöglichen die spektroskopische Untersuchung von Korrosionsschichten größer $\sim 5 \mu\text{m}$ im Querschliff. Durch die Fokussierung des Primärstrahls auf $\sim 5 \mu\text{m}$ wird eine hohe Ortsauflösung gewährleistet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Absorptionskante des Eisens gemessen. Die detektierten Fluoreszenzspektren geben Phaseninformationen qualitativer Art (chemisch und strukturell) und quantitativer Art (über Linearkombinationsanpassung) und ermöglichen die Unterscheidung der Oxidationszustände des Fe-Atoms. Die Messungen erfolgten an der BAM-Linie und $\mu\text{Spot-Beamline}$ am BESSY II. Da XANES kein gängiges Analyseverfahren in der Metallographie ist, wird im Folgenden kurz auf die physikalischen Grundlagen eingegangen:

Bei XANES-Analysen wird das Absorptionsspektrum des gesuchten Elements (in diesem Fall Fe) in einem 50 keV-Bereich um die Absorptionskante bestimmt. Zur Absorption kommt es, wenn Röntgenphotonen geeigneter Energie ein kernnahes Elektron aus dem betrachteten Atom lösen und in das Kontinuum heben. Die absorbierte Energie entspricht dabei der Bindungsenergie des Elektrons. Das Absorptionsspektrum lässt sich in drei Bereiche unterteilen: Vorkantenmaximum, Hauptkante und den eigentlichen XANES -Bereich (Abb. 3-17a).

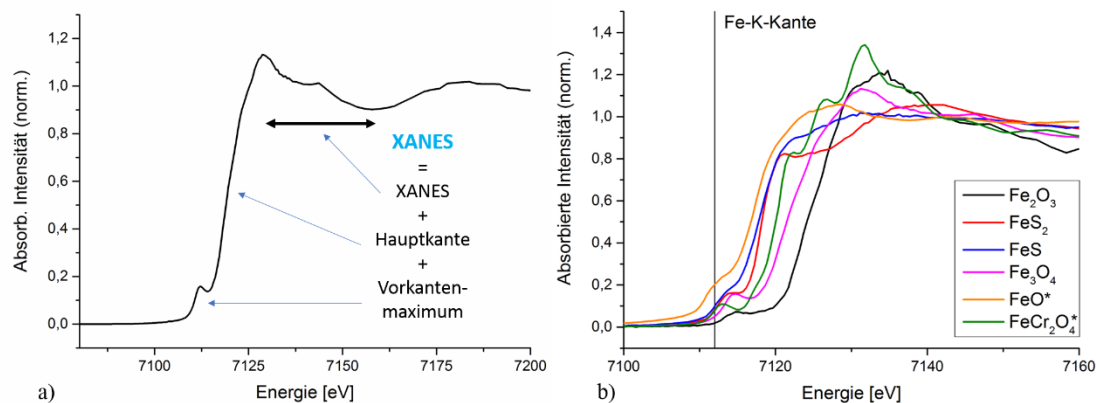


Abbildung 3-17: Xanes-Spektrum der Fe-K-Kante mit Unterteilung der relevanten Bereiche (a) und Xanes Spektren der verwendeten Standards (b)

Das Vorkantenmaximum entsteht, wenn kernnahe Elektronen in unbesetzte Orbitale desselben Atoms aber nicht ins Kontinuum gehoben werden. Es gibt Auskunft über den Bindungstyp des Atoms. Die Hauptkante hängt im Wesentlichen vom Element selbst und von dessen Oxidationsstatus ab. Mit steigendem Oxidationsstatus verschiebt sich die Kante zu höheren Energien. Der Versatz kann bis zu 5 eV je Oxidationsstufe betragen. Die stärkste Steigung in der Hauptkante, ermittelt über das Maximum der 1. Ableitung, entspricht der eigentlichen Absorptionskante. Nachdem das Elektron aus dem Atomverbund gelöst wurde, wird es an seinen Nachbaratomen gestreut. Diese Streuung zeigt sich im XANES-Bereich.

In Abbildung 3-17b sind die Referenzspektren dieser Arbeit dargestellt. Bis auf FeO (Wüstit) und FeCr_2O_4 (Chromit) wurden alle Standards mit eigenem Material am BESSY II gemessen. Mit steigender Oxidationsstufe des Fe verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien, vom zweiwertigen Fe in FeS, FeS_2 und FeO, über Fe_3O_4 mit zwei- und dreiwertigem Fe hin zu Fe_2O_3 mit dreiwertigem Fe.

Messungen im Rahmen dieser Arbeit sind immer Mischanalysen, d.h. das gemessene Spektrum ist das Resultat verschiedener Phasen, die unterschiedliche Hauptkantenpositionen haben und/oder unterschiedliche Oxidationszustände des Fe-Ions. Daher eignet sich das gesamte Spektrum aus Vorkantenmaximum, Hauptkante und XANES-Bereich zur quantitativen Phasenbestimmung über das Linearkombinationsverfahren (LCF, Abb. 3-18). Beim LCF werden die gemessenen Spektren durch bekannte Referenzspektren (Abb. 3-17b) angepasst. Zur Auswertungen der XANES-Spektren wurde die Software Athena⁵² von IFFEFIT⁵³ verwendet. Vor der Auswertung der Spektren werden diese energiekalibriert, der Hintergrund abgezogen und normalisiert sowie mittels Gaußfilter geglättet.

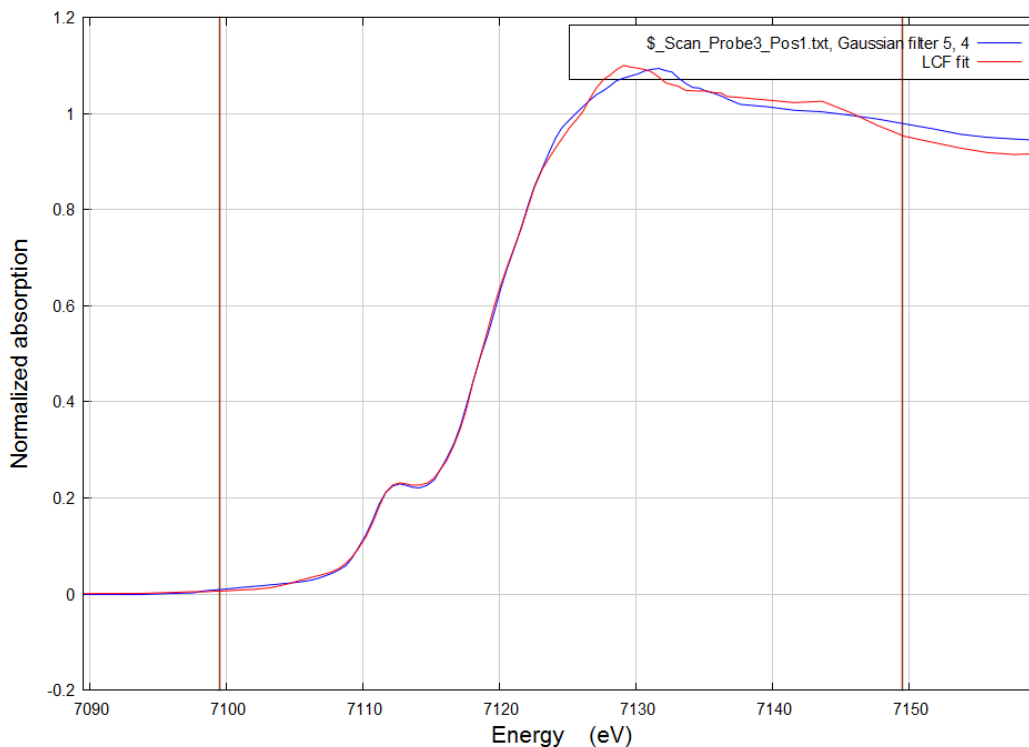


Abbildung 3-18: Linearkombination (LCF) eines Messpunktes einer Korrosionsschicht von Fe

4 Frühe Stadien der Korrosion in SO₂

Um Erkenntnisse über frühe Korrosionsstadien in SO₂-Atmosphäre zu erhalten, wurde zum einen die Abhängigkeit der Korrosion von der Orientierung der Ferritkörner im Grundmetall untersucht. Darüber hinaus wurde die frühe Korrosion der vier ferritischen Modelllegierungen Fe, Fe₂Cr, Fe₉Cr und Fe₁₃Cr in Probenserien von 12 h ≤ t ≤ 250 h im Rohrofen (OxiSim II) näher betrachtet. Zusätzlich wurden Kurzzeitversuche in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt zwischen 2 min und 6 h im Infrarotlichtofen durchgeführt.

Die entstandenen Ergebnisse sind teilweise im Rahmen folgender Publikation veröffentlicht:

Kathrin Nützmann, Axel Kranzmann, Christiane Stephan-Scherb

The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂ atmosphere

Materials at High Temperatures, 1-11 (2018)

Individuelle Anteile:

- K. Nützmann:** Planung und Durchführung der Experimente und der Probenpräparation, Auswertung der Daten und Schreiben der Publikation
- A. Kranzmann: Unterstützung bei der Experimentplanung, Geräteauswahl und Schreiben der Publikation
- C. Stephan-Scherb: Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit, Unterstützung beim Schreiben der Publikation

Wesentliche Inhalte der Publikation:

- Betrachtung der Korrosion zwischen 1 min und 250 h für Fe und zwischen 12 h und 250 h für Fe₁₃Cr
- Fe zeigt eine simultane Bildung von Magnetit und Fe-Sulfid im Anfangsstadium gefolgt von einer reinen Magnetitschicht nach 100 h.
- Fe₁₃Cr zeigt zuerst Hämatit und Fe-Cr-Oxide bevor Sulfide in der inneren Korrosionszone auftreten.

Zusätzlich zu denen in der Publikation gezeigten Ergebnissen von Fe und Fe₁₃Cr werden in folgendem Kapitel auch die Ergebnisse von Fe₂Cr und Fe₉Cr sowie die Ergebnisse weiterer Auslagerungszeiten präsentiert.

4.1 Orientierungsabhängigkeit der Oxide vom Grundmetall

4.1.1 Analyse mittels EBSD

Zur Untersuchung des Einflusses des Ferrits auf die initiale Korrosion wurde die Oberfläche der Proben bis auf OPS Rauheit poliert und feste Positionen mit einem Vickersindenter markiert (Abb. 4-1). Vor dem Korrosionsexperiment wurde an diesen Stellen die Orientierung der Ferritkörner mittels EBSD bestimmt.

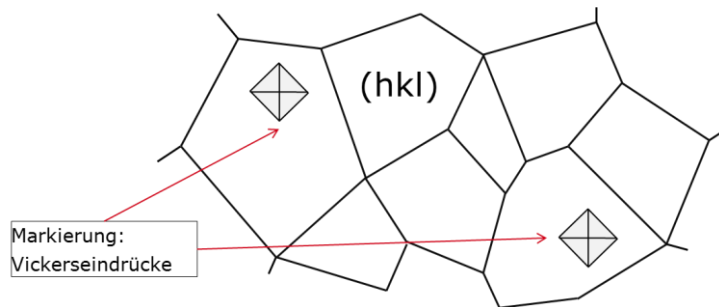


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Kornnetzwerks mit Vickersindrücken

α -Ferrit kristallisiert im kubisch raumzentrierten Gitter mit den Basisebenen (100), (110) und (111) (vgl. Abb. 4-2).

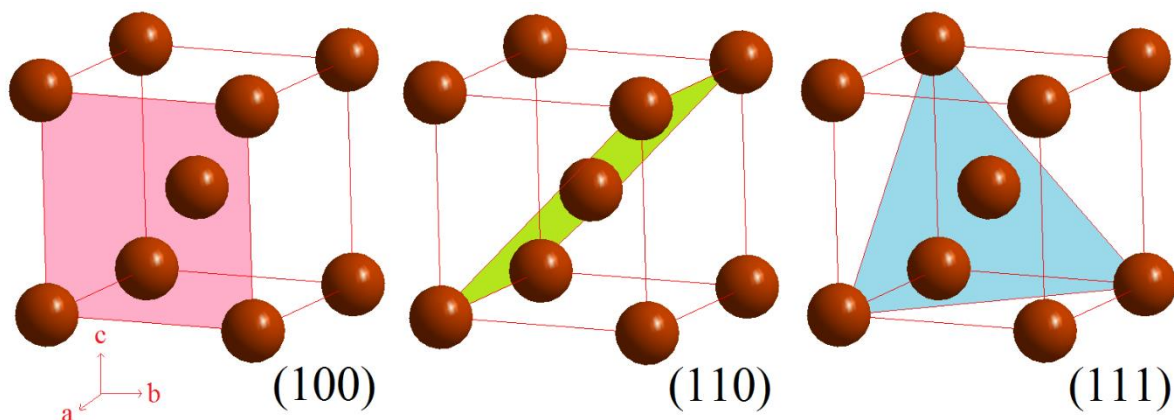


Abbildung 4-2: krz-Gitter im Ferrit mit den Basisebenen (100), (110) und (111)

Die gemessenen EBSD-Bilder zeigen die Orientierung der Ferrit-Einheitszelle als Farbkarte mit den Basisebenen als reine Farben rot, grün und blau und den „Zwischenebenen“ als Mischfarbe. Im Folgenden wird die Orientierung der Ferritkörner an der Oberfläche, d.h. in z-Richtung, betrachtet.

Abbildung 4-3 zeigt die Gegenüberstellung der Kornorientierung ermittelt mit EBSD (Spalte 1) und die Korrosionsschicht an derselben Stelle nach dem Korrosionsexperiment (Spalte 2) für alle vier Modelllegierungen. Für reines Fe und Fe₉Cr wurden zur Orientierung die Umrandungen einzelner Körner aus dem EBSD-Bild in das REM-Oberflächenbild nach der Korrosion übertragen. Für das reine Eisen zeigen sich keine Unterschiede in Oxidstruktur und -dicke zwischen den einzelnen Körnern. Die Korrosionsschicht besteht aus einer homogenen Deckschicht. Vereinzelt lassen sich Korngrenzen der Ferritkörner in der Korrosionsschicht erkennen (Abb. 4-3b).

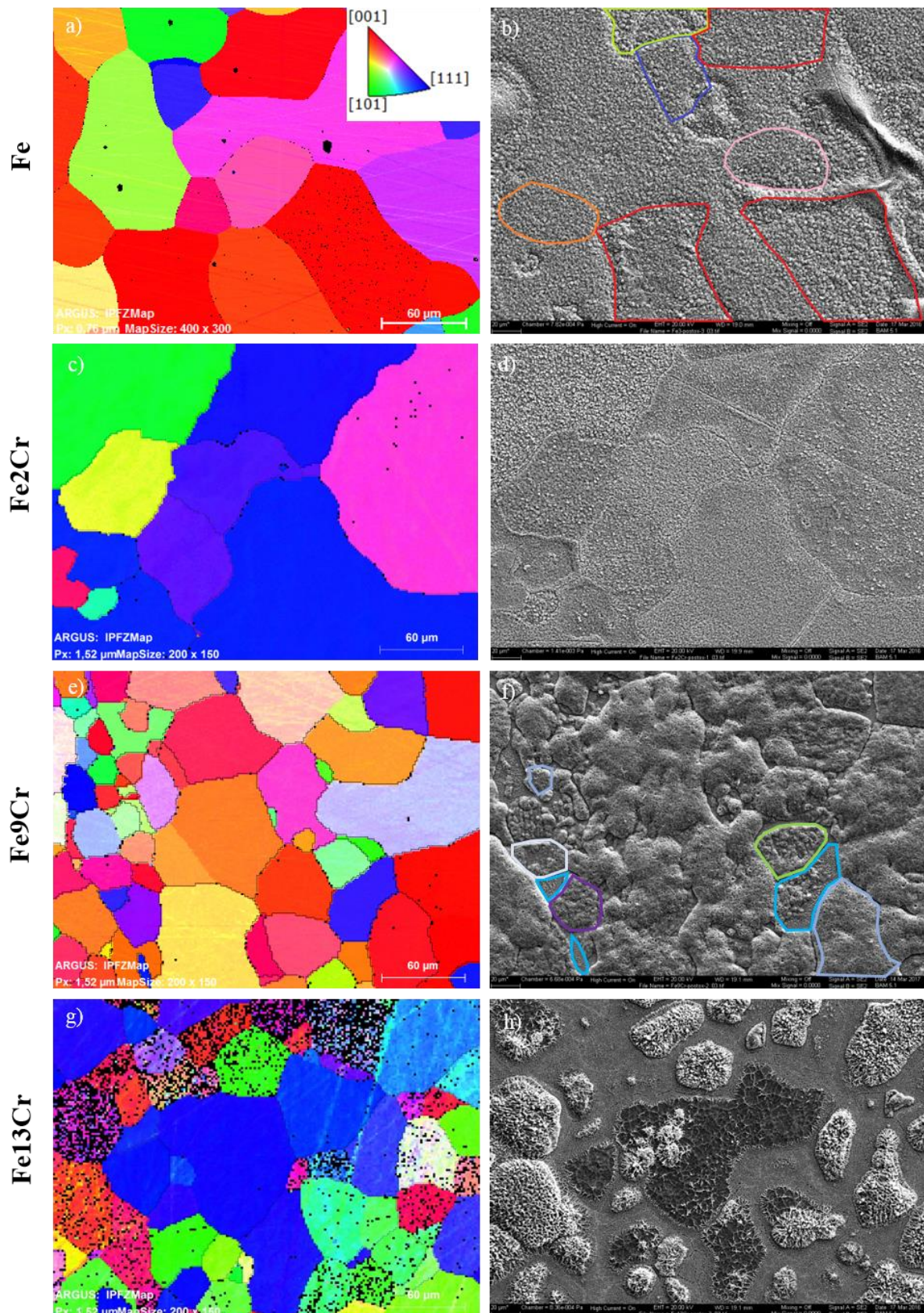


Abbildung 4-3: EBSD Untersuchung vor der Korrosion (links) und REM-SE Aufnahme nach der Korrosion an gleicher Stelle (rechts) für a, b) Fe, 30 s Korrosionszeit (Bilder nachbearbeitet von T. Frank Bachelorarbeit), c, d) Fe₂Cr, 2 min (Bilder von T. Frank Bachelorarbeit), e, f) Fe₉Cr, 5 h, g, h) Fe₁₃Cr, 6h (Bilder von T. Frank Bachelorarbeit)

Für die Eisenlegierung mit 2 % Chrom existieren ähnliche Oxidstrukturen für vergleichbare Orientierungen des darunterliegenden Ferritkorns. Die Unterschiede zeigen sich primär in der Rauheit der Oberfläche, sind aber gering. Wie bei reinem Eisen existiert eine homogene Deckschicht. Korngrenzen des Ferrits spiegeln sich, im Gegensatz zu reinem Fe, erkennbar in der Oxidschicht wieder. Auf Fe9Cr lassen sich die ehemaligen Körner des Ferrits deutlich in der späteren Oxidstruktur wiedererkennen. Ferritkörner mit einer in z-Richtung exponierten (111)-Kristallebene zeigen eine geringere Oxidbildung als Ferritkörner mit einer in z-Richtung exponierten (001)-Kristallebene. Auf Fe13Cr zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Körnern. Für Ferritkörner gleicher Orientierung in z-Richtung zeigen sich ähnliche Oxidstrukturen. Ferritkörner mit einer in z-Richtung exponierten (001)-Kristallebene weisen eine stärkere Korrosion auf als Ferritkörner mit einer in z-Richtung exponierten (011)- oder (111)-Kristallebene. Zudem fällt auf, dass es im Korninneren zu einer wesentlich stärkeren Korrosion kommt als an den Korngrenzen, auf denen teilweise nur eine dünne Oxidschicht liegt.

Um die Ursachen der ähnlichen Oxidstrukturen auf ähnlich orientierten Ferritkörnern zu finden, wurden für die Fe13Cr-Probe mittels FIB-Zielpräparation zwei Lamellen zur TEM-Analyse gefertigt. Abbildung 4-4 zeigt die Positionen der entnommenen Lamellen:

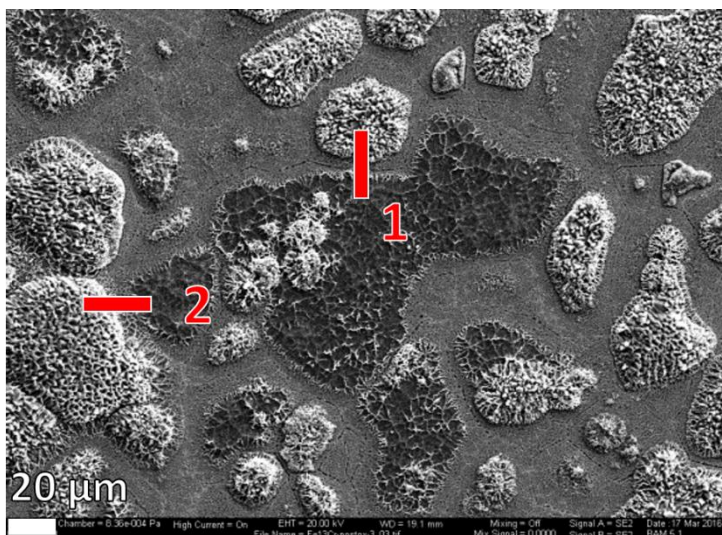


Abbildung 4-4: Positionen der TEM-Lamellen

Beide Lamellen wurden so gewählt, dass jeweils ein stark und ein schwach korrodiertes Korn mit der Korngrenze in der Mitte erfasst werden. Mittels EDX-Elementkarten, EDX-Punktanalysen und Selected-Area-Diffraction-Aufnahmen (SAD) wurden Zusammenhänge in der Orientierung von Grundmetall und Korrosionsphasen untersucht.

4.1.2 TEM Lamelle 1

Abbildung 4-5 zeigt ein Übersichtsbild der Lamelle 1 bestehend aus einem stärker korrodierten Korn mit (011)-Kristallebene in z-Richtung (Abb. 4-3g) auf der rechten Seite und einem schwächer korrodierten Korn mit (111)-Kristallebene in z-Richtung auf der linken Seite der Abbildung 4-5. An der Metallgrenzfläche jedes Kornes wurde eine EDX-Elementkartierung durchgeführt (Abb. 4-6). Die Elementkartierung im weniger stark korrodierten Korn (EDX 1) zeigt zwischen Grundmetall und Oxidschicht eine dünne Schicht, die sehr reich an Cr und O

ist, im Gegenzug aber kaum Fe enthält. Im stärker korrodierten Korn (EDX 2) existiert solch eine Schicht nicht, stattdessen eine breite, poröse Schicht reich an Fe, Cr und O.

Die Orientierungen der verschiedenen Phasen wurden mittels SAD bestimmt. Es zeigte sich, dass die (100)-Kristallebenen des Magnetits (Fe_3O_4) parallel zu der in z-Richtung exponierten (110)-Kristallebenen des Ferrits wachsen. Das Oxid über der Cr_2O_3 -Schicht konnte als Hämatit identifiziert werden.

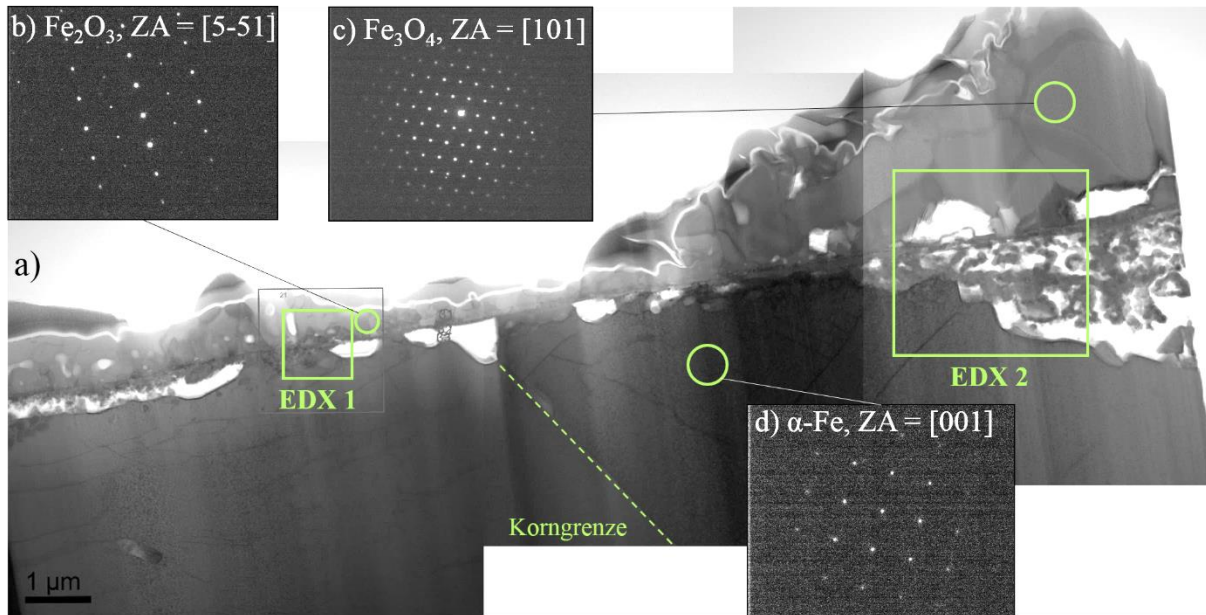


Abbildung 4-5: Übersicht der Lamelle 1 mit Positionen der EDX-Kartierungen, Indizierungen der Beugungsbilder in Anhang F

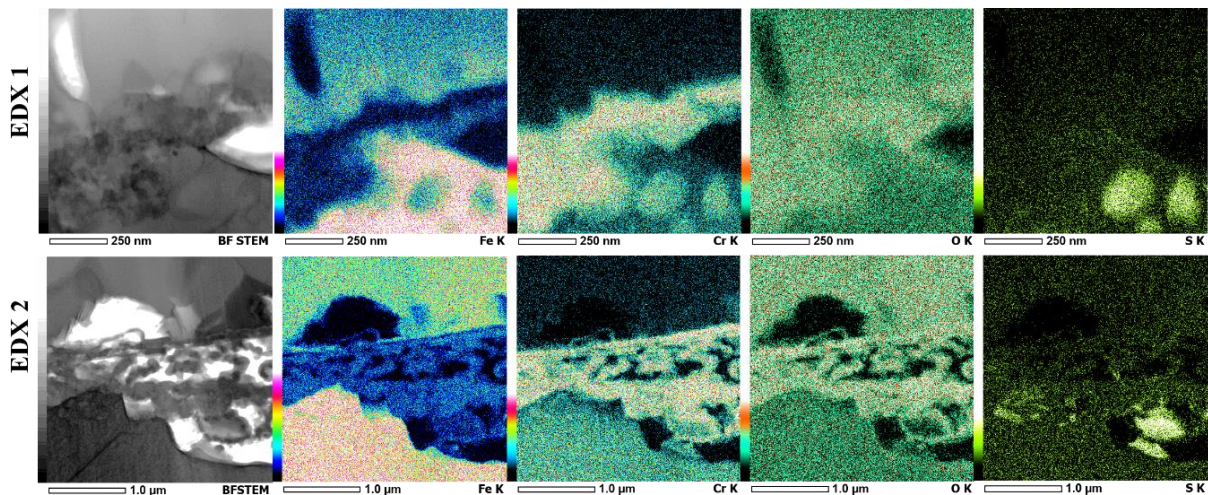


Abbildung 4-6: EDX-Elementkartierungen 1 und 2 der Lamelle 1

4.1.3 TEM Lamelle 2

Lamelle 2 zeigt ebenfalls ein Ferritkorn mit einer relativ dicken Korrosionsschicht und einer (001)-Kristallebene exponiert in z-Richtung auf der rechten Seite, und ein weniger stark korrodiertes Korn mit (111)-Kristallebene auf der linken Seite in Abbildung 4-7.

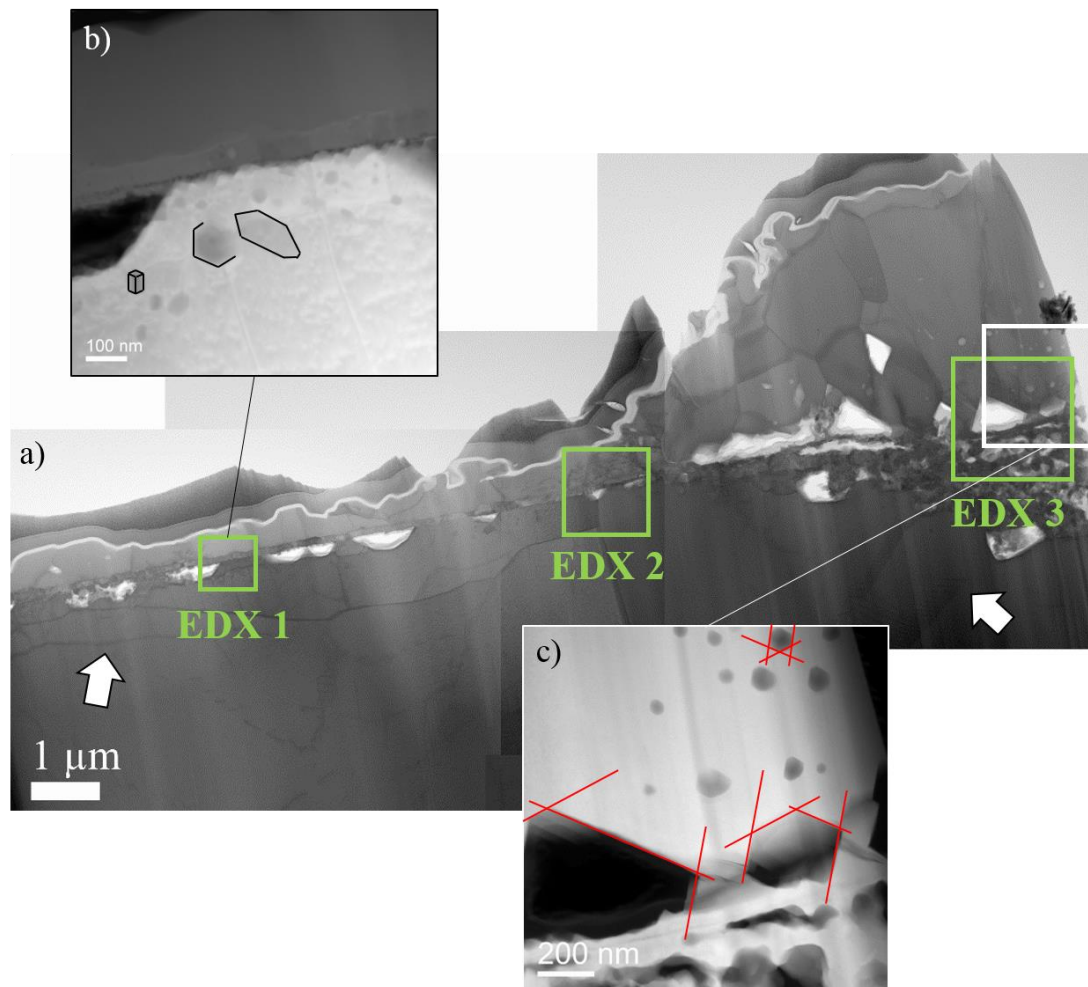


Abbildung 4-7: Übersicht Lamelle 2 (a) mit Sulfidausscheidungen im weniger stark korrodierten Korn (b) und Einschlüssen im Magnetit auf dem stärker korrodierten Korn (c) SAD-Bilder befinden sich in Anhang F.

Abbildung 4-8 zeigt die zugehörigen EDX-Elementkartierungen je Korn und an der Korngrenze. Hier zeigt sich ebenfalls eine Cr- und O reiche Schicht im weniger stark korrodierten Korn, die in EDX 3, im Zentrum des stärker korrodierten Korns, nicht existiert. Die Cr-O-reiche Oxidschicht endet nicht direkt an der Korngrenze zum rechten, stärker korrodierten Korn, sondern geht über die Korngrenze hinaus. Erst mit Anstieg der Oxiddicke wird die Cr-O-reiche Oxidschicht breiter und zu einer Fe-Cr-O-reichen Oxidschicht (vgl. Abb. 4-8, EDX 2). Die Cr-O reiche Oxidschicht konnte mittels EDX und SAD eindeutig als Cr₂O₃ identifiziert werden (Anhang F). Es konnte keine durchgehende Orientierungsbeziehung zum darunter liegenden Ferritkorn gefunden werden, in zwei Bereichen zeigte sich jedoch die Vektorbeziehung $048_{Cr_2O_3} \parallel \bar{1}30_{Fe}$ ($4d_{\bar{1}30}^{Fe} \sim d_{012}^{Cr_2O_3}$) und $2\bar{2}\bar{2}_{Cr_2O_3} \parallel \bar{1}10_{Fe}$ ($2d_{\bar{1}10}^{Fe} \sim d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^{Cr_2O_3}$).

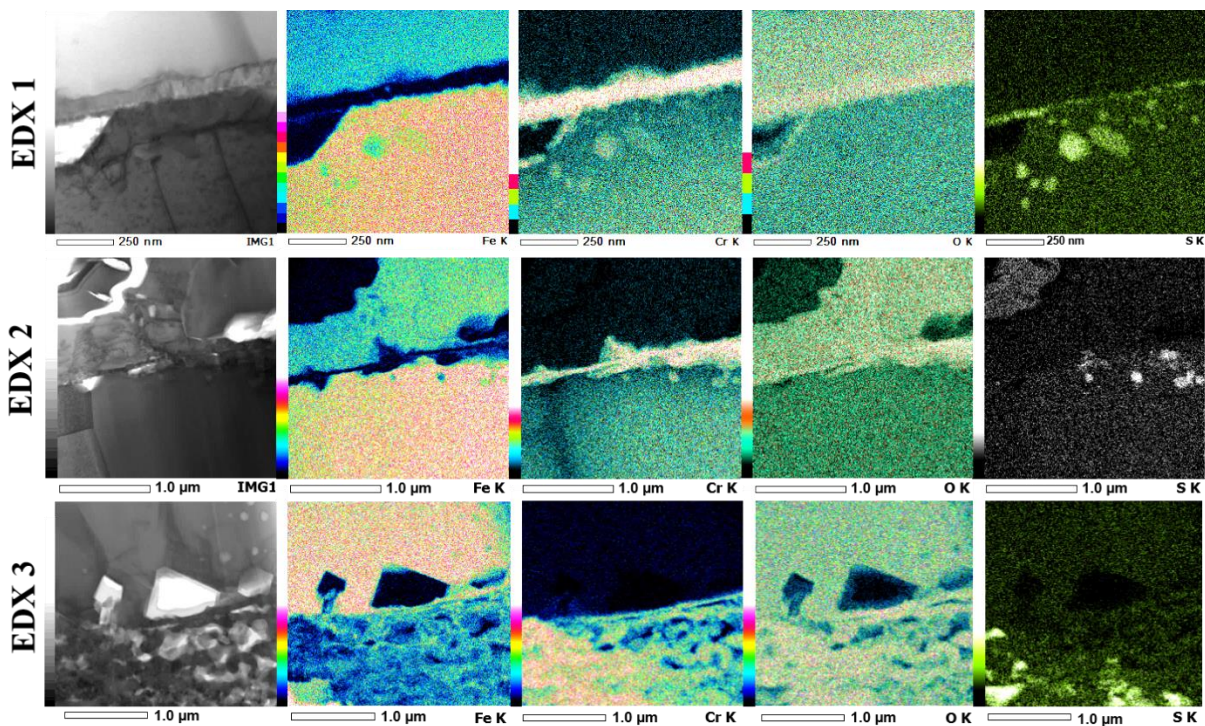


Abbildung 4-8: EDX-Elementkartierungen in jedem Korn und an der Korngrenze in Lamelle 2

Unterhalb der Cr₂O₃-Schicht befindet sich eine dünne S-angereicherte Schicht (Abb. 4-8, EDX 1). Im weniger stark korrodierten, linken Korn finden sich außerdem Fe-Cr-S-Ausscheidungen (vgl. Abb. 4-8 - EDX 1) im Grundmaterial, die sich entlang von Versetzungslinien gebildet haben. Das Sulfid hat ein Fe:Cr Verhältnis von 3:1. Die Kristallstruktur ist nicht eindeutig identifizierbar, die Lage der Hauptachsen deutet jedoch auf eine kubische Kristallstruktur (vgl. Abb. 4-7b). Kombiniert mit der chemischen Zusammensetzung ist der kubische Daubreelite ((Fe,Cr)₃S₄) mit einem nicht idealen Verhältnis von Fe:Cr wahrscheinlich. Die Kleinwinkelkorngrenzen umranden zusammen mit einer dünnen Fe-Cr-Oxidschicht die Poren, die sich direkt unter der Cr₂O₃-Schicht gebildet haben. Im stärker korrodierten, rechten Korn konnte das Oxid in der äußeren Korrosionszone eindeutig als Magnetit identifiziert werden. Alle Magnetitkörner weisen eine sehr ähnliche Orientierung auf, eine Orientierungsbeziehung zum Ferrit konnte hingegen nicht festgestellt werden. Im Magnetit befinden sich direkt oberhalb der inneren Korrosionszone an der ehemaligen Probenoberfläche Poren, deren Facetten parallel zu den Facetten von Ausscheidungen im Magnetit liegen (Abb. 4-7c) und die eine sechszählige Symmetrie aufweisen. In SAD-Aufnahmen erscheinen die Ausscheidungen größtenteils amorph mit einigen wenigen Reflexen, die nicht identifizierbar sind, weshalb angenommen wird, dass es sich um die Anfangsstadien der Porenbildung, d.h. eine Ansammlung von Leerstellen handelt. Die innere Korrosionszone besteht aus porösem Fe-Cr-Oxid und an der Grenze zum Metall aus Fe-Cr-Sulfid. Auch im stärker korrodierten Korn werden die Poren in der inneren Korrosionszone von Kleinwinkelkorngrenzen umrandet. Die Sulfide der inneren Korrosionszone befinden sich verstärkt am Ende der Kleinwinkelkorngrenzen.

4.2 Mikrostruktur der Korrosionsschichten

Im folgenden Teilkapitel wird die Mikrostruktur der Korrosionsschichten der vier Modelllegierungen Fe, Fe₂Cr, Fe₉Cr und Fe₁₃Cr nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten dargestellt. Die Auslagerungszeiten 12 h, 100 h und 250 h sind für alle vier Modelllegierungen identisch. Zusätzlich werden Korrosionsschichten für kürzere als auch längere Auslagerungszeiten (nur für Fe₉Cr und Fe₁₃Cr) in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt präsentiert, um den Verlauf der Korrosion besser nachvollziehen zu können. Eine Übersicht aller verwendeten Proben für dieses Teilkapitel befindet sich im Anhang G.

4.2.1 Fe

Die frühen Stadien der Oxidation und Sulfidierung von Fe wurden mittels kurzzeitigen Auslagerungsversuchen in einem Infrarotlichtofen betrachtet. Abbildung 4-9a zeigt die Schichtstruktur nach 10 min Auslagerungszeit im lichtoptischen Querschliff. Die verschiedenen Kontraste, die in der Lichtmikroskopie beobachtet werden, lassen sich durch Vergleich mit Elementkartierungen und EBSD-Analysen bestimmten Phasen zuordnen und entsprechen den Oxidphasen (grau) und Sulfid (gelblich). Die Struktur der Korrosionsschicht besteht aus einer dicht verwachsenen Schicht von Oxiden und Sulfiden. Einige Bereiche sind grobkörniger. Die Dicke der Korrosionsschicht beträgt ca. 15 µm. Abbildung 4-9b zeigt das zugehörige Diffraktogramm gemessen im GIXRD-Verfahren. Eindeutig identifiziert werden konnten Ferrit (Grundmetall), Magnetit und Troilit (FeS – Raumgruppennr. 190). Die restlichen Reflexe passen auf Wüstit und diverse Sulfide. Die höchste Übereinstimmung wurde mit Markasit (FeS₂) und Troilit (Raumgruppennr. 62) erreicht. Eine detaillierte Phasenanalyse befindet sich in Anhang H.

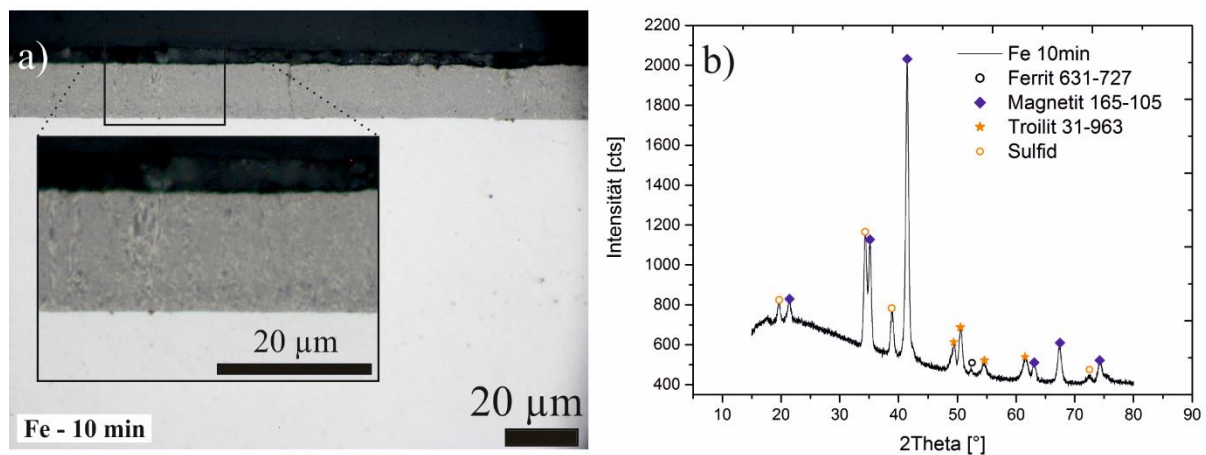


Abbildung 4-9: Lichtoptische Bilder der Korrosionsschicht im Querschliff auf Fe mit 10 min Auslagerungszeit (a, entnommen aus Nützmann et al.⁵⁰) und zugehöriges Diffraktogramm (b)

Experimente ab 12 h Auslagerungszeit wurden in dem OxiSim-Rohrofen durchgeführt. Die Korrosionsschicht der für 12 h ausgelagerten Fe-Proben besteht aus einer Oxid-Sulfid-Schicht, die mit der des 10 min-Experiments in Abb. 4-9a vergleichbar ist. Aus dieser feinkörnigen Oxid-Sulfid-Mixschicht ist periodisch eine poröse Oxidschicht mit säulenförmigen Sulfiden, genannt Bursts³⁰, gewachsen (Abb. 4-10a). Unter den Bursts löst sich die sehr feinkörnige Oxid-Sulfid-Mixschicht teilweise auf und an der Metallgrenzfläche bildet sich ein Hohlraum, der körnige Sulfide enthält und die innere Korrosionszone darstellt. Die feinkörnige Oxid-Sulfid-

Mixschicht hat eine mittlere Dicke von 48 μm , die Burststruktur ist etwa 130 μm dick (Tabelle 4-1). Abbildung 4-10b zeigt ein μXRD -Diffraktogramm der Korrosionsschicht zwischen den Burst-Strukturen (roter Rahmen in Abbildung 4-10a), einschließlich der sehr feinkörnigen Schicht und einer Oxidschicht darüber, sowie ein weiteres Diffraktogramm in der Mitte des Bursts (schwarzer Rahmen in Abbildung 4-10a). Die in der feinkörnigen Schicht beobachteten Bragg-Reflexe entsprechen Magnetit (Fe_3O_4) und Troilit (FeS). Ein kleiner Teil Wüstit (Fe_{1-x}O) befindet sich in der Oxidschicht oben an der Grenzfläche zum Gas. Das Eisen-Signal bei $2\theta \sim 51^\circ$ im Diffraktogramm stammt aus dem Grundmaterial. Innerhalb der Bursts dominieren Magnetit und Troilit. ESMA-Analysen der Korrosionsschicht in homogenen Bereichen zwischen den Bursts zeigen Magnetit an der Grenze zum Gas und Wüstit zwischen Magnetit und Oxid-Sulfid-Mixschicht. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Phase 3 beträgt im Stoffmengenanteil 45,8 % \pm 0,6 Fe, 36,7 % \pm 1,3 O und 17,5 % \pm 0,8 S. Phase 3 ist eine Mischung aus Oxid und Sulfid. Unter der Annahme, dass die Sulfidphase FeS (Troilit) ist, verbleiben für das Oxid im Stoffmengenanteil 28,3 % Fe, was bei Standardisierung zu einer chemischen Zusammensetzung von 43,5 % Fe und 56,5 % O und einer Mineralformel von $\text{Fe}_{3,08}\text{O}_4$ (Magnetit) führt.

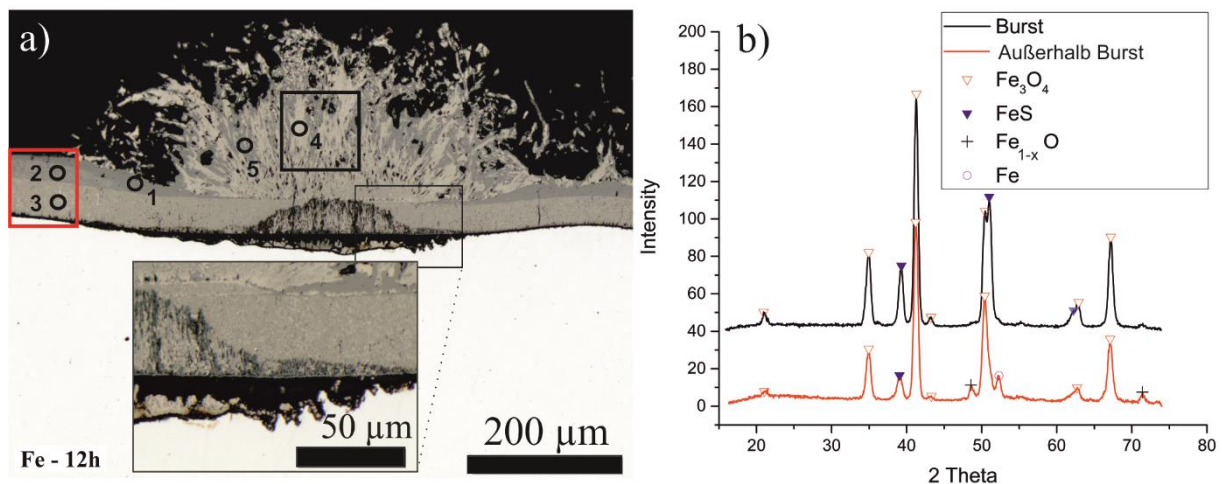


Abbildung 4-10: Lichtoptisches Foto der Korrosionsschicht im Querschliff auf Fe nach 12 h Auslagerungszeit (a) und zugehöriges μXRD^2 -Diffraktogramm der in Abbildung a markierten Bereiche, modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Für 100 h und 250 h erscheint die Korrosionsschicht in einem dichten Gefüge. Abbildung 4-11 zeigt einen lichtoptischen Querschliff der 100 h (a) und 250 h (b) gealterten Probe mit entsprechender chemischer Analyse durch die ESMA in Tabelle 4-2. Im Vergleich zur 12-h-Probe bildet sich Hämatit als neue Phase in Form einer dünnen Deckschicht für Proben, die 100 h und länger ausgelagert wurden. Unterhalb der Hämatitschicht befindet sich eine teilweise poröse Magnetitschicht mit säulenförmigen Troilite. Die säulenförmigen Troilite wuchsen senkrecht zur Probenoberfläche für die 100-h-Probe (Abb. 4-11a). Der untere Teil der Korrosionsschicht besteht wiederum aus einer sehr feinkörnigen Oxid-Sulfid-Mixschicht, ähnlich den Proben mit kürzerer Auslagerungszeit. Die gerade Linie am unteren Ende der Korrosionsschicht (rote Linie in Abb. 11a) markiert die ursprüngliche Probenoberfläche. Unter der Korrosionsschicht befinden sich jeweils die innere Korrosionszone, Hohlräume und körnige FeS -Kristalle. Die innere Korrosionszone mit Hohlräumen ist das "schwache Glied", an dem die Korrosionsschicht insbesondere bei der Handhabung und weiteren Analysen leicht abplatzt.

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Korrosionsschicht in Abb. 4-11a während des Abkühlens angehoben hat. Die durchschnittliche Dicke der angehobenen Korrosionsschicht beträgt ca. 281 μm . Abbildung 4-11b zeigt die Korrosionsschicht der 250 h Probe. Eine dünne Schicht Hämatit befindet sich an der Grenze zum Gas. Die Troilite in der darunterliegenden Magnetit-Troilit-Schicht sind körniger Struktur. Granulare FeS-Kristalle mit Oxideinschlüssen in dem darunterliegenden Hohlraum sind zusammengewachsen und bilden eine durchgehende Schicht. Poren sind überall in der Korrosionsschicht zu finden. Die durchschnittliche Schichtdicke nach 250 h beträgt ca. 706 μm .

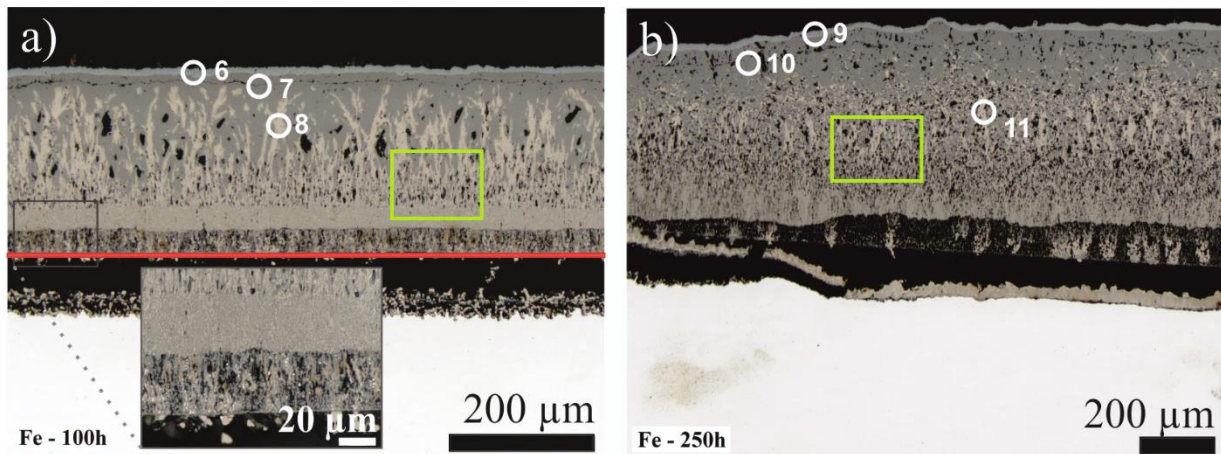


Abbildung 4-11: Lichtoptische Fotos der Korrosionsschichten im Querschliff auf Fe nach 100 h Auslagerungszeit (a) und 250 h Auslagerungszeit (b) mit markierten Phasenbereichen der ESMA Punktanalysen und μXRD -Messbereichen (grüne Rahmen), modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Die Korrosionsschicht nach 100 h und 250 h Auslagerungszeit wurde ebenfalls mittels μXRD im Querschliff untersucht. Abbildung 4-12 zeigt die Diffraktogramme mit den zugeordneten Reflexen. In den ESMA-Punktanalysen konnte kein Wüstit nachgewiesen werden.

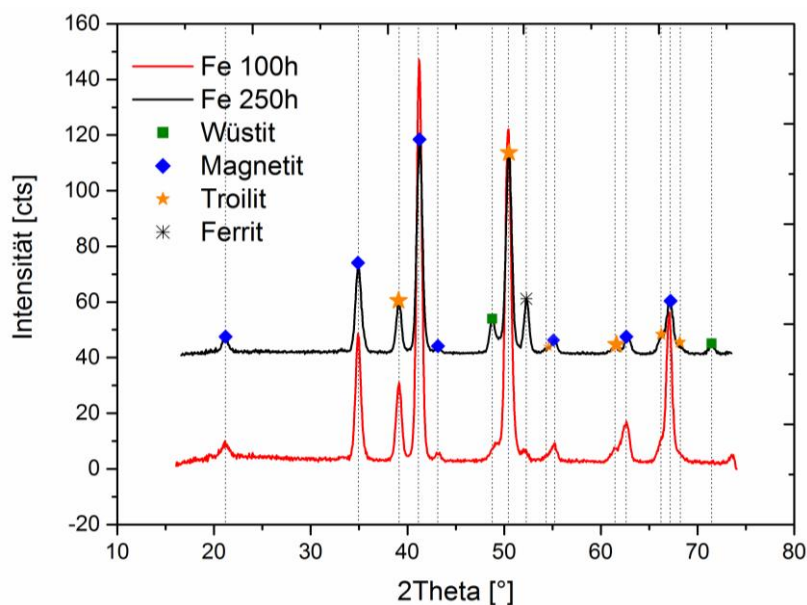


Abbildung 4-12: Diffraktogramme (μXRD) der Korrosionsschicht auf Fe nach 100 h und 250 h in grünem Rahmen aus Abb. 4-11

Tabelle 4-1 Schichtdicken der Fe-Proben

Probe	Hämatit in µm	Magnetit mit säulenartigem Troilit in µm	Feinkörnige Oxid- Sulfid-Mixxschicht in µm	Totale Schichtdicke in µm
Fe – 10 min	-	-	15 ± 1	15 ± 1
Fe – 12 h	-	130 ± 40	48 ± 6	178 ± 39
Fe – 100 h	8,3 ± 0,7	201 ± 6	72 ± 12	281 ± 10
Fe – 250 h	12 ± 3	533 ± 80	161 ± 4	706 ± 81

Tabelle 4-2 Chemische Zusammensetzungen der Korrosionsphasen auf Fe mit 12- 250h Auslagerungszeit

Bereich	Stoffmengenanteile in %				Mineralformel
	Fe	Cr	O	S	
1 – 12 h	43,1 ± 0,1	0	56,8 ± 0,1	0	Fe _{3,03} O ₄
2 – 12 h	50,8 ± 0,3	0	49,1 ± 0,3	0	Fe _{1,02} O
3 – 12 h	45,8 ± 0,6	0	36,7 ± 1,3	17,5 ± 0,8	Fe _{3,08} O ₄ *
4 – 12 h (Burst)	48,1 ± 0,7	0	7,8 ± 3,9	44,1 ± 4,4	Fe _{0,96} S**
5 – 12 h (Burst)	41,9 ± 0,7	0	57,4 ± 2,3	0,7 ± 1,6	Fe _{2,87} O ₄ *
6 – 100 h	40,1	0	59,9	0	Fe ₂ O ₃
7 – 100 h	41,9 ± 1	0	58,1 ± 1	0	Fe _{2,88} O ₄
8 – 100 h	48,6 ± 1,1	0	9,6 ± 1,2	41,8 ± 1	Fe _{0,98} S**
9 – 250 h	37,6 ± 1,7	0	62,4 ± 1,7	0	Fe _{1,81} O ₃
10 – 250 h	41,4 ± 0,2	0	58,6 ± 0,2	0	Fe _{2,86} O ₄
11 – 250 h	50 ± 0,4	0	0,5 ± 0,2	49,5 ± 0,3	FeS**

* Unter Annahme der Mischanalyse durch FeS

** Unter Annahme der Mischanalyse durch Fe_{2,8(7)}O₄

4.2.2 Fe₂Cr

Die frühen Stadien der Oxidation und Sulfidierung von Fe₂Cr wurden ebenfalls mittels Kurzzeitexperimenten im Infrarotlichtofen mit Auslagerungszeiten von 2 min und 1 h betrachtet. Ein Rückstreuелеktronenbild der Korrosionsschicht nach 2 min im Querschliff ist in Abbildung 4-13a dargestellt. Die Schicht ist sehr feinkörnig und durch Farb- und Grauwertkontraste ist keine Phasenzuordnung möglich. Ein zugehöriges XRD-Diffraktogramm gemessen im GIXRD-Verfahren zeigt jedoch die Phasen Magnetit und Troilit. Ein REM-Bild der Oberfläche befindet sich in Abb. 4-3d.

Nach 1 h Auslagerungszeit im Infrarotlichtofen haben sich deutliche Phasengrenzen herausgebildet, wenn auch die Schicht noch nicht flächendeckend gewachsen ist. Das lichtoptische Foto in Abb. 4-14f zeigt gelbliche Sulfidbereiche und graue Oxidbereiche. Die Grenze zwischen innerer und äußerer Korrosionszone ist durch die rote Linie markiert. In der äußeren Korrosionszone wachsen die Sulfide säulenartig und in der inneren Korrosionszone granular.

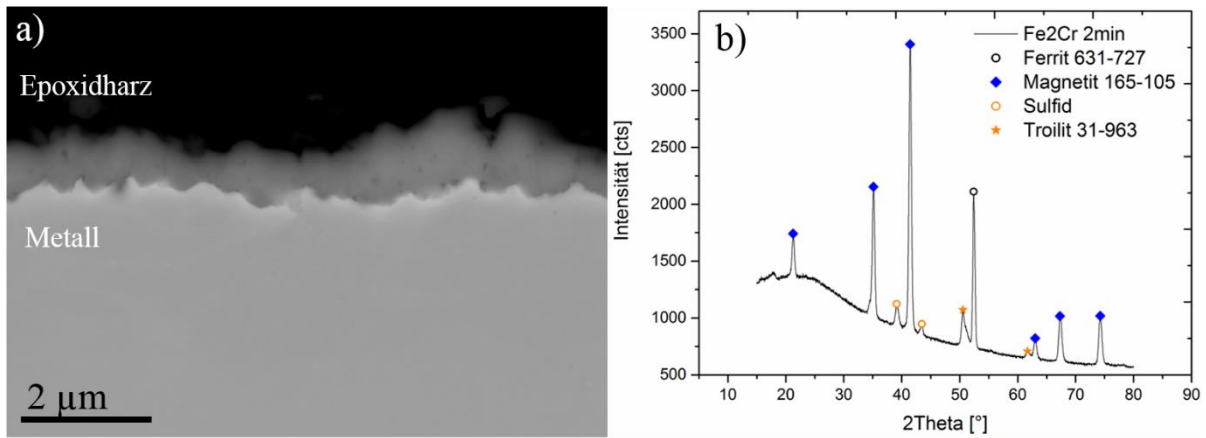


Abbildung 4-13: Fe₂Cr, 2 min Auslagerungszeit. a) lichtoptisches Foto im Querschliff und b) zugehöriges GIXRD Diffraktogramm der Korrosionsschicht

In Abbildung 4-14a-e ist eine REM-EDX Elementkartierung der Korrosionsschicht gezeigt. Sauerstoff und Schwefel treten komplementär auf, d.h. es gibt Oxide und Sulfide. Cr ist ausschließlich in der inneren Korrosionszone vorhanden, sodass es sich bei den granularen Sulfiden um Fe-Cr-Sulfide handelt. Die säulenartigen Sulfide in der äußeren Korrosionsschicht sind Fe-Sulfide.

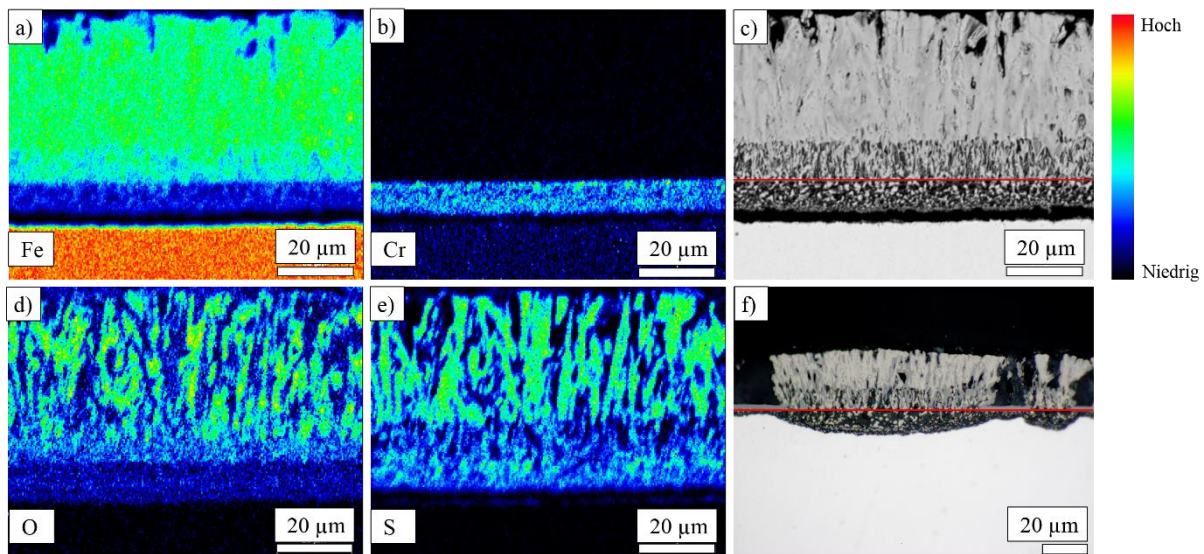


Abbildung 4-14: Fe₂Cr, 1h Auslagerungszeit. a-e) REM-EDX Elementkarten, f) lichtoptisches Foto

Die Korrosionsschichten nach Auslagerungszeiten von 12 h, 100 h und 250 h sind als lichtoptische Fotos in Abbildung 4-15 dargestellt. Die rote Linie symbolisiert jeweils die Grenze zwischen innerer und äußerer Korrosionszone, ermittelt anhand der Cr-Verteilung. In den eingekreisten Phasenbereichen wurden ESMA-Punktanalysen zur Phasenidentifizierung gesetzt (Tabelle 4-3). Der Aufbau der Korrosionsschicht besteht nach allen drei Auslagerungszeiten aus einer stark porösen inneren Korrosionszone mit granularen, gelblichen Sulfiden und einer äußeren Korrosionszone mit säulenartigen Troiliten. In der äußeren Zone sind die säulenartigen Troilite eingebettet in gräuliches Oxid mit einer sehr rauen Oberfläche. Nach 12 h Auslagerungszeit reichen die Troilite noch bis an die Oberfläche heran, nach 100 h ist jedoch schon eine Oxidschicht frei von Sulfiden direkt unter der Oberfläche erkennbar. Nach

250 h ist diese Schicht mächtiger geworden und es hat sich zusätzlich eine weitere Oxidschicht mit hellerem Grauwert an der Oberfläche gebildet. Die Schichtdicke steigt kontinuierlich mit der Auslagerungszeit an (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-3 zeigt die chemische Zusammensetzung der in Abb. 4-15a-c markierten Bereiche ermittelt mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Das neben dem Troilit auftretende Oxid (Bereiche 1, 3 und 6) hat in allen drei Proben eine ähnliche Zusammensetzung. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um Magnetit, welcher die ideale Stoffmengen zusammensetzung von 42,8 % Fe und 57,2 % O besitzt. Bei dem säulenartigen Sulfid in der äußeren Korrosionszone (Bereiche 2, 4 und 7) handelt es sich vermutlich um Troilit mit Stoffmengenanteilen von 50 % Fe und 50 % S. Nach 250 h Auslagerungszeit waren die granularen Sulfide ausreichend groß für ESMA-Punktanalysen (Bereich 8). Es zeigt sich, dass es sich hauptsächlich um Sulfide handelt, es aber auch geringe Bereiche Oxide gibt. Ob sich Cr primär im Oxid oder im Sulfid anreichert, kann nicht bestimmt werden.

Tabelle 4-3 Chemische Zusammensetzungen der Korrosionsphasen auf Fe₂Cr mit 12 bis 250h Auslagerungszeit

Bereich	Stoffmengenanteile in %				Mineralformel
	Fe	Cr	O	S	
1 – 12 h	44,5 ± 1,1	0	54,4 ± 1,4	1,1 ± 1,9	Fe _{3,2} O ₄ *
2 – 12 h	48 ± 0,4	0	3,1 ± 4,0	48,8 ± 3,8	Fe _{0,93} S**
3 – 100 h	44,9 ± 0,5	0	55,1 ± 0,5	0	Fe _{3,26} O ₄
4 – 100 h	42,4 ± 0,4	0	1,6 ± 1,1	43,6 ± 1,3	Fe _{0,94} S**
5 – 250 h	41,9 ± 1,2	0	58,1 ± 1,2	0	Fe _{2,16} O ₃
6 – 250 h	44,4 ± 1	0	55,5 ± 1	0	Fe _{3,2} O ₄
7 – 250 h	49,1 ± 0,4	0	1,4 ± 0,1	49,5 ± 0,3	Fe _{0,97} S**
8 – 250 h	42,8 ± 3,8	4,7 ± 2,2	14,8 ± 9,9	37,6 ± 8,5	

* Unter Annahme der Mischanalyse durch FeS

** Unter Annahme der Mischanalyse durch Fe_{3,2(6)}O₄

Tabelle 4-4: Schichtdicken der Fe₂Cr-Proben

Probe	Hämatit in µm	Magnetit mit säulenartigem Troilit in µm	Innere granulare Sulfide in µm	Totale Schichtdicke in µm
Fe ₂ Cr – 2 min	-	-	-	1 ± 0,1
Fe ₂ Cr – 1 h	-	22 ± 4	8 ± 1	29 ± 4
Fe ₂ Cr – 12 h	-	146 ± 34	46 ± 10	191 ± 44
Fe ₂ Cr – 100 h	3 ± 3	222 ± 74	106 ± 32	331 ± 103
Fe ₂ Cr – 250 h	7 ± 1	288 ± 63	123 ± 15	418 ± 77

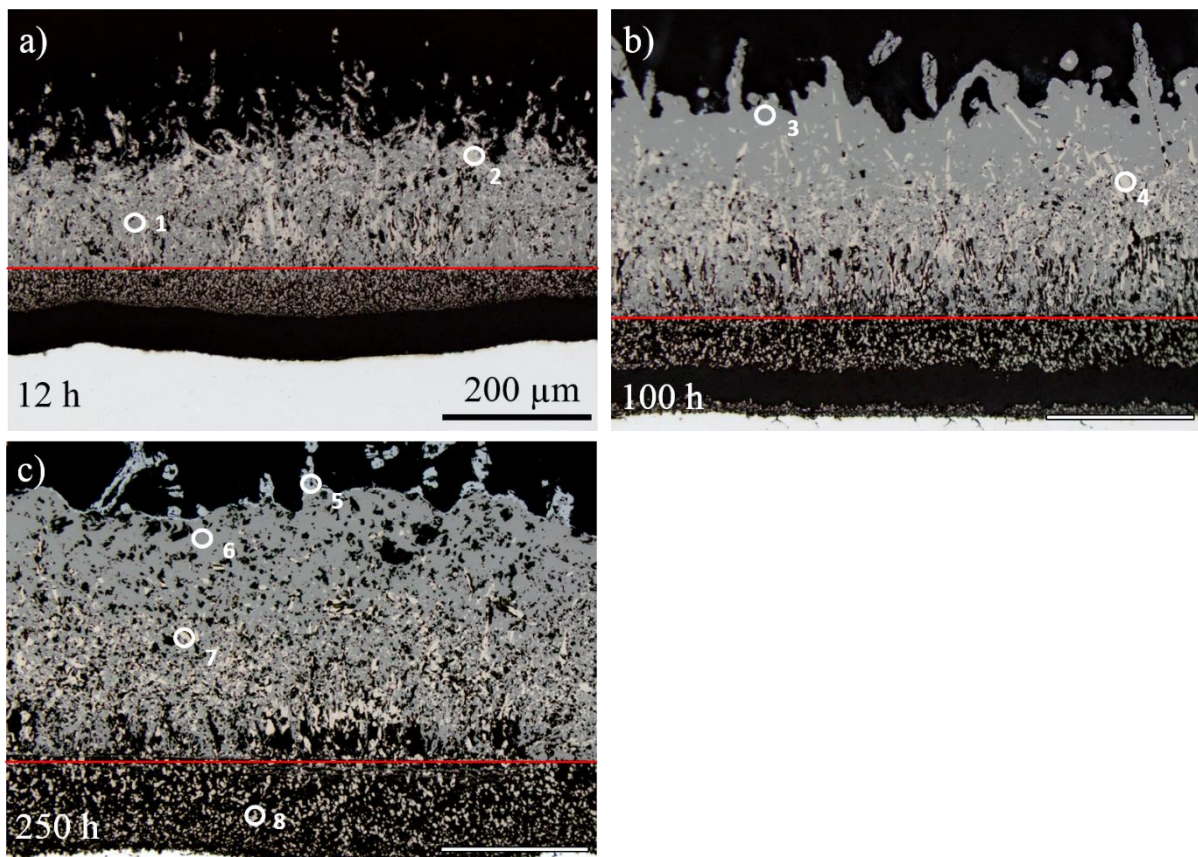


Abbildung 4-15: Lichtoptische Fotos der Korrosionsschichten auf Fe₂Cr im Querschliff für a) 12 h, b) 100 h und c) 250 h Auslagerungszeit. Für alle 3 Bilder gilt der gleiche Maßstab in a. Für 12 h und 100 h hat sich die gesamte Korrosionsschicht vom Grundmaterial abgehoben.

4.2.3 Fe₉Cr

Mit steigendem Cr-Gehalt werden die Korrosionsschichten dünner, sodass die Auslagerungszeiten verlängert wurden. Nach 5 h Auslagerungszeit hat sich auf Fe₉Cr eine ca. 6 μm dünne Korrosionsschicht gebildet, die mittels GIXRD gemessen wurde. Ein REM-Bild der Korrosionsoberfläche ist in Abbildung 4-3f dargestellt. Das GIXRD-Diffraktogramm mit 1,5° Einfallswinkel ist in Abbildung 4-16d dargestellt und zeigt die Korrosionsphasen Magnetit, Hämatit und Troilit. Eine Präparation der Korrosionsschicht im Querschliff war aufgrund der geringen Dicke nicht möglich. Stattdessen wurde ein FIB-Schnitt an der Oberfläche mit EDX-Elementkartierung angefertigt, der in Abbildung 4-16 dargestellt ist und die lokale Verteilung der mittels XRD ermittelten Phasen zeigt. Demnach befindet sich der schwefelhaltige Troilit in der inneren Korrosionszone umgeben von (Fe, Cr)₃O₄, da auch Cr sich nur in der inneren Zone befindet. Die äußere Korrosionszone besteht Fe und O und somit aus Magnetit und/oder Hämatit. Der FIB-Schnitt zeigt weiterhin Cr-S-Ausscheidungen im Inneren des Grundmaterials.

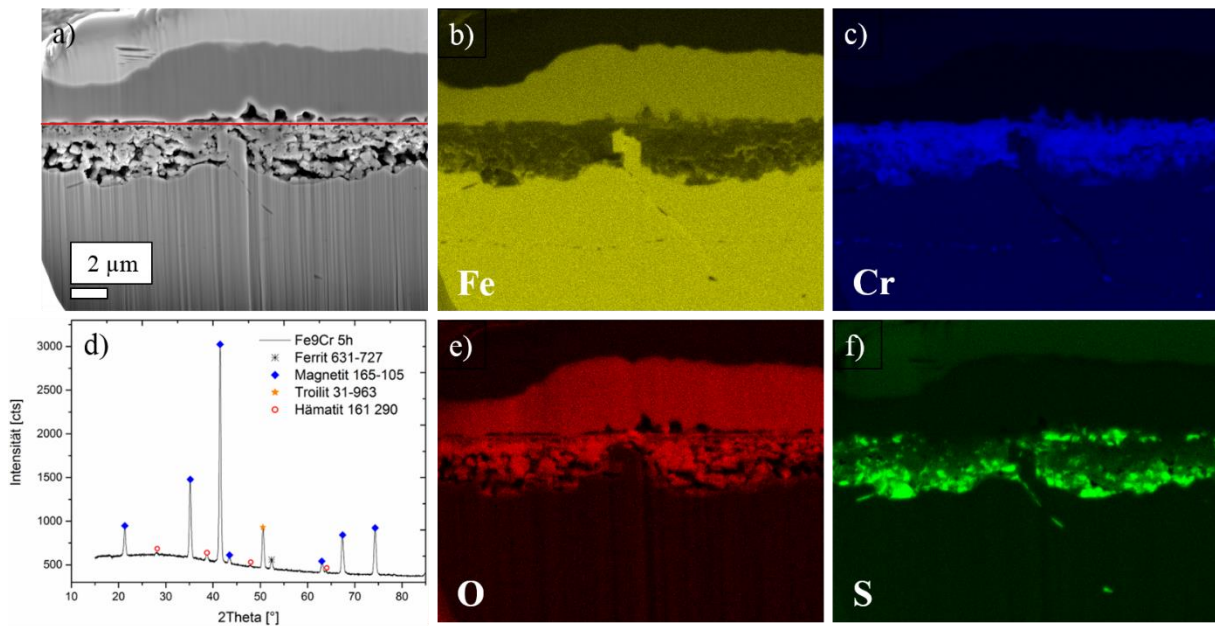


Abbildung 4-16: FIB-Schnitt mit EDX-Elementkartierung von Fe₉Cr nach 5 h Auslagerungszeit mit zugehörigem GIXRD-Diffraktogramm mit 1,5° Einfallswinkel

Die Korrosionsschichten auf Fe₉Cr nach 12 h, 100 h, 250 h und 500 h Auslagerungszeit im Querschliff sind als lichtoptische Fotos in Abbildung 4-17 dargestellt. Die roten Linien symbolisieren die ehemalige Probenoberfläche und die Grenze zwischen innerer und äußerer Korrosionszone. Die weißen Kreise markieren die Phasenbereiche, in denen ESMA-Punktanalysen genommen wurden (Tabelle 4-5).

Nach 12 h Auslagerungszeit besteht die äußere Korrosionszone aus zwei Bereichen unterschiedlichen Grauwertes, deren zugehörige ESMA-Ergebnisse auf Hämatit (heller Grauwert) an der Grenze zum Gas und Magnetit (dunkler Grauwert) darunter hindeuten. Die innere Korrosionszone ist durch die Präparation herausgebrochen. Die Korrosionsschichten nach 100 h, 250 h und 500 h besitzen einen identischen Aufbau aus einer äußeren Korrosionszone aus Hämatit und Magnetit und einer inneren Korrosionszone aus Magnetit mit Cr-Anreicherungen und Sulfid mit Cr-Anreicherungen. Auffällig sind die starken Abweichungen der Mineralformeln von der idealen Zusammensetzung für die jeweilige Phase (Tab. 4-5). Aus diesem Grund wurden zusätzlich GIXRD-Analysen betrachtet, die in Abbildung 4-18 dargestellt sind. Die GIXRD-Diffraktogramme bestätigen die drei Phasen Hämatit, Magnetit und Troilit. Keine weiteren Reflexe sind unidentifiziert. Somit ist der mittels ESMA-Punktanalysen identifizierte Magnetit stark übersättigt an Fe.

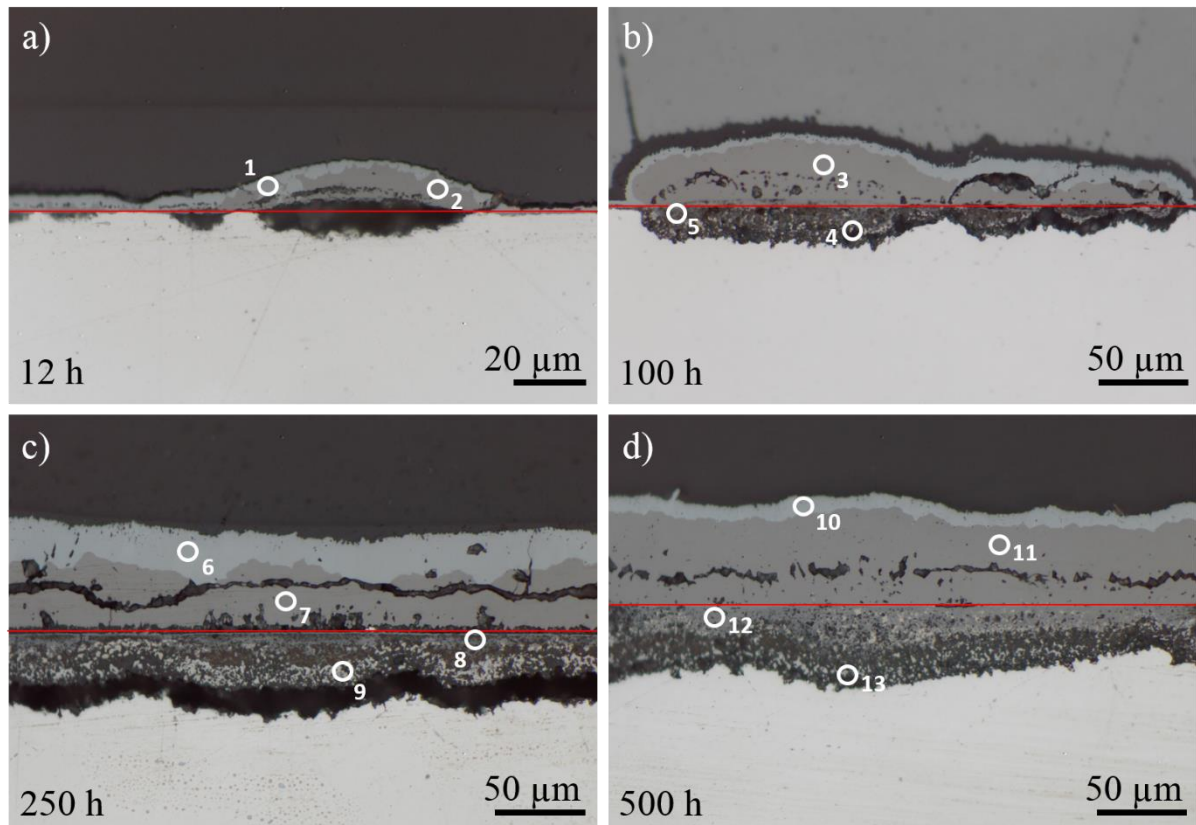


Abbildung 4-17: Korrosionsschichten auf Fe₉Cr nach 12 h, 100 h, 250 h und 500 h Auslagerungszeit

Die Dicke der Korrosionsschicht steigt mit zunehmender Auslagerungszeit an (Tabelle 4-6). Der Unterschied zwischen 250 h und 500 h ist mit ca. 5 µm jedoch gering.

Tabelle 4-5 Chemische Zusammensetzungen der Korrosionsphasen auf Fe₉Cr mit 12- 500h Auslagerungszeit

Bereich	Stoffmengenanteile in %				Mineralformel
	Fe	Cr	O	S	
1 – 12 h	39,1 ± 0,8	0,3 ± 0,1	60,6 ± 0,8	0	(Fe, Cr) _{1,95} O ₃
2 – 12 h	42,8 ± 1	0,3 ± 0,1	56,9 ± 1	0	(Fe, Cr) _{3,03} O ₄
3 – 100 h	44,7 ± 0,5	0,3 ± 0,1	55 ± 0,3	0	(Fe, Cr) _{3,27} O ₄
4 – 100 h	19,9 ± 1,2	25,6 ± 1,4	4,7 ± 5,3	49,8 ± 5,5	(Fe, Cr) _{0,84} S**
5 – 100 h	28,1 ± 3,8	18,9 ± 3,7	52,7 ± 0,7	0,3 ± 0,1	Fe _{2,1} Cr _{1,4} O ₄ *
6 – 250 h	42,4 ± 0,3	0	57,6 ± 0,3	0	Fe _{2,2} O ₃
7 – 250 h	45 ± 1,2	0,1 ± 0,1	54,9 ± 1,2	0	Fe _{3,28} O ₄
8 – 250 h	20,9 ± 1,8	24,3 ± 0,3	49,7 ± 1,7	5,1 ± 0,1	Fe _{1,27} Cr _{1,96} O ₄ *
9 – 250 h	16,4 ± 7	27,8 ± 5,3	5,2 ± 5,1	50,6 ± 5,5	(Fe, Cr) _{0,79} S**
10 – 500 h	40,9 ± 0,4	0	59,1 ± 0,4	0	Fe _{2,08} O ₃
11 – 500 h	44,7 ± 0,2	0	55,3 ± 0,3	0	Fe _{3,23} O ₄
12 – 500 h	33,3 ± 4,9	12 ± 3,7	45,2 ± 9,7	9,5 ± 8,6	Fe _{2,1} Cr _{1,06} O ₄ *
13 – 500 h	23,9 ± 12,9	21,5 ± 10,9	2,8 ± 2,4	51,9 ± 4,3	(Fe, Cr) _{0,83} S**

* Unter Annahme der Mischanalyse durch FeS

** Unter Annahme der Mischanalyse durch Fe_{3,2(7)}O₄

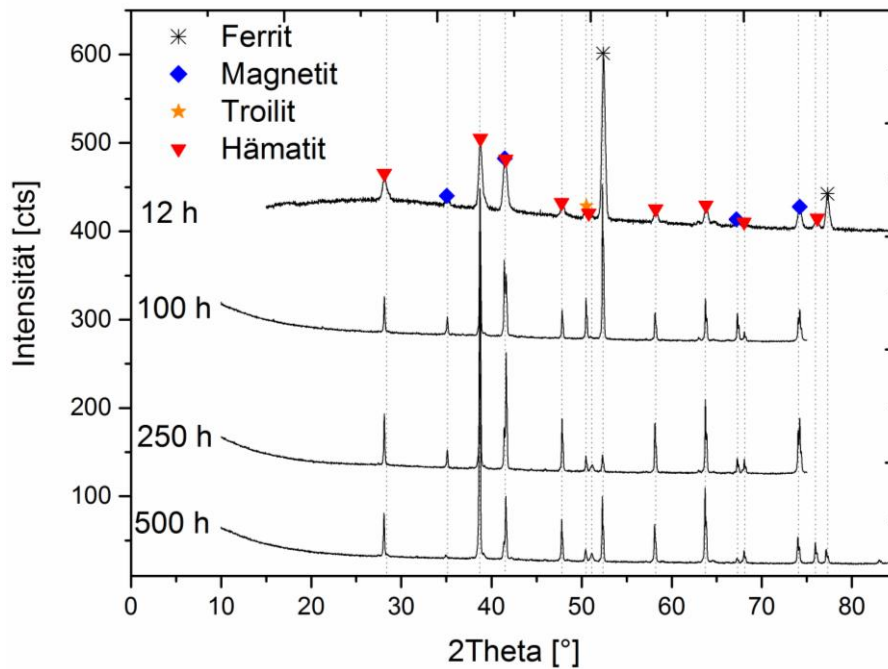


Abbildung 4-18: GIXRD-Diffraktogramme der Korrosionsschichten auf Fe9Cr mit Auslagerungszeiten von 12 h- 500 h

Tabelle 4-6 Schichtdicken der Fe9Cr-Proben

Probe	Hämatit in μm	Magnetit in μm	Innere Korrosionszone in μm	Totale Schichtdicke in μm
Fe9Cr – 5 h	-	$3,5 \pm 1$	$2,5 \pm 1$	6 ± 1
Fe9Cr – 12 h	$2,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,5$	9 ± 1
Fe9Cr – 100 h	$4,2 \pm 1,1$	$24,7 \pm 4,6$	$16,8 \pm 1,1$	46 ± 5
Fe9Cr – 250 h	$23 \pm 2,4$	44 ± 4	$32,9 \pm 2,6$	100 ± 7
Fe9Cr – 500 h	$11,8 \pm 2$	$53,1 \pm 1,6$	$40,3 \pm 2,4$	105 ± 4

4.2.4 Fe13Cr

Zur Betrachtung der Korrosionsschicht auf Fe13Cr nach kurzen Auslagerungszeiten wird im Folgenden auf die 6h-Probe eingegangen. Die interne Korrosion auf Fe13Cr nach 3 h, 6 h und 12 h Auslagerungszeit im Infrarotlichtofen wird näher in Kapitel 5 betrachtet. Abbildung 4-19 zeigt ein GIXRD-Diffraktogramm der Korrosionsschicht nach 6 h mit den Phasen Hämatit, Magnetit und Troilit. Zur Bestimmung der lokalen Phasenverteilung wurde eine REM-EDX-Elementkartierung (Abbildung 4-20a-e) der Korrosionsschicht nach 6 h Auslagerungszeit und eine lichtoptische Aufnahme (Abb. 4-20f) angefertigt. Die äußere Korrosionszone besteht aus Fe-Oxiden, der Sauerstoffverteilung nach aus einer dünnen Schicht Hämatit an der Grenzfläche zum Gas und Magnetit mit geringerem Sauerstoffgehalt darunter. Die innere Korrosionszone weist eine sehr poröse und feinkörnige Struktur auf. Der obere Teil der inneren Zone besteht aus Fe-Cr-Oxid (Magnetitstruktur), der untere Teil der inneren Zone zeigt Fe-Cr-Sulfid, wobei es sich um eine Troilitstruktur handelt. Sowohl die innere als auch die äußere Korrosionszone ist nicht durchgehend. Am rechten Rand der Elementkartierung zeigen sich die in Kapitel 5 näher betrachteten Cr-S-Ausscheidungen in den Korngrenzen des Grundmetalls.

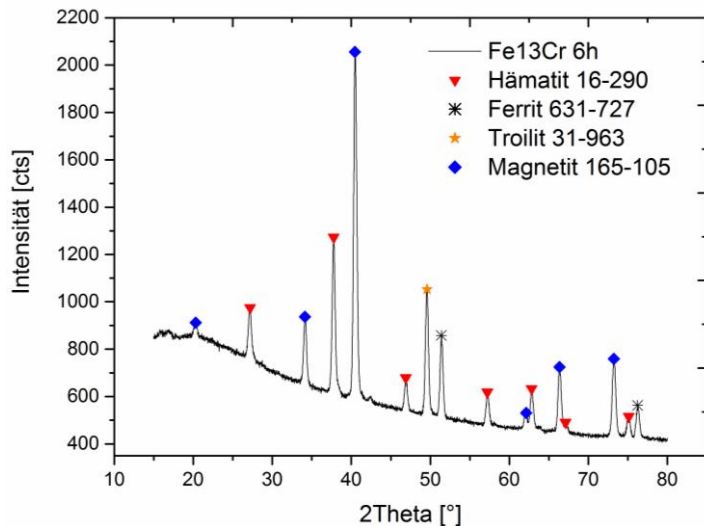


Abbildung 4-19: GIXRD-Diffraktogramm der Korrosionsschicht auf Fe13Cr nach 6 h Auslagerungszeit

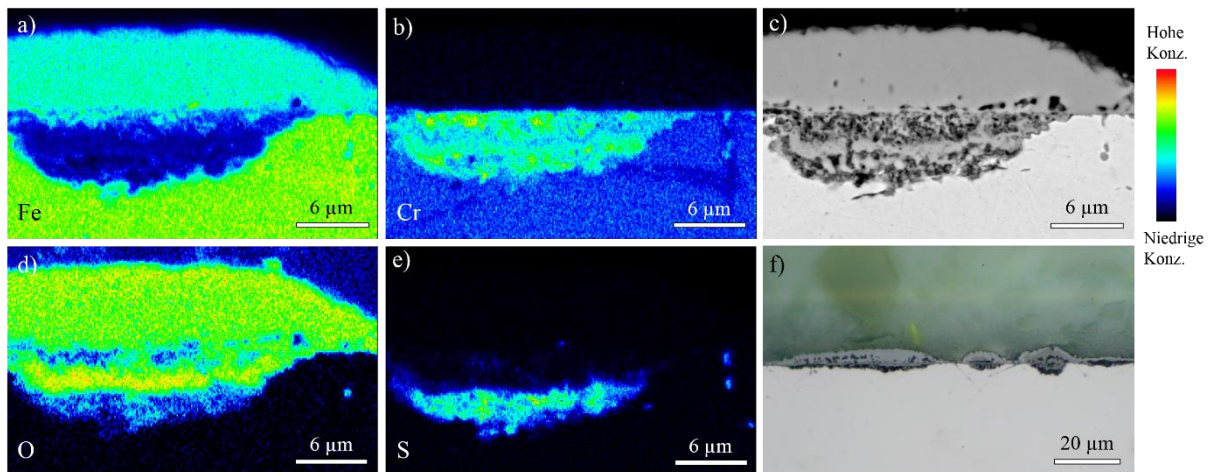


Abbildung 4-20: Fe13Cr nach 6 h Auslagerungszeit

Auf Fe13Cr gebildete Korrosionsschichten nach 12 h Auslagerungszeit zeigen eine sehr dünne 1-2 µm starke kontinuierliche Oxidschicht. In unregelmäßigen Abständen werden dickere Oxidinseln mit einer mittleren Dicke von ca. 7 µm gebildet (Tabelle 4-8). Abbildung 4-21a-e zeigt Fe, Cr, O und S EDX-Elementkartierungen einer Oxidinsel. Die Konzentration von Eisen ist in der äußeren Korrosionszone höher als in der inneren Zone, während Chrom nur in der inneren Korrosionszone vorhanden ist. Der Sauerstoff ist gleichmäßig über die Oxidinsel verteilt. Die äußere Korrosionszone besteht aus Hämatit (vgl. Tabelle 4-7) und die innere aus feinkörnigem Fe-Cr-Oxid. An der Metallgrenzfläche wird eine höhere Schwefelkonzentration beobachtet (Abb. 4-21e). Die Anreicherungen des jeweiligen Elements oberhalb der Oxidinsel sind Artefakte durch einen Spalt, der sich bei der Präparation zwischen Epoxid und Oxid gebildet hat.

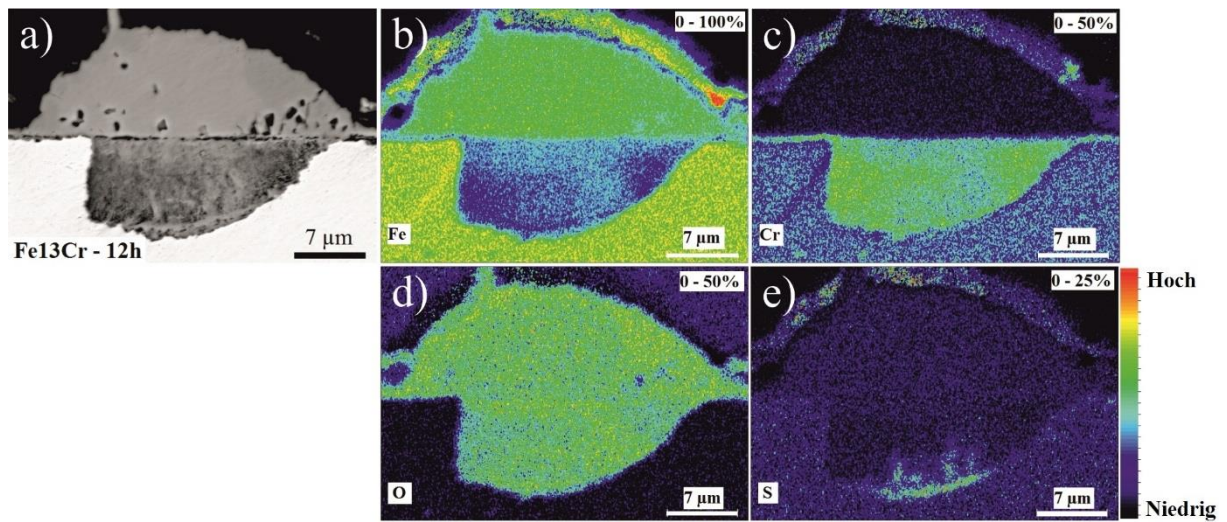


Abbildung 4-21: REM-EDX Elementkarten einer Oxidinsel auf Fe13Cr nach 12 h Auslagerungszeit, modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Nach 100 h Auslagerungszeit (Abb. 4-22a) sind Hämatit an der Gasgrenzfläche und Magnetit darunter durch die unterschiedlichen Grauwerte deutlich erkennbar. Die Magnetitschicht ist diskontinuierlich, während der Hämatit eine kontinuierliche Schicht mit ca. 11 µm Dicke (Tabelle 4-8) zeigt.

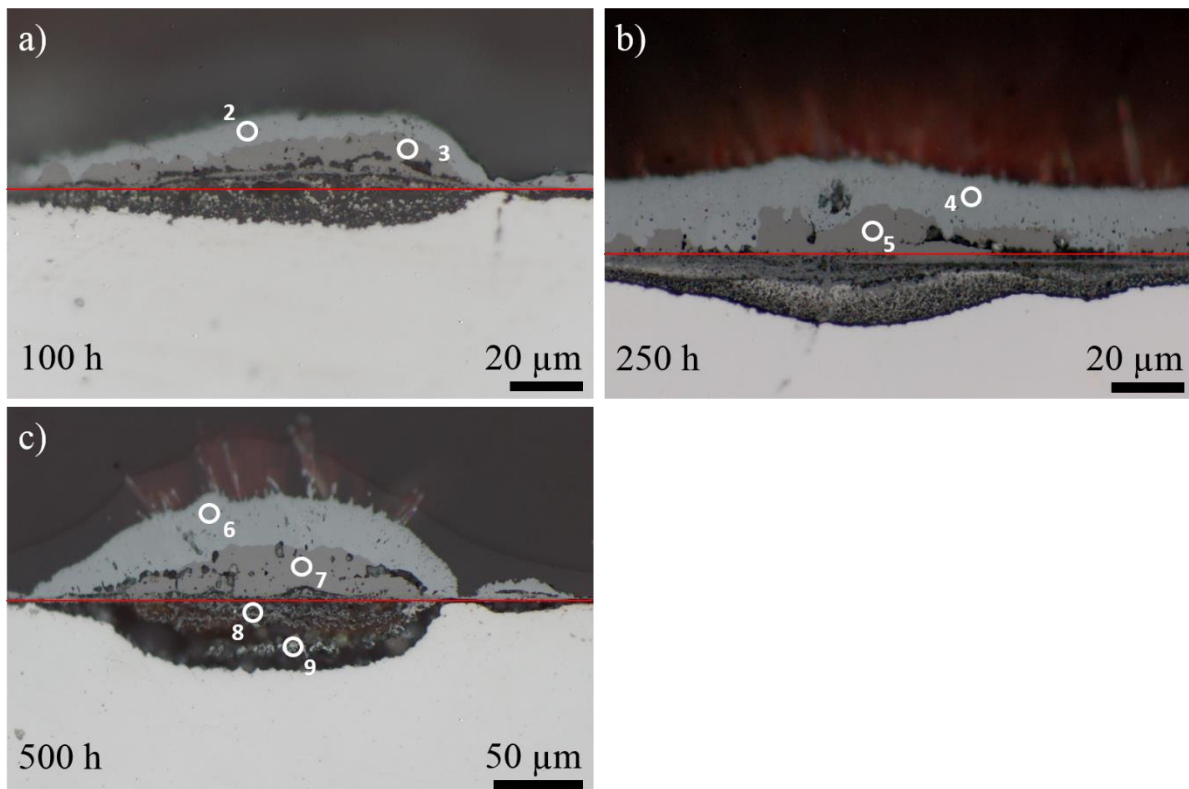


Abbildung 4-22: Lichtoptische Fotos der Korrosionsschichten im Querschliff auf Fe13Cr nach a) 100 h, b) 250 h und c) 500 h mit ehemaliger Probenoberfläche (rote Linie) und Bereichen der ESMA-Punktanalysen in Tabelle 4-7

Abbildungen 4-23b-f zeigen Fe, Cr, O und S EDX-Elementkartierungen derselben Probe. Ähnlich wie bei der 12 h-Probe ist die Eisenkonzentration in der äußeren Korrosionszone höher

als in der inneren, während Cr seine höchste Konzentration im oberen Teil der inneren Zone hat. Die Sauerstoffkonzentration ist in der äußeren Korrosionszone höher als in der inneren. Schwefel ist in der inneren Korrosionszone heterogen verteilt. Die Oxide Hämatit und Magnetit werden durch die ESMA-Punktanalysen (Tabelle 4-7 und Abb. 4-22a) lokal identifiziert. Die innere Korrosionszone besteht aus einer Fe-Cr-Oxidschicht an der ursprünglichen Probenoberfläche. Unterhalb der Fe-Cr-Oxidschicht entstanden Hohlräume, in denen sich Fe-Cr-Sulfidkristalle gebildet haben. Dieses Fe-Cr-Sulfid ist hauptsächlich Cr-Sulfid mit niedriger Fe-Konzentration.

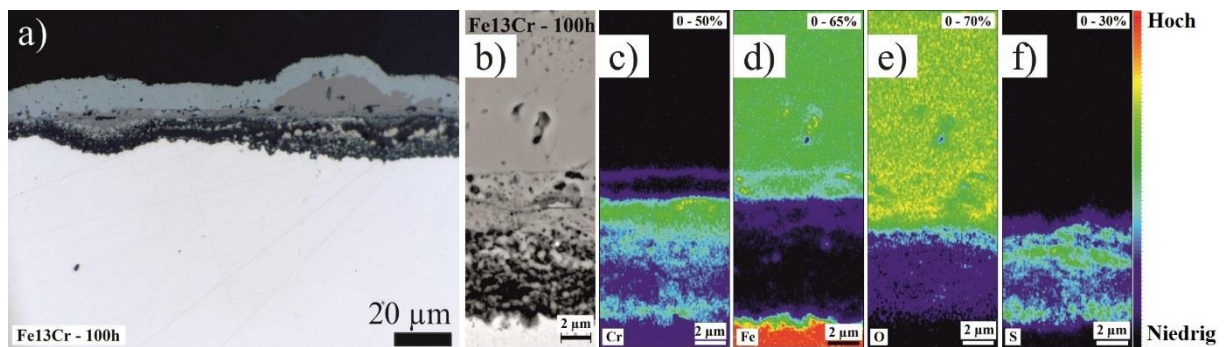


Abbildung 4-23: Lichtoptisches Foto der Korrosionsschicht auf Fe13Cr nach 100 h Auslagerungszeit (a) und eine EDX-Elementkartierung (b-f), modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Zur Bestätigung, dass die Porosität der inneren Korrosionszone bereits während der Auslagerung entsteht, wurde ein FIB-Schnitt in der Korrosionsschicht der 100-h-Probe durchgeführt (Abb. 4-24a).

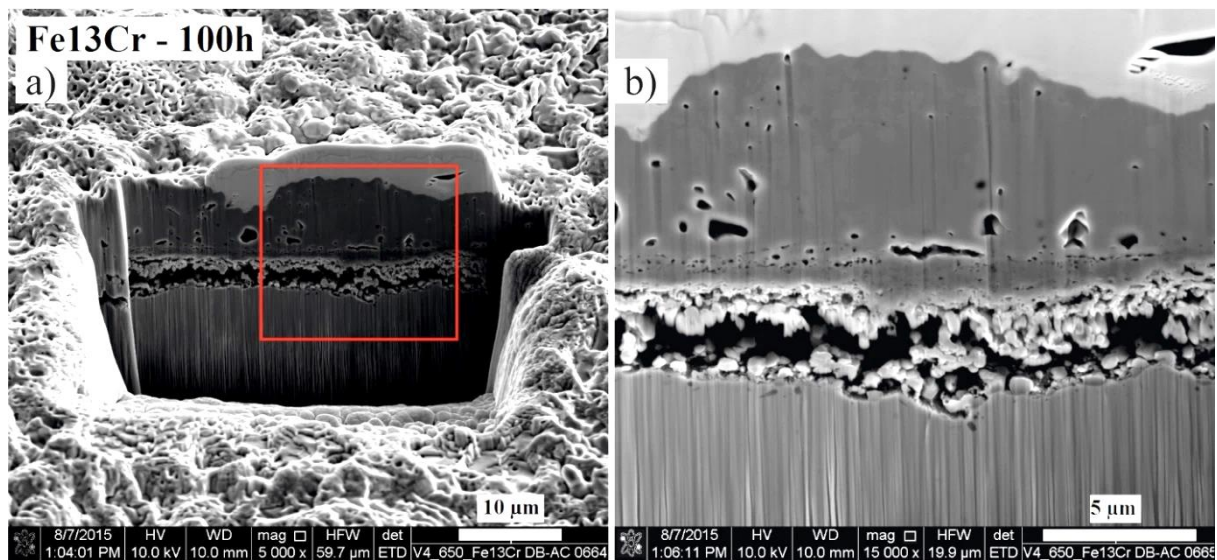


Abbildung 4-24: FIB-SE-Bilder in der Korrosionsschicht auf Fe13Cr nach 100 h Auslagerungszeit: b) höhere Auflösung des rot markierten Bereiches in a), entnommen aus Nützmann et al.⁵⁰

Abb. 4-24b zeigt den gleichen Schnitt in höherer Auflösung. Auf der Oberseite befindet sich eine hellgraue Platinschicht für einen geraden Schnitt der Kante. Der FIB-Schnitt bestätigt die Porosität in der inneren Korrosionszone und schließt präparative Effekte des mechanischen Schleifens aus, die möglicherweise Poren in der inneren Korrosionszone bilden oder erweitern.

Für die 250-h-Probe (Abb. 4-22b) ist die Korrosionsschicht kompakter. Hämatit (Bereich 4, Tab. 4-7) an der Grenze zum Gas hat eine mittlere Dicke von 12 μm , der Magnetit darunter (Bereich 5, Tab. 4-7) ist etwa 7 μm dick (Tabelle 4-8). Zur genaueren Betrachtung der inneren Korrosionszone wurde eine ESMA-WDX-Elementkartierung angefertigt, die in Abbildung 4-25 dargestellt ist. An der ursprünglichen Probenoberfläche besteht die innere Korrosionszone aus Fe-Cr-Oxid und darunterliegenden Sulfiden. In der inneren Korrosionszone existieren Hohlräume und körnige Fe-Cr-Sulfidkristalle nebeneinander. Eisen und Sauerstoff zeigen eine höhere Konzentration in der äußeren als in der inneren Korrosionszone. Chrom ist nur in der inneren Zone vorhanden, während Schwefel nur in der Nähe der Metallgrenzfläche auftritt.

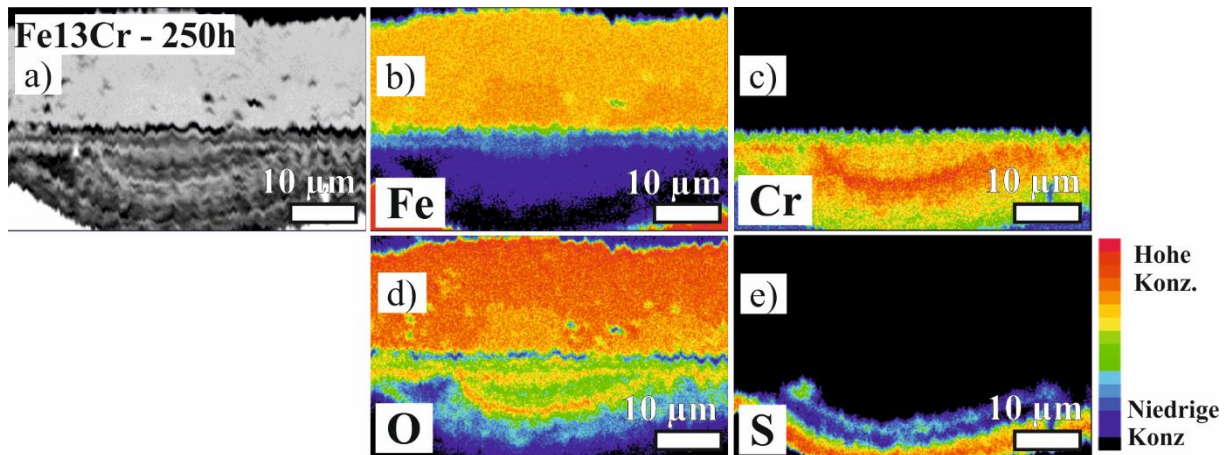


Abbildung 4-25: ESMA-WDX-Elementkartierung der Korrosionsschicht auf Fe13Cr nach 250 h Auslagerungszeit, modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Nach 500 h Auslagerungszeit ist die Korrosionsschicht dicker und zeigt stark ausgeprägte Oxidinseln. Ein lichtoptisches Foto der Schicht im Querschliff und die zugehörigen Bereiche der ESMA-Punktanalysen (Tabelle 4-7) ist in Abbildung 4-22c dargestellt. An der Grenze zum Gas befindet sich eine mächtige Hämatitschicht (Tabelle 4-8). Der darunterliegende Magnetit ist nicht durchgehend. Die innere Korrosionszone ist stark porös und teilweise herausgebrochen. Unterhalb der ehemaligen Probenoberfläche liegt Fe-Cr-Oxid gefolgt von Fe-Cr-Sulfid, beide mit deutlich höherem Cr- als Fe-Anteil. Die durchschnittliche Schichtdicke der Oxidinseln beträgt ca. 44 μm .

Tabelle 4-7 Chemische Zusammensetzungen der Korrosionsphasen auf Fe13Cr mit 12 - 500h**Auslagerungszeit**

Bereich	Stoffmengenanteile in %				Mineralformel
	Fe	Cr	O	S	
1 – 12 h	37,3 ± 1,8	1,5 ± 0,5	60,9 ± 1,3	0,3 ± 0,2	(Fe, Cr) _{1,89} O ₃ *
2 – 100 h	38,8 ± 0,9	0,3 ± 0,1	60,8 ± 0,9	0	(Fe, Cr) _{1,93} O ₃
3 – 100 h	41,8 ± 1,3	0,6 ± 0,1	57,7 ± 1,4	0	(Fe, Cr) _{2,94} O ₄
4 – 250 h	38 ± 0,4	0,3 ± 0,1	61,7 ± 0,4	0	(Fe, Cr) _{1,89} O ₃
5 – 250 h	41,2 ± 0,3	0,7 ± 0,1	58,1 ± 0,4	0	(Fe, Cr) _{2,88} O ₄
6 – 500 h	37,9 ± 0,3	0,1 ± 0,1	62 ± 0,3	0	(Fe, Cr) _{1,84} O ₃
7 – 500 h	41,7 ± 0,4	0,4 ± 0,2	57,9 ± 0,4	0	(Fe,Cr) _{2,91} O ₄
8 – 500 h	18,1 ± 4,2	23,5 ± 2,8	57,9 ± 1,8	0,4 ± 0,1	Fe _{1,2} Cr _{1,6} O ₄ *
9 – 500 h	13,7 ± 0,6	30,7 ± 0,4	6,1 ± 0,4	49,5 ± 0,6	(Fe, Cr) _{0,81} S**

* Unter Annahme der Mischanalyse durch FeS

** Unter Annahme der Mischanalyse durch Fe_{2,85}O₄**Tabelle 4-8 Maximale Schichtdicke der Fe13Cr-Proben**

Sample	Hämatit in µm	Magnetit in µm	Fe-Cr-Oxide inkl. Sulfide in µm	Totale Schichtdicke in µm
Fe13Cr – 6 h		2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	4,3 ± 0,2
Fe13Cr – 12 h	3 ± 2	-	3 ± 2	7 ± 4
Fe13Cr – 100 h	11 ± 3	4 ± 1	11 ± 2	26 ± 3
Fe13Cr – 250 h	12 ± 2	7 ± 2	12 ± 2	30 ± 4
Fe13Cr – 500 h	15 ± 4	12 ± 4	17 ± 5	44 ± 11

4.3 Analyse der Phasenanteile

Nach der Phasenbestimmung wurden die lichtoptischen Querschliffbilder mit der Schichtdickensoftware Layers⁴⁹ analysiert, um die Anteile unterschiedlicher Schichten bzw. Phasen der Korrosionsprodukte zu quantifizieren. Für die Probe Fe13Cr-12 h wurden drei SEM BSE-Bilder und für jede weitere Probe drei lichtoptische Bilder analysiert. Fasern an der Oberfläche der Fe₂O₃-Phase wurden für Dickenmessungen vernachlässigt. Aus dem zufälligen Fehler von Schichtdicke und Phasenanteil sowie dem systematischen Fehler des verwendeten Mikroskops wurde ein Gesamtfehler berechnet. Die Quantifizierung der Korrosionsprodukte erfolgte für Proben, die 12 h und länger ausgelagert wurden.

Bei reinem Fe nimmt der relative Sulfidanteil mit zunehmender Auslagerungszeit ab, während der relative Magnetitanteil zunimmt (Abb. 4-26a). Hämatit ist erst nach 100 h vorhanden und zeigt relativ betrachtet einen leichten Rückgang von 100 h auf 250 h Auslagerungszeit. Da die absolute Hämatit-Schichtdicke von 100 h auf 250 h aber steigt (Tab. 4-1), heißt dies, dass Magnetit und Sulfid verhältnismäßig schneller wachsen.

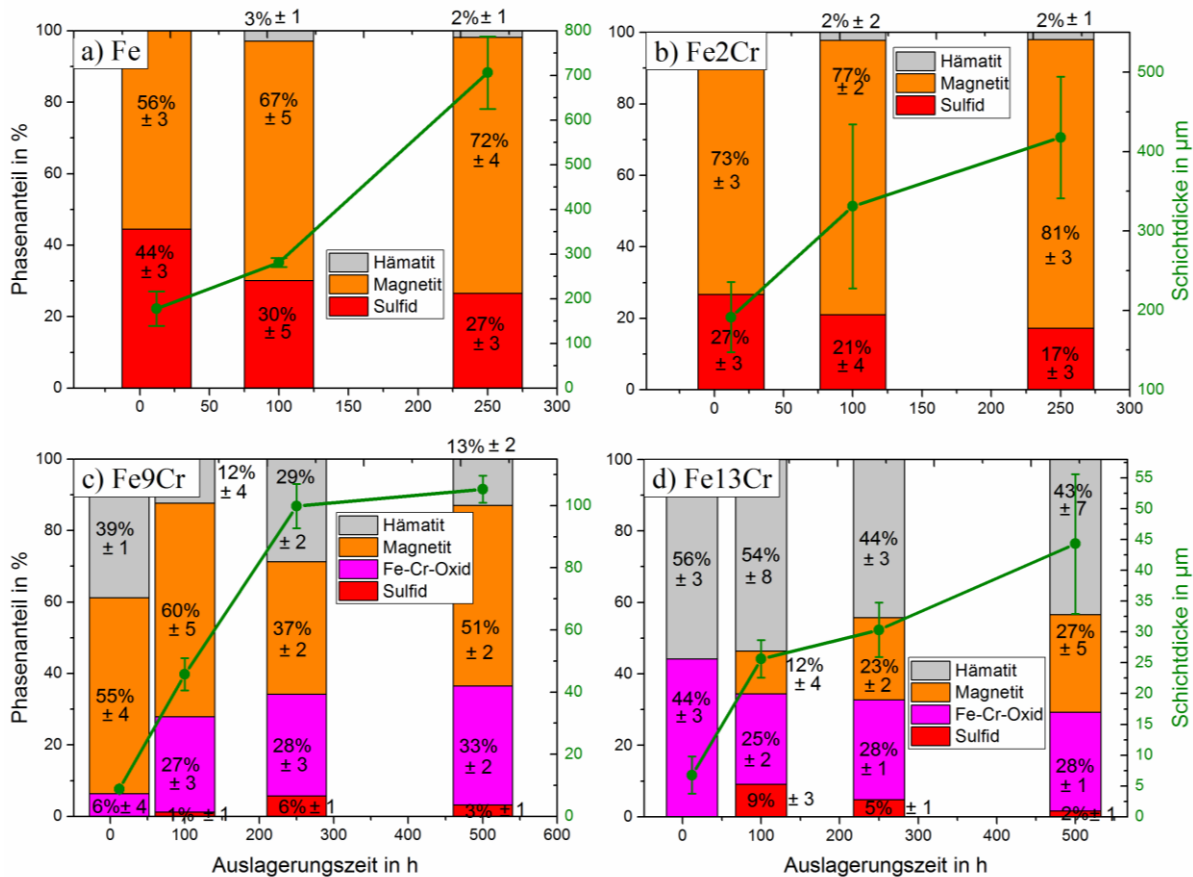


Abbildung 4-26: Phasenanteile (linke y-Achse) und Schichtdicke (rechte y-Achse) der gesamten Korrosionsschicht von Fe (a), Fe₂Cr (b), Fe₉Cr (c) und Fe₁₃Cr (d) über die Auslagerungszeit 12 h, 100 h, 250 h und ggf. 500 h, erweitert und modifiziert nach Nützmann et al.⁵⁰

Die Fe₂Cr-Legierung verhält sich ähnlich wie das reine Fe. Der relative Sulfidanteil ist insgesamt geringer als bei reinem Fe, nimmt jedoch auch mit steigender Auslagerungszeit ab. Parallel steigt der relative Magnetitanteil. Hämatit ist ebenso erst ab 100 h vorhanden und wächst relativ gesehen langsamer (Tab. 4-4) als Magnetit und Sulfid.

Fe9Cr zeigt im Vergleich zu Fe und Fe2Cr nach 12 h Auslagerungszeit kein Sulfid, dafür aber einen hohen relativen Anteil Hämatit und Magnetit in der äußeren Korrosionszone. Der relative Anteil an Fe-Cr-Oxid in der inneren Korrosionszone steigt mit zunehmender Auslagerungszeit. Die relativen Anteile von Hämatit und Magnetit hingegen unterliegen Schwankungen, nehmen im Trend aber mit steigender Auslagerungszeit ab. Sulfid ist auf Fe9Cr erst nach 100 h Auslagerungszeit im lichtoptischen Querschliffbild sichtbar. Die Werte des relativen Sulfidanteils sind unsicher, da die Sulfidkristalle in der inneren Korrosionszone von Porosität umgeben sind und so während der Präparation teilweise herausbrechen können. Weiterhin sind Sulfid und Fe-Cr-Oxid häufig feinkörnig miteinander verwachsen, sodass die Trennung in lichtoptischen Fotos schwierig ist.

Fe13Cr zeigt nach 12 h Auslagerungszeit nur Hämatit und Fe-Cr-Oxid, obwohl bereits Schwefelanreicherungen in der inneren Korrosionszone auftreten (vgl. Abb. 4-21). Magnetit in der äußeren Korrosionszone und Sulfid werden nach dem Hämatit gebildet und treten erst nach 100 h sichtbar auf. Wie auch auf Fe9Cr ist der Sulfidanteil auf Fe13Cr stark fehlerbehaftet. Der relative Magnetitanteil nimmt mit steigender Auslagerungszeit zu, während der relative Hämatitanteil abnimmt. Sobald Sulfide vorhanden sind, sinkt der relative Fe-Cr-Oxid-Anteil und bleibt für 100 h und 250 h etwa konstant.

Da der Sulfidanteil in den lichtoptischen Bildern durch feinkörnige Verwachsungen schwer zu bestimmen ist, wird auf ESMA-Elementkartierungen zurück gegriffen. Hierzu wurde die S-Kartierung in einen Linienscan durch Mittelung über die Zeilen umgerechnet. Abbildung 4-27 zeigt die absoluten Massenanteile von S (wt%) aufgetragen über die normierten Schichtdicken für alle vier Modelllegierungen.

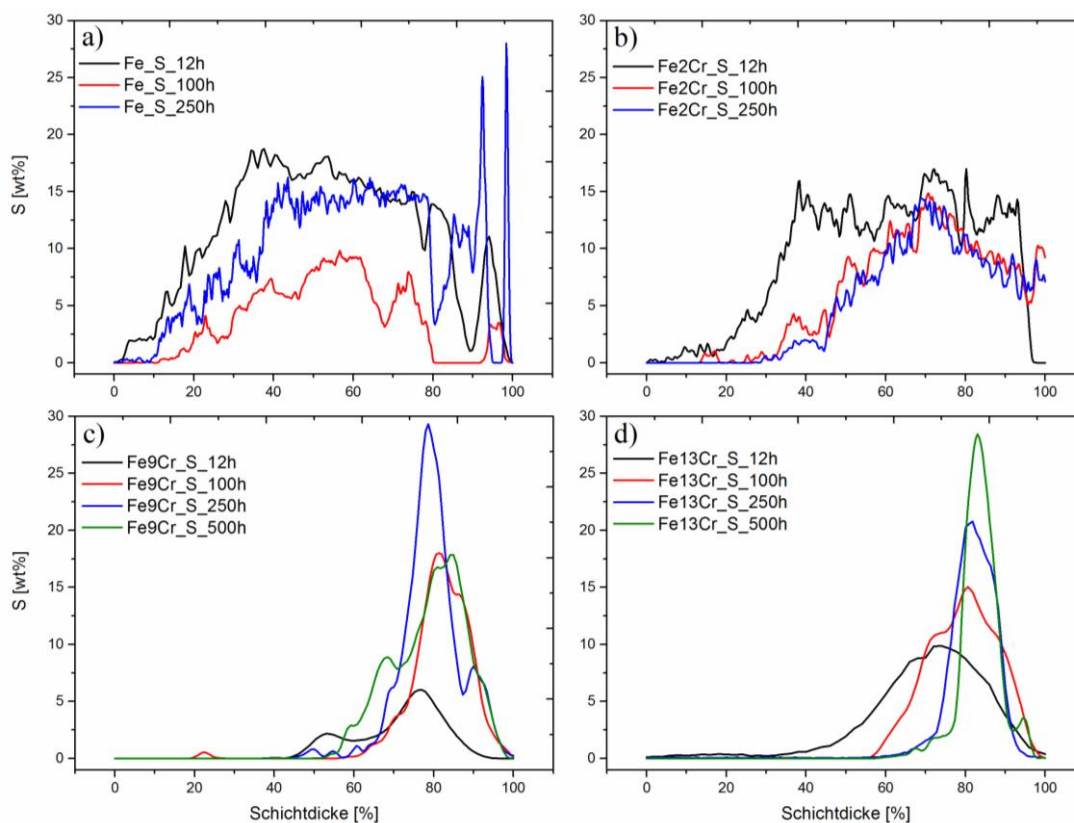


Abbildung 4-27: Schwefelverteilung über normierte Schichtdicken für alle Proben ab 12 h Auslagerungszeit

Für die niedrig legierten Stähle Fe und Fe₂Cr bestätigt die Messung des absoluten Schwefelgehalts, dass der Schwefelgehalt nach 12 h Auslagerungszeit am höchsten ist und mit zunehmender Auslagerungszeit abnimmt. Weiterhin ist Schwefel über die gesamte Dicke der Korrosionsschicht verteilt.

Für die hochlegierten Stähle Fe₉Cr (Abb. 4-27c) und Fe₁₃Cr (Abb. 4-27d) steigt der absolute Schwefelgehalt mit zunehmender Auslagerungszeit. Auf Fe₉Cr zeigt die Korrosionsschicht nach 250 h Auslagerungszeit den höchsten Schwefelgehalt. Der Schwefelgehalt nach 500 h ist ähnlich dem der 100-h-Probe. Auf Fe₁₃Cr steigt der Schwefelgehalt in der Korrosionsschicht auf einen Massenanteil von knapp 30 % an.

4.4 Analyse der Schichtdicken und Massebilanz

Das Wachstum der Korrosionsschichten kann nach der Gleichung⁵⁴

$$\log\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = \frac{1}{n} \log t + \log k \frac{1}{n} \quad (4-1)$$

(($\Delta m/A$) – Massegewinn pro Flächeneinheit, t – Zeit, k – Ratenkonstante der Oxidation, n – Parameter abhängig vom Korrosionsmechanismus) beschrieben werden. Wegen des Verlustes der Korrosionsschichten durch Abplatzen während des Abkühlens wird in dieser Arbeit die Schichtdicke d statt des Massegewinns $\Delta m/A$ verwendet:

$$\log(d) = \frac{1}{n} \log t + \log k_p \frac{1}{n} \quad (4-2)$$

Mit Hilfe einer linearen Anpassung der Schichtdicken in der doppellogarithmischen Auftragung (Abbildung 4-28) können Werte für den Parameter n und die Ratenkonstante k_p ermittelt werden. Zusätzlich zu den in diesem Kapitel bereits vorgestellten Proben wurden die Schichtdicken weiterer Proben herangezogen, um die linearen Anpassungen zu verbessern. Eine Auflistung dieser zusätzlich hinzugefügten Proben mit den ermittelten Schichtdicken befindet sich in Anhang I.

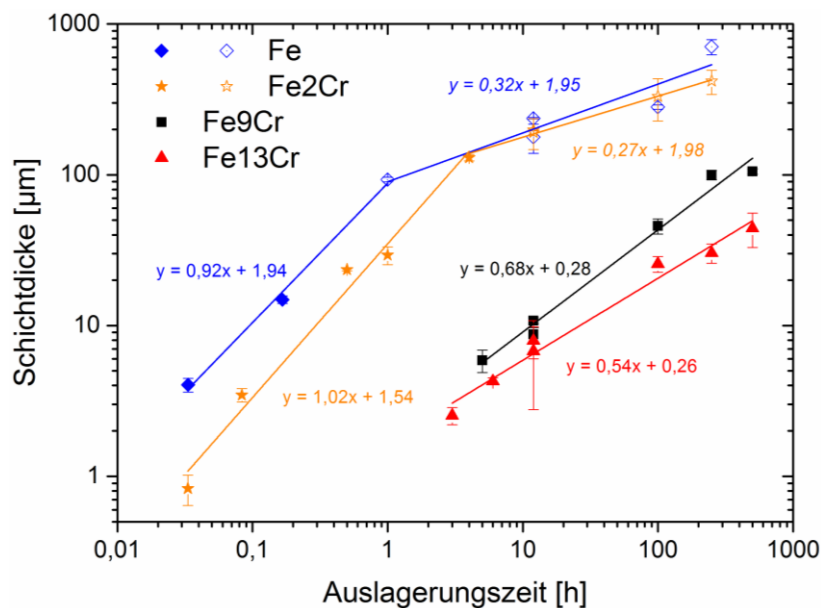


Abbildung 4-28: Doppellogarithmische Auftragung der Schichtdicke über die Auslagerungszeit

Der Parameter n ergibt sich aus der Steigung $1/n$ der Geraden und der Ratenkonstante k_p aus dem Achsenabschnitt $\log k_p^{1/n}$. Tabelle 4-9 zeigt die errechneten Werte für alle vier Modelllegierungen. Auf eine Umrechnung der schichtbezogenen k_p -Werte in massebezogene k_p -Werte wird verzichtet, da die Dichte der fragilen Korrosionsschicht nicht zu bestimmen war. Da jedoch die Schichten auf allen Modelllegierungen eine starke Porosität aufweisen, sind die relativen Beziehungen untereinander auswertbar.

Tabelle 4-9: Berechnung von n und k_p

Material	Steigung	Achsenabschnitt	<i>n</i>	<i>k_p</i> in μm ⁿ /h
Fe	0,92	1,94	1,09	128,44
	0,32	1,95	3,13	1,24*10 ⁶
Fe2Cr	1,02	1,54	0,98	32,34
	0,27	1,98	3,70	2,15*10 ⁷
Fe9Cr	0,68	0,28	1,47	2,58
Fe13Cr	0,54	0,26	1,85	3,03

Werte des Parameters *n* um 2 zeigen ein parabolisches Schichtwachstum an, d.h. die Volumendiffusion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Korrosion verlangsamt sich selbst mit der Zeit, da der Diffusionsweg immer länger wird. Dies trifft am ehesten auf Fe13Cr mit *n* = 1,85 zu. Eine Veränderung der Steigung in der doppellogarithmischen Auftragung in Abbildung 4-28 ist ein Indiz für ein sich ändernden Mechanismus in der Korrosion⁵⁴. Reines Fe und Fe2Cr lassen sich in eine erste initiale Wachstumsphase mit *n* ≈ 1 und eine zweite Wachstumsphase mit *n* = 3,13 (Fe) und *n* = 3,7 (Fe2Cr) einteilen. Fe9Cr weist einen *n*-Wert deutlich unter 2 um *n* = 1,47 auf. Werte des Parameters *n* um 1 deuten auf lineares Schichtwachstum und eine hohe Korrosionsrate, die im Anfangsstadium der Korrosion oder durch Aufreißen der Korrosionsschicht zu Stande kommen kann. Das Reaktionsgas hat somit direkten Kontakt zu frischem Metall. Für Fe und Fe2Cr zeigt sich demnach das Anfangsstadium der Deckschichtbildung. Im Falle des Fe9Cr scheint die Korrosionsschicht aber früh aufgeplatzt zu sein, was die Korrosion beschleunigt hat. Ein Aufplatzen der Korrosionsschicht deutet darauf hin, dass die gebildete Deckschicht nicht dicht ist. Die sich für Fe und Fe2Cr in der zweiten Wachstumsphase einstellenden Werte von *n* um 3 deuten auf ein stark verlangsamtes Wachstum der Korrosionsschicht. Ursache dieses verlangsamten Wachstums können die sich ausbildenden Poren sein, die den Massetransport insbesondere von Fe und Cr hemmen. Auf eine schnelle Anfangsphase folgt demnach eine verlangsamte zweite Phase in der Korrosionskinetik.

Das Verhältnis Korrosionsprodukte zu Ausgangsmetall wurde im Rahmen dieser Arbeit aus lichtoptischen Aufnahmen bestimmt: Dazu wurde die mittels der Schichtdickensoftware *Layers*⁴⁹ ermittelte mittlere Dicke der Materialverlustzone *d_{IKZ}* genutzt, um die umgewandelte Stoffmenge *n_{Fe}* an Fe zu bestimmen über die Formel:

$$n_{Fe} = \frac{d_{IKZ} * L_{Probe} * B_{Probe}}{M_{Fe} * \rho_{Fe}} \quad (4-3)$$

(*L* – Länge, *B* – Breite der Probe; *M* – molare Masse, *ρ* – Dichte).

Die zu Korrosionsprodukten umgewandelte Stoffmenge an Fe *n_{Fe}* wird nach Abschätzung der Flächenanteile je Phase mittels Schichtdickensoftware⁴⁹ (nach Abzug der Porosität, vgl. Abb. 4-26) an die Korrosionsprodukte verteilt. Für die Hämatitbildung nach der Formel



beispielsweise werden 4 mol Fe zu 2 mol Hämatit oxidiert. Aus der Stoffmenge je Korrosionsprodukt lässt sich anschließend aus o.g. Formel die Schichtdicke zurückrechnen.

Eine ausführliche Berechnung am Beispiel des Fe13Cr, ausgelagert für 250 h befindet sich in Anhang J. Tabelle 4-10 zeigt die errechneten Schichtdicken aus dem Verlust an Grundmaterial im Vergleich zu den realen Schichtdicken sowie den aus lichtoptischen Fotos abgeschätzten Füllgrad (1-Porosität).

Voraussetzung für die Berechnung der umgewandelten Stoffmenge Grundmaterial ist die Bestimmung der ehemaligen Probenoberfläche, d.h. die Grenze zwischen innerer und äußerer Korrosionszone. Dies trifft nur auf die Cr-haltigen Legierungen zu. Für reines Fe ist zwar die ehemalige Probenoberfläche erkennbar, jedoch sind die Schichten so weit abgehoben, dass die Materialverlustzone nicht abschätzbar ist. Die Abweichungen der realen zu den errechneten Schichtdicken schwanken stark zwischen 1 % bis 24 %. In den meisten Fällen ist die reale Schichtdicke größer als die errechnete. Auch innerhalb eines Materials schwanken die Abweichungen stark. Da sich kein Trend zu systematisch geringeren realen als errechneten Schichten abzeichnet, ist davon auszugehen, dass kein Material während des Korrosionsprozesses abdampft und die Schwanken auf die manuelle Abschätzung der Porosität bzw. des Füllgrades zurückzuführen sind.

Aus den mittels Schichtdickensoftware ermittelten Flächenanteilen je Phase lassen sich weiterhin die Stoffmengen an Sauerstoff und Schwefel abschätzen, die in der Korrosionsschicht gebunden wurden. Dazu werden erst die Stoffmengen der beteiligten Phasen ermittelt und anschließend die in den Phasen gebundenen Stoffmengen O und S.

Tabelle 4-10: Vergleich aus errechneten und realen Schichtdicken sowie Stoffmenge an gebundenem Gas

Probe	Errechnete Schichtdicke	Reale Schichtdicke	Abweichung in %	mol O ₂	mol S	Verhältnis	Abgeschätzter Füllgrad* (1-Porosität)
Fe13Cr 6 h	3,94	4,27	8,38	-	-		Fe ₂ O ₃ 0,95
Fe13Cr 12 h	8,25	6,77	-17,94	-	-		Fe ₃ O ₄ 0,85
Fe13Cr 100 h	28,25	25,64	-9,24	4,31*10 ⁻¹²	4,76*10 ⁻¹³	9:1	FeS 0,5
Fe13Cr 250 h	30,06	30,33	0,90	4,44*10 ⁻¹²	2,53*10 ⁻¹³	18:1	(Fe,Cr) ₃ O ₄ 0,6
Fe13Cr 500 h	43,09	44,31	2,83	4,56*10 ⁻¹²	8,79*10 ⁻¹⁴	52:1	
Fe9Cr 5 h	5,915	5,871	-0,74	-	-		Fe ₂ O ₃ 0,95
Fe9Cr 12 h	7,72	8,73	13,08	-	-		Fe ₃ O ₄ 0,85
Fe9Cr 100 h	42,88	45,73	6,65	(4,35*10 ⁻¹²)	6,49*10 ⁻¹⁴	67:1	FeS 0,5
Fe9Cr 250 h	85,92	99,84	16,20	4,29*10 ⁻¹²	3,00*10 ⁻¹³	14:1	(Fe,Cr) ₃ O ₄ 0,6
Fe9Cr 500 h	106,32	105,26	-1,00	4,30*10 ⁻¹²	1,67*10 ⁻¹³	26:1	
Fe2Cr 12 h	154,899	191,49	23,62	3,07*10 ⁻¹²	1,40*10 ⁻¹²	2:1	Fe ₂ O ₃ 0,95
Fe2Cr 100 h	346,26	331,14	-4,37	3,32*10 ⁻¹²	1,10*10 ⁻¹²	3:1	Fe ₃ O ₄ 0,7
Fe2Cr 250 h	393,64	417,81	6,14	3,48*10 ⁻¹²	9,02*10 ⁻¹³	4:1	FeS 0,5
Fe 12 h	-	-		2,32*10 ⁻¹²	2,33*10 ⁻¹²	1:1	
Fe 100 h	-	-		2,95*10 ⁻¹²	1,57*10 ⁻¹²	2:1	
Fe 250 h	-	-		3,09*10 ⁻¹²	1,39*10 ⁻¹²	2:1	

* Abschätzung erfolgte nach ermittelten Porositätswerten aus der Phasenanalyse

Die Stoffmenge der Phase x n_x ergibt sich über das Verhältnis aus Volumen der Phase V_x zu molarer Masse M_x

$$n_x = \frac{V_x}{M_x}. \quad (4-5)$$

Die Berechnung der gebundene Stoffmenge Gas lässt sich aus der Reaktionsgleichung ableiten. Hämatit beispielsweise (Gleichung 4-4) enthält 3 mol O₂ auf 2 mol Fe₂O₃. Aus Tabelle 4-10 wird ersichtlich, dass das ideale Verhältnis aus O₂:S, wie es auch dem Reaktionsgas SO₂ entspricht, nur für Fe nach 12 h Auslagerungszeit erreicht wird. Für Fe₉Cr und Fe₁₃Cr sind die Ergebnisse verfälscht, da die Sulfidkristalle in der inneren Korrosionszone teilweise während der Präparation herausbrechen können. So ist auch der deutliche Ausreißer für Fe₉Cr nach 100 h Auslagerungszeit zu erklären. Dennoch ist der Trend eindeutig: Je länger die Auslagerungszeit und je höher der Cr-Gehalt, desto mehr O₂ gegenüber S wird in der Korrosionsschicht gebunden. SO₂ wird somit an der Korrosionsschicht gespalten, Sauerstoff reagiert mit dem Metall und ein Teil des freien Schwefels dampft ohne zu reagieren ab.

4.5 Zusammenfassung der frühen Korrosionsstadien in SO₂

4.5.1 Fe

Aus den Berechnungen der gebundenen Stoffmengen O₂ und S (Tab. 4-10) ist abzuleiten, dass SO₂ gespalten wird und sowohl Schwefel als auch Sauerstoff direkt mit Fe reagieren. Oxid und Sulfid wachsen simultan. Dies zeigt sich in einer dicht verwachsenen Oxid-Sulfid-Mixschicht bestehend aus Magnetit und Troilit sowie weiteren schwefelreicheren Sulfiden nach 10 min. Nach 12 h wachsen aus der dicht verwachsenen Schicht lokal säulenartige Troilite umgeben von Magnetit heraus. Nach 100 h wachsen die Inseln zu einer kompakten Schicht lateral zusammen. Parallel zur Ausbildung des säulenartigen Troilits entstehen darunter an der Grenzfläche zum Metall Hohlräume mit granularen Sulfidkristallen mit Oxid und es kommt zur Bildung einer Hämatitdeckschicht. Die Berechnungen der in der Korrosionsschicht gebundenen Stoffmengen O₂ und S zeigen, dass ab 12 h Auslagerungszeit das Verhältnis O₂:S steigt. Der aus SO₂ abgespaltene Sauerstoff reagiert vermehrt gegenüber Schwefel. Dies wird bestätigt durch die relative Abnahme des Sulfidgehaltes. Während nach 12 h Auslagerungszeit nur zwischen den Bursts Wüstit existierte, bildet sich dieser nach 100 h und noch stärker nach 250 h innerhalb der Oxidschicht. Nach 250 h Auslagerungszeit hat sich eine deutliche sulfidfreie Oxidschicht aus Magnetit und Hämatit an der Grenzfläche zum Gas ausgebildet. Die Troilite haben ihre säulenartige Form mehrheitlich verloren.

4.5.2 Fe₂Cr

Fe₂Cr zeigt anfangs ebenfalls eine Korrosionsschicht aus verwachsenem Magnetit und Troilit. Die Schicht weist jedoch eine höhere Rauheit auf, als die anfänglichen Schichten auf Fe (vgl. Abb. 4-3d). Nach 1 h Auslagerungszeit sind säulenartige Troilite deutlich lokal sichtbar und die dicht verwachsene Oxid-Sulfid-Mixschicht ist verschwunden. Parallel kommt es zu einer Hohlraumbildung an der Grenze zum Metall und zu darin ausgeprägten granularen Fe-Cr-Sulfidkristallen mit Fe-Cr-Oxid. Bereits nach 12 h Auslagerungszeit sind die säulenartigen Strukturen zu einer kompakten Schicht zusammengewachsen. Nach 100 h Auslagerungszeit kommt es zur Ausbildung einer Hämatitdeckschicht, die bis 250 h dicker wird. Die ursprüngliche Rauheit bleibt im Gegensatz zu Fe erhalten. Cr befindet sich ausschließlich in der inneren Korrosionszone. Aus den Punktanalysen der Mikrosonde wird deutlich (Tab. 4-3), dass auf Fe₂Cr nur der Troilit an Fe untersättigt ist. Die Oxide Hämatit und Magnetit sind deutlich an Fe übersättigt. Im Vergleich zu Fe zeigen die Korrosionsschichten auf Fe₂Cr weniger Sulfid, aber auch eine relative Abnahme des Sulfidgehalts.

4.5.3 Fe₉Cr

Nach 5 h Auslagerungszeit zeigt sich auf Fe₉Cr inselartig Magnetit in der äußeren und Magnetit mit Cr sowie Troilit in der inneren Korrosionszone und an den Korngrenzen. Die innere Korrosionszone weist nach 5 h eine starke Porosität auf. Nach 12 h Auslagerungszeit hat sich auf dem Magnetit der Oxidinseln Hämatit gebildet. Bis 100 h Auslagerungszeit zeigt sich die Korrosion lokal in Form von Oxidinseln. Ab 250 h existiert eine kompakte Korrosionsschicht. Troilit entsteht ausschließlich im Grenzbereich zum Metall und nicht wie bei Fe und Fe₂Cr in

der gesamten Korrosionsschicht. Der Magnetit mit Cr sowie der Chromit (FeCr₂O₄) befinden sich hauptsächlich in einer dünnen kompakten Schicht direkt an der ehemaligen Probenoberfläche. Zwischen 12 h und 500 h Auslagerungszeit zeigt sich kein Trend in den relativen Phasenanteilen von Hämatit und Magnetit, die Anteile schwanken. Der Troilit weist auch auf Fe₉Cr Fe-Fehlstellen auf. Hämatit ist nach 12 h Auslagerungszeit leicht an Fe übersättigt, weist jedoch nach längeren Auslagerungszeiten und wie Magnetit insgesamt eine starke Fe-Übersättigung auf.

4.5.4 Fe13Cr

Fe13Cr weist nach 6 h Auslagerungszeit Magnetit und Hämatit in der äußeren Korrosionszone auf. In der inneren Zone existieren wie bei Fe₉Cr Troilitkristalle an der Grenze zum Metall und Magnetit mit Cr als dünne Schicht in Höhe der ehemaligen Probenoberfläche. Auf der 6-h-Probe des Fe13Cr wurden die stärksten Unterschiede in der Dicke der Korrosionsschicht auf unterschiedlichen Ferritkörnern beobachtet, weswegen die Schicht näher mit TEM untersucht wurde. Auf Körnern mit geringerer Korrosion konnte eine schützende Cr₂O₃-Schicht identifiziert werden, die unter dickeren Korrosionsschichten nicht gefunden wurde. In allen Auslagerungszeiten bis einschließlich 500 h ist die Korrosionsschicht lokal in Form von Oxidinseln und zeigt keine kompakte Schicht. Mit zunehmender Auslagerungszeit steigt der Hämatitanteil während der Magnetitanteil geringer wird. Der mittels ESMA ermittelte Schwefelgehalt nimmt mit steigender Auslagerungszeit zu, obwohl der relative Flächenanteil mit steigender Auslagerungszeit abnimmt. Die Oxide wachsen somit schneller als die Sulfide. Magnetit, Hämatit und Troilit sind an Fe übersättigt und ermöglichen so eine gute Fe-Diffusion innerhalb der Korrosionsschicht.

4.5.5 Einfluss des Chroms auf die frühe Korrosion in SO₂

Mit steigendem Cr-Gehalt wird die Korrosionsschicht heterogener und der Unterschied zwischen Kornzentren und Korngrenzen deutlicher. Die Korngrenzen zeigen mit steigendem Cr-Gehalt weniger Korrosion, was auf eine Bildung von Cr-reicheren Oxiden und eine schnellere Cr-Auswärtsdiffusion entlang der Korngrenzen deutet. Theoretisch ist der Cr-Gehalt von knapp 13 % im Fe13Cr zu gering um nach allgemeingültiger Theorie³⁶ eine schützende Cr₂O₃-Deckschicht zu bilden. Die TEM-Analysen dieser Arbeit zeigen jedoch, dass es lokal bereits zur Bildung von Cr₂O₃ kommt, bevorzugt auf (111)-Ebenen exponiert an der Oberfläche des Grundmaterials. Mit zunehmendem Cr-Gehalt wird auch die Grenzfläche Korrosionsschicht/Metall rauer. Ist sie auf reinem Fe noch parallel zur ehemaligen Oberfläche, zeigt sich mit zunehmendem Cr-Gehalt der bereits angesprochene Einfluss der Korngrenzen. Es kommt zu einer stärkeren inneren Korrosion im Kornzentrum und dadurch zur Bildung von Oxidinseln sowie einer stärkeren Oberflächenrauheit. Mit steigendem Cr-Gehalt steigt auch der Hämatitanteil, was auf eine Reduzierung der Fe-Aktivität durch den höheren Cr-Gehalt zurückzuführen ist. Fe und Fe2Cr zeigen erst nach 100 h Hämatit, Fe₉Cr bereits nach 12 h und Fe13Cr bereits mit 6 h Auslagerungszeit. Die Magnetit- und Sulfidanteile nehmen generell mit steigendem Cr-Gehalt ab. Je höher der Cr-Gehalt desto mehr Sauerstoff gegenüber Schwefel wird in der Korrosionsschicht gebunden. Fe und das niedrig legierte Fe2Cr ermöglichen eine

direkte Reaktion von S und O₂ in den ersten Stunden der Korrosion. Bei den höher legierten Materialien Fe9Cr und Fe13Cr reagiert Sauerstoff an der Grenzfläche zum Gas mit den Fe-Kationen, während S durch die Korrosionsschicht zur Metallgrenzfläche diffundieren muss, um Sulfide zu bilden.

5 Identifikation und 3D-Rekonstruktion von Cr_5S_6 -Ausscheidungen entlang der Korngrenzen in Fe13Cr

Die Bildung von Metallsulfiden entlang von Korngrenzen im Grundmaterial wurde in allen Cr-haltigen Modelllegierungen beobachtet und speziell an der Fe13Cr-Modelllegierung näher untersucht.

Die entstandenen Ergebnisse sind im Rahmen folgender Publikation veröffentlicht:

Kathrin Nützmann, Nicole Wollschläger, Christian Rockenhäuser, Axel Kranzmann, Christiane Stephan-Scherb

Identification and 3D Reconstruction of Cr_5S_6 Precipitates Along Grain Boundaries in Fe13Cr

JOM, 1-6 (2018)

Individuelle Anteile:

- K. Nützmann:** Planung und Durchführung der Korrosionsexperimente, Auswertung der Daten und Schreiben der Publikation
- N. Wollschläger: Durchführung und Auswertung der FIB-Analysen, Unterstützung beim Schreiben der Publikation
- C. Rockenhäuser: Durchführung und Auswertung der TEM-Analysen
- A. Kranzmann: Unterstützung bei der Experimentplanung und Geräteauswahl
- C. Stephan-Scherb: Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit, Unterstützung beim Schreiben der Publikation

Wesentlich Inhalte der Publikation:

- Probenreihe: Fe13Cr, ausgelagert für 3 h, 6 h und 12 h bei 650 °C unter 0,5 % SO_2 und 99,5 % Ar
- Identifikation der Korngrenzenausscheidungen mittels TEM und EBSD als Cr_5S_6
- Untersuchung von Anzahl, Größe und Eindringtiefe der Korngrenzenausscheidungen mittels FIB-Tomographie und anschließender 3D-Rekonstruktion
- Linearer Anstieg der Anzahl der Ausscheidungen über die Zeit
- Linearer Anstieg des Cr_5S_6 -Gesamtvolumens über die Zeit
- Durchschnittliche Ausscheidungsgröße bleibt nach 6 h Auslagerungszeit konstant.

5.1 Korngrenzenausscheidungen in Fe-Cr-Modellegierungen

Ausscheidungen an den Korngrenzen der Modelllegierungen wurden an allen Cr-haltigen Legierungen nach der Auslagerung beobachtet. Bereits die Fe_2Cr -Legierung zeigte kleine Ausscheidungen im Grundmaterial unterhalb der Oxidschicht (Abb. 5-1). Abbildung 5-2 zeigt eine EDX-Elementkartierung aus dem Rasterelektronenmikroskop der Fe_9Cr -Legierung mit Cr- und S-reichen Ausscheidungen im metallischen Grundmaterial.

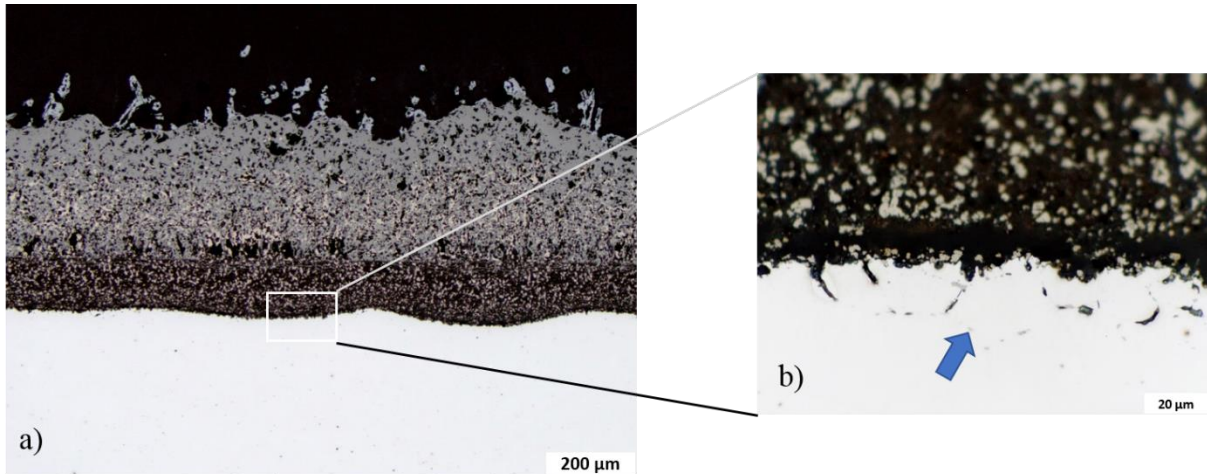


Abbildung 5-1: Fe_2Cr - Lichtoptische Aufnahme mit Ausscheidungen an den Korngrenzen

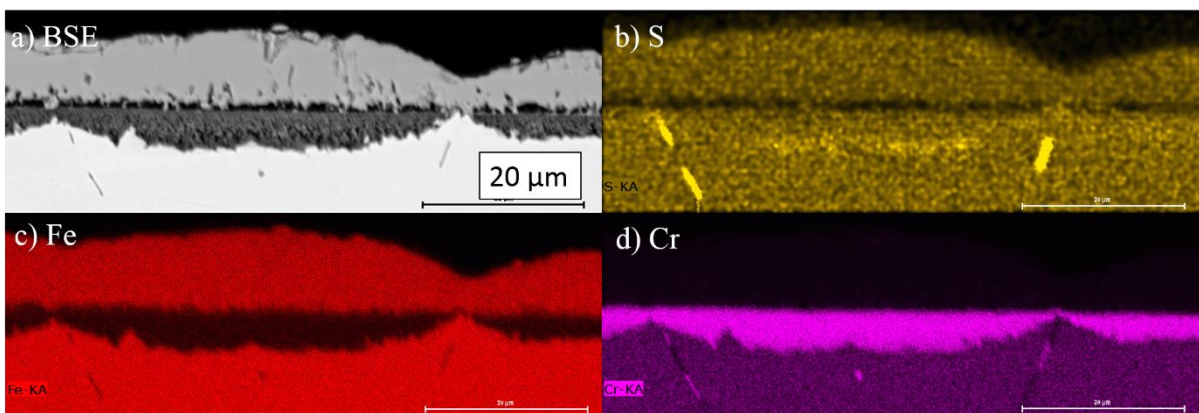


Abbildung 5-2: Fe_9Cr - REM-EDX-Map mit Cr-S-Ausscheidungen im metallischen Grundmaterial

Hauptsächlich erfolgt die schwefelhaltige Korrosion durch die Bildung von Sulfidkristallen innerhalb der Korrosionsschicht, d.h. außerhalb des metallischen Grundmaterials, was zu einer schnelleren Diffusion von Fe-Kationen und einem schnelleren Materialverlust führt. Sulfidausscheidungen in Korngrenzen des Grundmetalls werden in der Literatur nur gelegentlich⁴⁰ und meist für sauerstofffreie Atmosphären^{55,56} beschrieben. Neu gebildete Ausscheidungen in Korngrenzen durch Korrosion können ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils haben⁵⁷. Die in der Literatur erwähnten Sulfidausscheidungen beziehen sich meist auf CrS ^{40,55,56,58}, es erfolgt keine tiefere Betrachtung hinsichtlich der Phasenzusammensetzung und Eindringtiefe. Schwefelphasen wurden bereits an der Grenzfläche zum technischen Stahl VM12 SHC beobachtet⁵⁹, der in

Kohlekraftwerken eingesetzt wird. In 9Cr-1Mo-Stählen, die unter schwefelhaltigen Bedingungen in der Raffinerieindustrie eingesetzt werden, wurden Sulfidausscheidungen im Grundwerkstoff gefunden⁵⁸. In allen genannten früheren Arbeiten^{40,55,56,58} wird der Einfluss verschiedener Legierungselemente und Gaskomponenten auf die Bildung von Korngrenzensulfide nicht näher betrachtet. Ziel dieses Kapitels ist es, Korngrenzensulfide genau zu identifizieren und Informationen über den Entstehungsprozess durch Analyse von Größe, Dichte und Lage der Ausscheidungen zu erhalten. Die Alterungsversuche von 3 h, 6 h und 12 h Dauer wurden bei 650 °C in dem Infrarotlichtofen⁵⁰ (vgl. Kap. 3.3.1 Infrarotlichtofen) durchgeführt. Das Ar-SO₂-Gasgemisch wurde vor der Reaktion nicht in das thermodynamische Gleichgewicht gebracht, um den SO₃-Gehalt zu minimieren und die Gaszusammensetzung von Oxyfuel-Verbrennungsprozessen zu erreichen^{12,13}.

FIB-Tomographie wurde lokal an den Korngrenzen durchgeführt, um die Form und Größe der Ausscheidungen zu erfassen. Mehrere Ansätze in der Literatur verdeutlichen den Informationsgewinn der FIB-Tomographie zur Untersuchung lokaler Reaktionsmechanismen in technischen Werkstoffen^{60,61}. Die TEM-Analyse an einer der gebildeten Ausscheidungen liefert zusätzliche chemische und kristallographische Informationen.

5.2 FIB Tomographie und 3D-Rekonstruktion

Für jede der drei Proben wurde ein halbautomatisches serielles Schnittbildverfahren angewandt (sog. FIB-Tomographie). Nach der Lokalisierung der relevanten Region entlang der Korngrenze wurde eine schützende und glättende Platinschicht auf der korrodierten Oberfläche mit dem *in situ* CVD-System (Chemical Vapor Deposition) abgeschieden. Das umgebende Volumenmaterial eines Quaders von $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ (x/y/z) Kantenlänge wurde ausgehoben und eine Referenzstruktur für die Strahlausrichtung erzeugt. Anschließend wurde das Volumen mit 30 kV Beschleunigungsspannung, 0,5 nA Apertur und eine Schrittweite von 50 nm pro Scheibe abgetragen. Nach jedem Schritt wurde ein REM-BSE-Bild aufgenommen. Der resultierende Bildstapel wurde mit der Software Amira 5.3 (Thermo Fisher Scientific) mittels Dreiecksnäherung nachbearbeitet, um die Ausrichtung der Bilder, Kennzeichnung der Ausscheidungen und Erzeugung von 3D-Figuren zu ermöglichen (Abb. 5-3). Mittels FIB-Tomographie kann die gesamte Dimension eines Partikels mit mehreren Querschnitten pro Ausscheidung visualisiert werden.

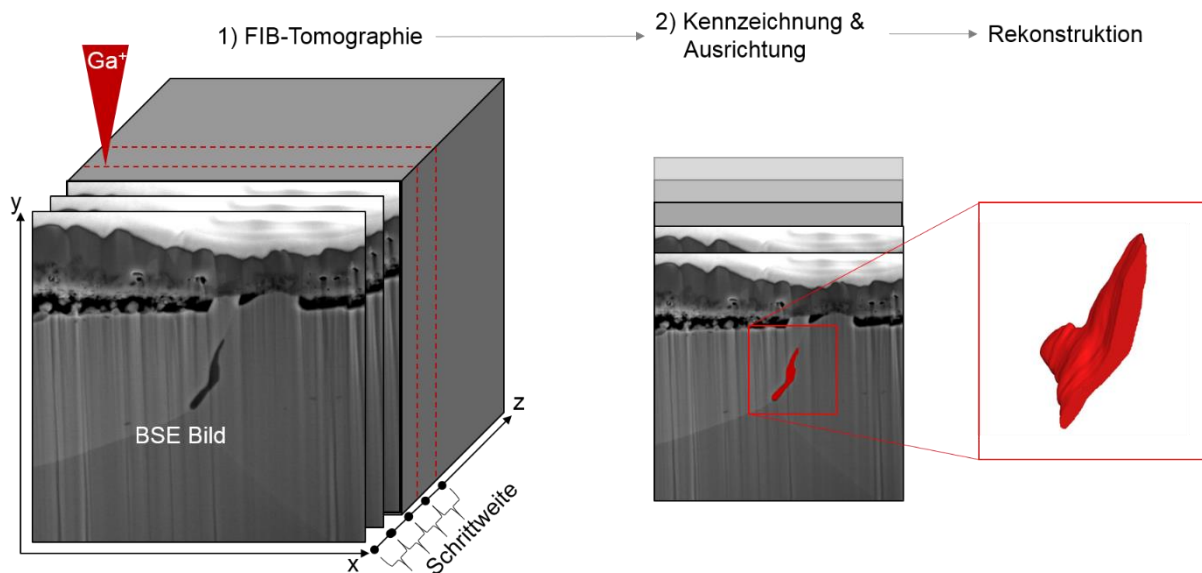


Abbildung 5-3: Schema des 3D-Schnittbildverfahrens mit FIB/SEM mit einer 3D-Ausscheidung in Fe_{13}Cr , ausgelagert für 6 h [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Das FIB-3D-Slicing bestätigt Sulfidausscheidungen ausschließlich an den Korngrenzen. Die Ausscheidungen haben einen scheibenförmigen Habitus mit der größten Ausdehnung in der Korngrenze. Abbildung 5-4a zeigt die rekonstruierte 3D-Figur der 6 h-Probe mit rot eingefärbten Ausscheidungen, grüner Oxidschicht und blauen Poren im Querschnitt. Die rekonstruierten 3D-Kornnetzwerke nach 3 h und 12 h Auslagerungszeit befinden sich in Anhang K. Eine Aufsicht ohne Oxide ist in Abbildung 5-4b dargestellt und zeigt eine Kette von Poren entlang der Korngrenze. Der Volumenanteil der Ausscheidungen wurde aus der 3D-Rekonstruktion ermittelt. Die Korrelation von Gefüge und Ausscheidungen in der 3 h-Probe ist in Abb. 5-4c dargestellt und zeigt die Ausscheidungen im Grundmetall entlang der Korngrenzen.

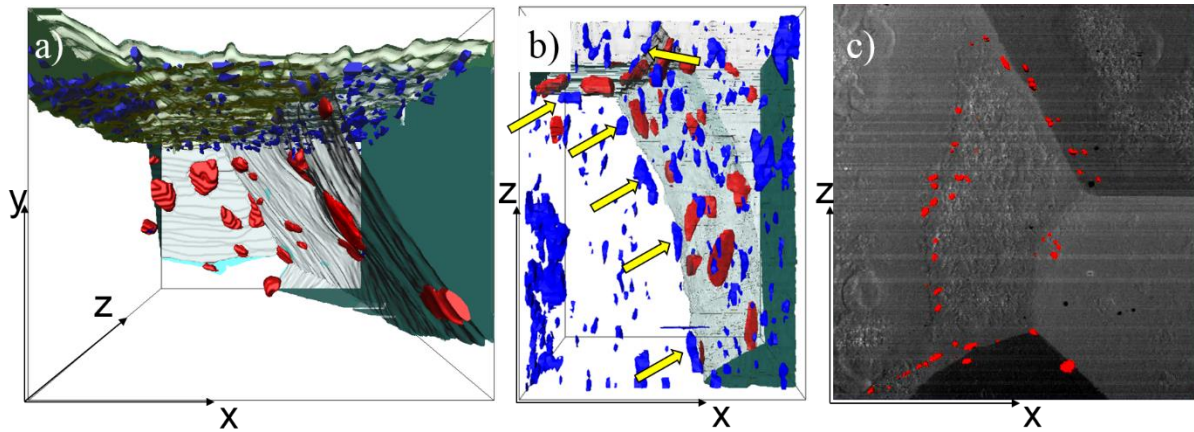


Abbildung 5-4: [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²]

- a) 3D-Rekonstruktion am Beispiel der 6h-Probe, x-y-Ansicht mit roten Ausscheidungen an den Korngrenzen, Porosität in blau und der Oxidschicht an der Oberfläche in grün
 b) x-z-Ansicht mit einer Kette größerer Poren entlang der mit gelben Pfeilen markierten Korngrenze
 c) Ausscheidungen der 3h-Probe korreliert mit der Mikrostruktur des Fe13Cr-Grundmetalls.

Das analysierte Volumen jeder Probe enthält unterschiedliche Korngrenzenbereiche. Um die Entwicklung der Ausscheidungen über die Zeit quantitativ darzustellen, wurde deren Anzahl und Gesamtvolumen auf die Länge der Korngrenzen an der Oberfläche normiert. Zur Beschreibung dieses Verfahrens zeigt Abbildung 5-5a eine Oberfläche nach 6 h Auslagerungszeit. Die Körner des Grundmetalls sind noch sichtbar und zeigen gewachsene Oxidinseln bestehend aus FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 ⁵⁰ im Kornzentrum. Der weiß eingerahmte Bereich wurde für die Erstellung der 3D-Rekonstruktion ausgewählt. Abbildung 5-5b zeigt die neu modellierte Probenoberfläche ohne Oxidschicht, die aus den geschnittenen xy-Bildern nach der digitalen Aufbereitung erstellt wurde. Die Korngrenze direkt unter der dünnen Oxidschicht ist deutlich sichtbar und es lässt sich die Länge der ursprünglichen Korngrenze an der Oberfläche ermitteln.

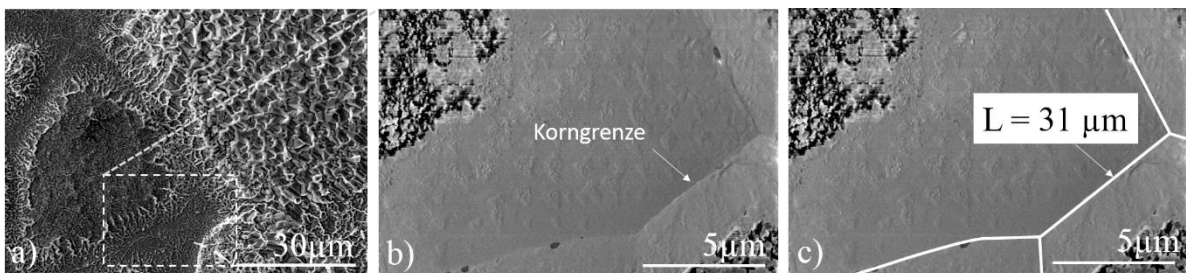


Abbildung 5-5: Von korrodierter Oberfläche (a) über Rekonstruktion der Oberfläche (b) zur Korngrenzenlänge (c) am Beispiel der 6h-Probe, [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Die rekonstruierten Oberflächen aller drei Proben sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Für die 6-h-Probe wurden tomographische Untersuchungen von zwei kleineren Bereichen durchgeführt (Abb. 5-6b und c). Im Gegensatz dazu waren die Volumenbereiche für die 3 h- und 12 h-Probe größer.

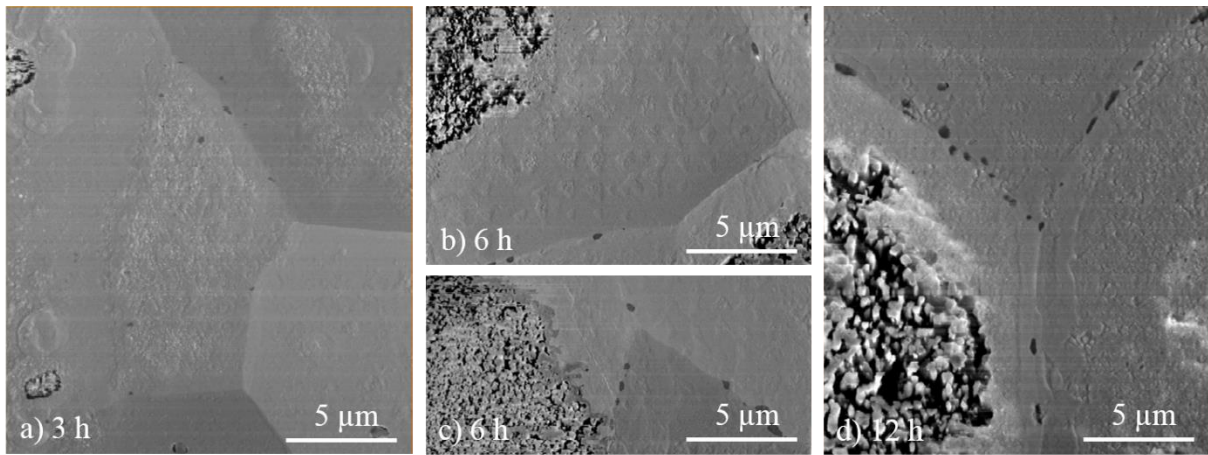


Abbildung 5-6: Rekonstruierte Oberflächen der tomographisch untersuchten Volumenbereiche zur Ermittlung der Korngrenzlänge: a) 3 h, b,c) 6 h (Untersuchung von 2 Bereichen), d) 12 h

Die aus den Bildern in Abbildung 5-6 ermittelten Korngrenzlängen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. Die Korngrenzlänge für die 6-h-Probe ergibt sich als Summe aus den Korngrenzlängen der beiden tomographisch untersuchten Volumenbereiche. Die Länge der Korngrenzen wurde mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ⁶³ vermessen. Ebenfalls in Tabelle 5-1 aufgeführt ist die Gesamtzahl an ermittelten Ausscheidungen im untersuchten Volumenbereich je Probe sowie das Gesamtvolumen an Ausscheidungsmaterial im tomographisch untersuchten Bereich. Aus Anzahl und Gesamtausscheidungsvolumen wurde die durchschnittliche Partikelgröße und das durchschnittliche Volumen je Korngrenzeinheit rechnerisch ermittelt.

Tabelle 5-1: Korngrenzlänge und Statistik der Ausscheidungen

Probe	Gesamte Korngrenzlänge in μm	Ausscheidungen			
		Anzahl	Gesamtvolumen in μm^3	$\bar{\text{Ø}} V$ je Cr_5S_6 in μm^3	$\bar{\text{Ø}} V_{\text{ges}}$ je Partikel in μm^3
3 h	60	63	5,7	0,09	0,095
6 h	59,3	89	124,5	1,4	2,1
12 h	43,5	100	162,0	1,6	3,7

Die Anzahl der Ausscheidungen entlang der Korngrenzeinheit von $1 \mu\text{m}$ an der Oberfläche steigt annähernd linear mit der Zeit (Abb. 5-7a). Nach 12 h Auslagerungszeit bilden sich statistisch gesehen 2,3 Ausscheidungen entlang einer Korngrenze von $1 \mu\text{m}$, verglichen mit einer Ausscheidung nach 3 h Auslagerungszeit. Eine längere Auslagerungszeit führt zu einer höheren Anzahl von Ausscheidungen und größeren Partikeln selbst. Nach 12 h Auslagerungszeit hat sich ein Gesamtvolumen von $3,7 \mu\text{m}^3$ Chromsulfid im Schnittvolumen entlang der $1 \mu\text{m}$ Oberflächenkorngrenze gebildet (Abb. 5-7b). Nach Abbildung 5-7a wird dieses Volumen durch 2,3 Ausscheidungen geteilt, was ein durchschnittliches Volumen von $1,6 \mu\text{m}^3$ pro Partikel nach 12 h Auslagerungszeit ergibt (Abb. 5-7c). Nach 6 h beträgt das durchschnittliche Partikelvolumen etwa $1,4 \mu\text{m}^3$. Verglichen mit dem durchschnittlichen Volumen pro Partikel von $0,08 \mu\text{m}^3$ nach 3 h, ist die Abweichung zwischen 6 h und 12 h nicht signifikant. Die Ausscheidungen wachsen in Anzahl und Volumen bis 6 h Auslagerungszeit und später nur noch in der Anzahl. Da die Anzahl der Ausscheidungen linear zunimmt, wird

eine konstante Keimbildungszahl angenommen. Daher muss auch die Diffusion von S-Atomen entlang der Korngrenze konstant sein. Unter der Annahme, dass S-Atome ständig pro Zeiteinheit durch die Korngrenze diffundieren und immer mehr Ausscheidungen S-Atome verbrauchen, wachsen die Ausscheidungen langsamer, weil für jeden Keim weniger S übrigbleibt.

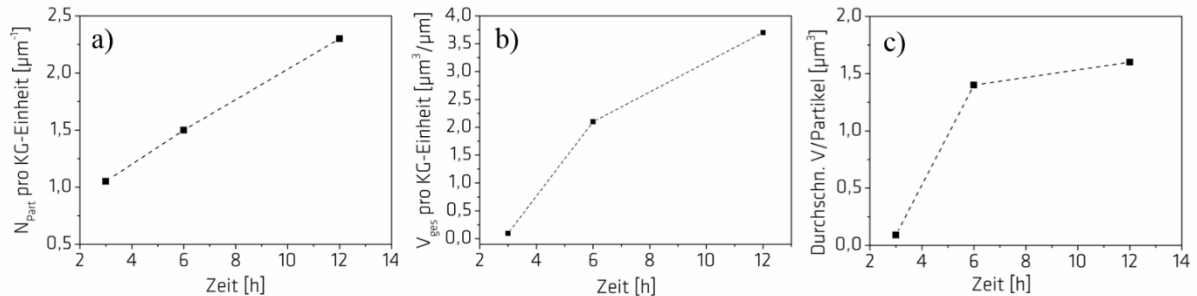


Abbildung 5-7: a) Korrelation zwischen Anzahl der auf 1 μm der Oberflächenkorngrenze normierten Ausscheidungen und Zeit; b) Korrelation zwischen dem Gesamtvolumen aller auf 1 μm der Oberflächenkorngrenze normierten Ausscheidungen; c) Korrelation zwischen durchschnittlicher Partikelgröße und Zeit; Fehlerangabe methodenbedingt nicht möglich, da nur 1 bis 2 Messpunkte je Zeiteinheit [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Abbildung 5-8a zeigt das Volumen jeder Ausscheidung und deren Abstand zur Oberfläche entlang der Korngrenzen für jede Probe. Die Volumina der Ausscheidungen der 3h-Probe sind deutlich kleiner, während die Volumenverteilung für die Ausscheidungen der 6h- und 12h-Probe ähnlich ist. Über die absolute Eindringtiefe kann mit der Methode der FIB-Tomographie keine Aussage getroffen werden. Nur bei 3 h Auslagerungszeit wurde das letzte Teilchen in einer Tiefe von ca. 6 μm gefunden. Die maximale Eindringtiefe der 6h- und der 12h-Probe übersteigt die mit dem 3D-Schnittverfahren mögliche Tiefe.

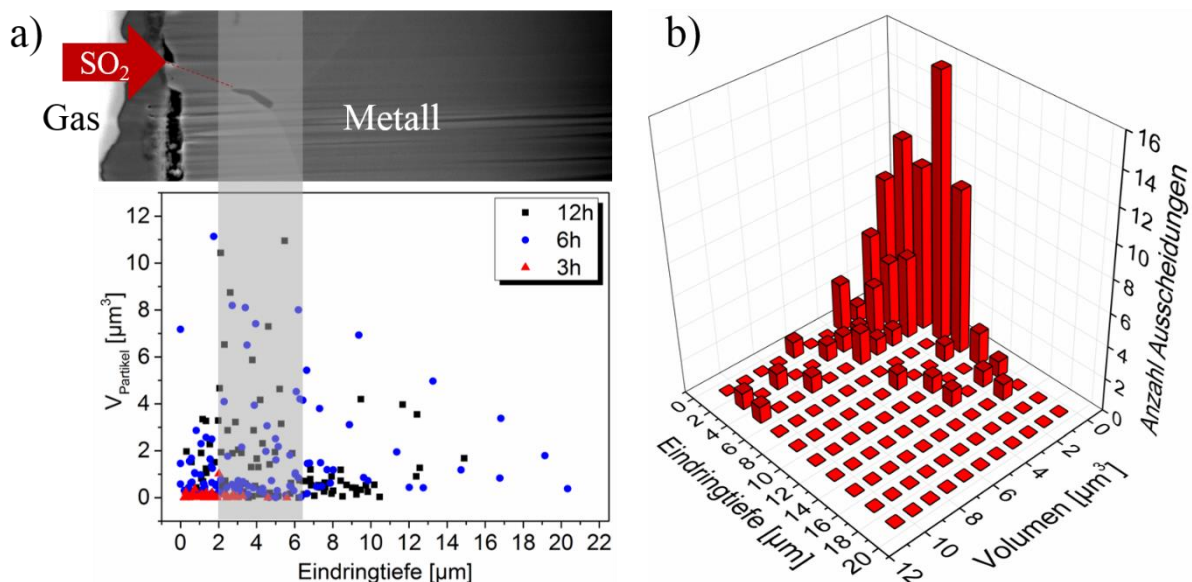


Abbildung 5-8: Eindringtiefe des Schwefels korreliert mit der Auslagerungszeit: a) Abhängigkeit zwischen Ausscheidungsvolumen entlang der Korngrenzen mit der Zeit und b) Volumen und Anzahl der Ausscheidungen über ihre Entfernung entlang der Korngrenze nach 12 h, [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Für jede Auslagerungszeit werden die größten Partikel in einem Bereich zwischen 2 μm und 6 μm Tiefe gefunden. Mit zunehmender Eindringtiefe nimmt ihre Größe wieder ab. In jeder Tiefe sind sehr kleine Partikel zu finden. Direkt unter der Oberfläche wurden nur kleine Partikel gefunden. Abbildung 5-8b zeigt exemplarisch die Korrelation von Entfernung, Volumen und Anzahl der Ausscheidungen für die 12-h-Probe. Für die 3-h- und 6-h-Probe befinden sich diese Daten im Anhang K. Die Schwefeldiffusion entlang der Korngrenzen ist somit nicht auf die nahe Oberfläche beschränkt.

5.3 Identifikation der Ausscheidungen mittels TEM und EBSD

5.3.1 Identifikation einer Ausscheidung mittels TEM

Nach dem 3D-Slicing wurde eine Lamelle der 12 h-Probe mit großen Ausscheidungen innerhalb einer Korngrenze für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur genauen Phasenbestimmung vorbereitet. Die Dünnung der Lamelle startete mit 30 kV und wurde bis auf 2 kV im letzten Polierschritt reduziert. Die TEM-Untersuchungen wurden an einem *JEOL JEM-2200FS* (Jeol, Japan) Mikroskop mit einer Feldemissionskathode bei 200 kV durchgeführt.

Um genaue Informationen über die Zusammensetzung der Ausscheidung zu erhalten, wurde TEM (STEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS, Energieauflösung von 138 eV) durchgeführt. Ein STEM-Hellfeldbild und das entsprechende Dunkelfeldbild einer Ausscheidung sind in Abb. 5-9a und b dargestellt. Der hellere Kontrast der Ausscheidung deutet darauf hin, dass die Ausscheidung leichter ist als das umgebende Material und sich an einer Korngrenze der Legierung gebildet hat. Um eine detaillierte Elementverteilungen zu erhalten, wurden EDX-Spektren an jeder Position des Bildes gemessen und über mehrere Scans desselben Bereichs akkumuliert. Die Intensität eines Pixels in einer Elementkarte (Abb. 5-9 d-f) entspricht der integrierten Spitzenintensität der elementspezifischen $K\alpha$ -Röntgenemissionslinien (2.307 keV für S, 5.411 keV für Cr, 6.398 keV für Fe und 9.441 $L\alpha$ -Emissionslinie für Pt) der akkumulierten Spektren ohne Hintergrundkorrekturen. Die Elementkarten zeigen (Abb. 5-9 d-f), dass die Matrix aus Fe und Cr besteht, während die Ausscheidung nur Cr und S enthält. Eine Verarmung von Cr in der Legierung wird um die Partikel herum und entlang der Korngrenze beobachtet (Abb. 5-9e).

Ein EDX-Linienscan über die Ausscheidung wurde durchgeführt, um die genaue Zusammensetzung des Partikels zu bestimmen. Die Position des Linienscans ist durch die schwarze Linie in Abbildung 5-9a gekennzeichnet. Die quantifizierte Zusammensetzung ist in Abbildung 5-9c dargestellt. Die Ausscheidung besteht hauptsächlich aus S und Cr mit homogener Zusammensetzung über die gesamte Ausscheidung hinweg. Aus den Daten wurde ein mittlerer Stoffmengenanteil von $45,6 \pm 0,7$ % Cr, $51,7 \pm 0,6$ % S und eine niedrige Fe-Konzentration von $2,8 \pm 0,5$ % berechnet. Bei dem ermittelten Fe-Gehalt handelt es sich vermutlich um eine Verunreinigung, die während der Lamellenpräparation durch Abscheidung aus der Matrix entstanden ist. Um diese Annahme zu verifizieren, wurde ein Linienscan in der vor der Lamellendünnung abgeschiedenen Pt-Schutzschicht durchgeführt. Die Quantifizierung führt zu einem mittleren Stoffmengenanteil von 2 % Fe innerhalb der ursprünglich reinen Pt-Schicht. Die Fe-Anteile sind vergleichbar, da sich die Pt-Schicht an der Probenoberfläche und somit weiter entfernt vom Basismetall befindet als die im Basismetall befindliche Ausscheidung. Dies bestätigt die erneute Abscheidung von Fe während der Probenvorbereitung. Daher wurde der Linienscan unter Vernachlässigung von Fe quantifiziert. Daraus ergeben sich mittlere Stoffmengenanteile von $53,1 \pm 0,6$ % S und $46,9 \pm 0,6$ % Cr. Diese Konzentration passt sehr gut zur nominalen Zusammensetzung von Murchisit (Cr_5S_6) mit Stoffmengenanteilen von 54,44 % S und 45,45 % Cr.

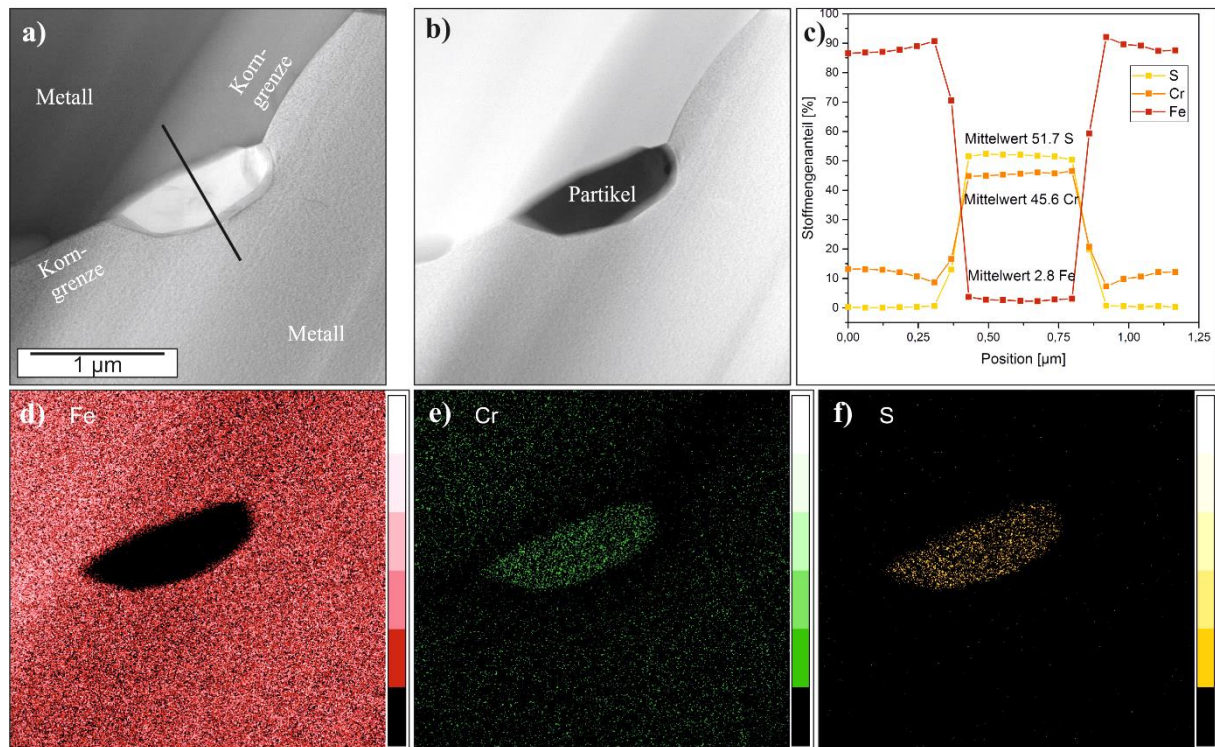


Abbildung 5-9: STEM-Mikroaufnahmen (a) Hellfeld und b) Dunkelfeld) der Ausscheidung, c) STEM/EDX-Zeilenscan über die Ausscheidung (schwarze Linie in a) und entsprechende Elementkarten von d) Fe, e) Cr und f) S, wobei die weiße Farbe dem höchsten Anteil des jeweiligen Elements entspricht, [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Um die Kristallstruktur der Cr_5S_6 -Ausscheidung zu bestätigen, wurde SAD für die in Abbildung 5-9 gezeigte Ausscheidung entlang der Zonenachse $[3 \bar{1} \bar{2} 0]$ durchgeführt. Vergleichsbeugungsmuster wurden mit dem Softwarepaket „JAVA Electron Microscopy Simulations“ Version 4.3431U2015 von Stadelmann⁶⁴ simuliert. Ein experimentelles Beugungsmuster der Ausscheidung ist zusammen mit einem simulierten in Abbildung 5-10 dargestellt. Die Simulation in Abb. 5-10b zeigt ein Beugungsmuster vom trigonalen Cr_5S_6 (Murchisit) mit der Raumgruppe $P\bar{3}1c$, das entlang der Zonenachse $[3 \bar{1} \bar{2} 0]$ in $[uvtw]$ -Notation bzw. $[5 1 0]$ in $[UVW]$ -Notation entsprechend der von Vanlaar⁶⁵ gegebenen Kristallstruktur orientiert ist. Die Reflexionspositionen des experimentellen Beugungsmusters in Abbildung 5-10a stimmen mit den Reflexionspositionen des simulierten Beugungsmusters in Abbildung 5-10b sehr gut überein und bestätigen die trigonale Struktur des Murchisits.

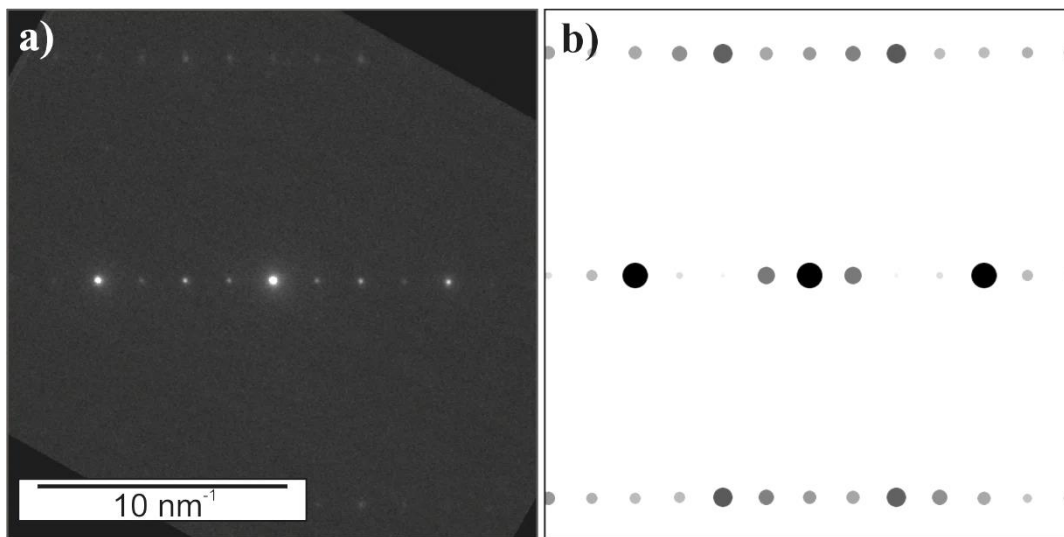


Abbildung 5-10: Beugungsbild entlang der $[3 \bar{1} \bar{2} 0]$ Zonenachse der Sulfidausscheidung in der Lamelle: a) Experimentelles Beugungsbild, b) Simuliertes Beugungsbild von Cr_5S_6 Murchisit [entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

5.3.2 Identifikation der Ausscheidungen mit EBSD

Sulfidausscheidungen entlang der Korngrenze konnten ebenfalls in einer Fe13Cr-Probe beobachtet werden, die 24 h bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in der gleichen Gasatmosphäre ausgelagert wurde. Die mittels EBSD untersuchten Ausscheidungen wurden ebenso als Murchisit (Cr_5S_6) identifiziert. Abbildung 5-11a zeigt zwei dieser Ausscheidungen in einem geneigten REM-Bild, sodass das positive Relief gut erkennbar ist. Abbildung 5-11b zeigt die mittels EBSD generierte Phasenkarte anhand der gemessenen Kikuchi-Linien der Ausscheidung (Abb. 5-11c).

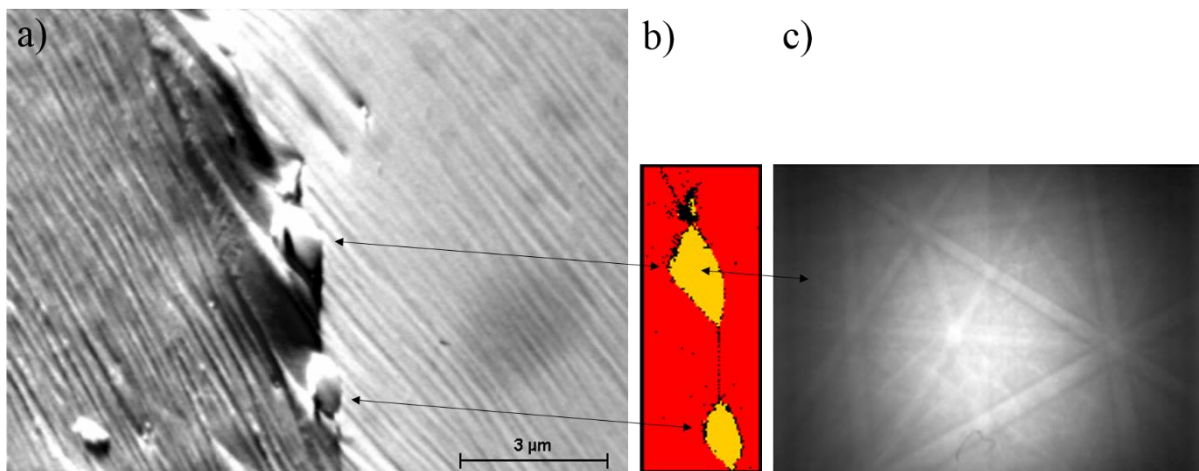


Abbildung 5-11: a) EBSD-REM-Aufnahme von Cr_5S_6 -Ausscheidungen in Fe13Cr, korrodiert für 24 h bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ unter 99,5 % Ar und 0,5 % SO_2 Volumenanteil, Probe wurde um 70° geneigt, (b) mit entsprechender Phasenkarte und c) Kikuchi-Linien der größeren Ausscheidung, das Murchisit - Cr_5S_6 bestätigt [entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

5.6 Zusammenfassung der Korngrenzenausscheidungen

Die Korngrenzensulfidierung ist ein Phänomen von Legierungen, die als Überhitzerrohre in Kraftwerken eingesetzt werden und die Lebensdauer eines Bauteils beeinflussen. Dieses Kapitel identifiziert und rekonstruiert Korngrenzensulfide als Cr_5S_6 (Murchisit) in einer Fe13Cr-Modelllegierung, die bereits in einem frühen Stadium der Korrosion gebildet werden.

Die Anzahl und Menge der Ausscheidungen nimmt mit der Zeit zu. Die eigentliche Größe pro Ausscheidung ist nach 6 h Auslagerungszeit aufgrund einer konstanten Keimzahl nahezu konstant. Der größte Anteil des Ausscheidungsvolumens befindet sich in einer Tiefe von 2 bis 6 μm unterhalb der ehemaligen Metalloberfläche. Die Eindringtiefe nimmt mit zunehmender Auslagerungszeit von 3 h auf 6 h.

6 Betrachtung der Korrosion in Echtzeit

Die in den vorigen Kapiteln betrachtete Korrosion nach festen Zeiten bietet nur eingeschränkte Einblicke in die tatsächlich ablaufenden Prozesse. Um einen besseren Einblick in frühe Schädigungsmechanismen zu bekommen, wurden Kristallisation und Wachstum der Korrosionsphasen mit einem an der BAM konstruierten Reaktor in Echtzeit („*in situ*“) verfolgt.

Die entstandenen Ergebnisse sind teilweise in folgender Publikation veröffentlicht:

Christiane Stephan-Scherb, **Kathrin Nützmann**, Axel Kranzmann, Manuela Klaus, Christoph Genzel

Real time observation of high temperature oxidation and sulfidation of Fe-Cr model alloys
Materials and Corrosion **69** (6), 678-689 (2018)

Individuelle Anteile:

C. Stephan-Scherb: Planung und Durchführung der Korrosionsexperimente, Auswertung der Daten und Schreiben der Publikation

K. Nützmann: Planung und Durchführung der Korrosionsexperimente und Probenpräparationen, Auswertung der Daten

A. Kranzmann: Unterstützung bei der Experimentplanung und Durchführung

M. Klaus, C. Genzel: Aufbau der EDDI-Anlage und Unterstützung bei der Experimentdurchführung

Wesentlich Inhalte der Publikation:

- Echtzeitstudie der frühen Korrosion von Fe₂Cr und Fe₉Cr in 0,5 % SO₂ und 99,5 % Ar unter 650 °C
- Verwendung von weißer Röntgenstrahlung bis 120 keV an der EDDI Beamline am Synchrotron BESSY II zur qualitativen Phasenbestimmung und Betrachtung der Korrosionskinetik
- Für beide Modelllegierungen erfolgt ein simultanes Wachstum von Magnetit und Troilit.
- Schwefel diffundiert durch eine anfänglich gebildete Oxidschicht, um mit den Legierungskomponenten Troilit zu bilden.
- Das auf Fe₉Cr gebildete Fe-Cr-Oxid mit Spinellstruktur hat keine schützende Funktion, da Cr-reicher Troilit in der inneren Korrosionszone gebildet wird und zu erheblichem Materialverlust führt.

Zusätzlich zu denen in der Publikation betrachteten Fe₂Cr und Fe₉Cr-Modelllegierungen werden im folgenden Kapitel auch die Modelllegierungen Fe und Fe₁₃Cr untersucht.

6.1 Echtzeit („*in situ*“) - Betrachtung der Korrosion mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD)

Korrosionsschichten und Veränderungen im Grundmaterial werden hauptsächlich nach vorher festgelegten Auslagerungszeiten mit verschiedenen Mikroskopie- und Beugungstechniken wie beispielsweise optische Mikroskopie, Elektronenstrahlmikrosondenanalyse, Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung untersucht. Große Bemühungen werden unternommen, Materialveränderungen ebenfalls in Echtzeit („*in situ*“) zu analysieren, beispielsweise mittels „Environmental SEM“ (ESEM) oder „Environmental TEM“ (E-TEM), die geringe Drücke eines Umgebungsgases in der Probenkammer zulassen^{66,67}. Der Einsatz von hochkorrosiven und giftigen Gasen, wie SO₂ ist dagegen nicht möglich. Eine weitere Einschränkung dieser Techniken ist auch die Messung der Korrosionsprodukte – sowohl hinsichtlich Qualität als auch Quantität. ESEM erlaubt nur die Betrachtung der Probenoberfläche und eine Phasenbestimmung mittels EDX. Das E-TEM ermöglicht zwar EDX und Beugung zur Bestimmung der Korrosionsphasen, ist aber auf einen sehr kleinen Probenbereich reduziert. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung sich bildender Korrosionsphasen eignet sich Röntgenbeugung sehr gut. Experimente zur Beobachtung der Hochtemperatur-Oxidation von ferritischen Stählen wurden bereits von Kolarik et al. durchgeführt⁶⁸. Deren Experimente erlaubten aber nicht den Einsatz von starken korrosiven Gasen wie SO₂ oder von Gasmischungen.

Um die Korrosion mit stark korrosive Gasen in Echtzeit mittels Röntgenbeugung verfolgen zu können, wurde in der Arbeitsgruppe ein Korrosionsreaktor konstruiert, der sowohl röntgentransparent als auch korrosionsresistent ist. Der Aufbau und die Funktionsweise der *in situ*-Reaktionskammer sind in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Die *in situ*-Messungen erfolgten mit weißer Röntgenstrahlung, in sog. energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD), bei der bestimmte Netzebenen aller Phasen simultan die Laue-Bedingung erfüllen. Die Probe wird mit polychromatischer, weißer Röntgenstrahlung beleuchtet, sodass alle Beugungsreflexe simultan bei einem festen Einstrahlwinkel θ generiert werden. Das entstehende Beugungsspektrum ist somit eine Funktion der Energie. Die Aufnahme der Beugungsspektren erfolgt als Funktion der Zeit an einer flachen Feststoffprobe während der Reaktion mit heißen, korrosiven Gasen an der Oberfläche.

Von den vier Modelllegierungen wurde jeweils eine Probe in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt in der *in situ*-Kammer ausgelagert (Tabelle 6-1) und die Intensitätsverläufe ausgewählter Reflexe ausgewertet.

Tabelle 6-1: Materialien und Auslagerungszeiten

Material	Auslagerungszeit in h
Fe	9
Fe2Cr	5
Fe9Cr	24
Fe13Cr	24

6.2 Identifizierung der Phasen und Auswertung der EDXRD-Spektren

Die Reflexlagen für jede thermodynamisch mögliche Phase wurden mit Hilfe der Strukturparameter (Tab. 6-2) simuliert. Im Anschluss an die EDXRD-Experimente in der *in situ*-Kammer wurden die Korrosionsschichten der Proben in einem konventionellen Laborröntgendiffraktometer mit monochromatischer Co-K α -Strahlung und sekundärem Fe-Filter untersucht, um die finale Phasenzusammensetzung zu ermitteln. Dies dient als Basis zur Ermittlung möglicher Reaktionsphasen für das EDXRD-Spektrum. Abbildung 6-1 zeigt die Diffraktogramme von *in situ*-Proben aller vier Legierungen, gemessen mit monochromatischer Co-K α -Strahlung. Eindeutig identifizierbare Phasen sind Hämatit (Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄), Troilit (FeS), Wüstit (FeO) und Ferrit (α -Fe). Chromit hat die gleiche Raumgruppe wie Magnetit, weshalb die Reflexlagen sehr nah beieinanderliegen und Chromit in Abbildung 6-1 nicht separat aufgeführt ist. Selbiges gilt auch für den Maghemit, der darüber hinaus auch nicht in den vorhergehenden Auslagerungsversuchen (vgl. Kapitel 4) identifiziert werden konnte und daher nicht weiter betrachtet wird.

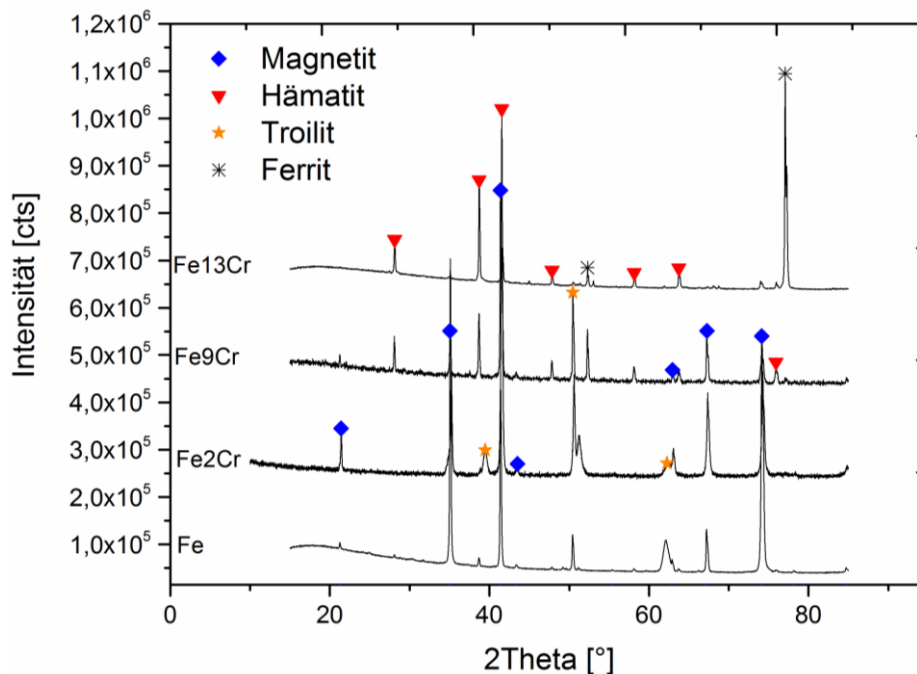


Abbildung 6-1: Diffraktogramme der Korrosionsschichten nach dem *in situ*-Experiment mit monochromatischer Co-K α -Strahlung gemessen im GIXRD-Verfahren

Die Strukturdaten der aus den Diffraktogrammen ermittelten Phasen (Tabelle 6-2) sind Grundlage für die Simulation der Reflexlagen im EDXRD-Spektrum. Aus der Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6-1)$$

(n – Beugungsordnung, λ – Wellenlänge, d_{hkl} – Netzebenenabstand aus den ICSD Einträgen, θ – Einfallswinkel) und der Gleichung für die Energie E eines Photons

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6-2)$$

(h – Planck'sche Wirkungsquantum, c – Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) ergibt sich die energiedispersive Bragg-Gleichung zur Ermittlung der Reflexlagen im EDXRD-Spektrum:

$$E = \frac{n * hc}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (6-3)$$

Die Abschätzung der Reflexintensitäten I_{hkl} erfolgte über den Strukturfaktor F_{hkl} nach dem Zusammenhang⁵¹ $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$. Der Strukturfaktor ist die Amplitude der gestreuten Welle und die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung $F(\vec{r}^*)$ und enthält die Atomkoordinaten $x_j; y_j; z_j$ in der Elementarzelle mit der allgemeinen Formel

$$F(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{r}^*) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (6-4)$$

(f_j – Atomformfaktor unter Berücksichtigung der thermischen Schwingung).

Tabelle 6-2: Strukturparameter der Reaktionsprodukte

Phase	ICSD-Eintrag	Raumgruppe	Kristallsystem	Gitterparameter in Å
FeO (Wüstit)	27 237	$Fm\bar{3}m$	Kubisch	$a = 4.30(4)$
α -Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	161 290	$R\bar{3}c$	Trigonal	$a = 5.03599(3)$, $c = 13.7816(9)$
Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	165 105	$Fd\bar{3}m$	Kubisch	$a = 8.405(5)$
FeCr ₂ O ₄ (Chromit)	171 121	$Fd\bar{3}m$	Kubisch	$a = 8.3765(2)$
α -Fe (Ferrit)	631 727	$Im\bar{3}m$	Kubisch	$a = 2.861(1)$
FeS (Troilit)	31 963	$P\bar{6}2c$	Hexagonal	$a = 5.962(2)$, $c = 11.750(3)$

Abbildung 6-2 zeigt die errechneten Reflexlagen im energiedispersiven Spektrum der wichtigsten sechs Phasen und der Reflexe, die mehr als 10 % Intensität haben.

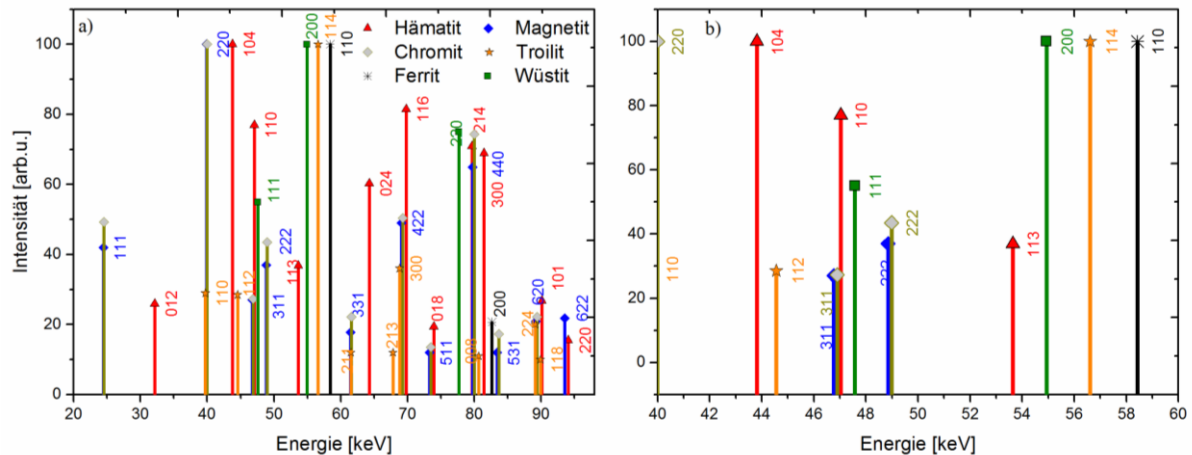


Abbildung 6-2: Errechnete Reflexlagen der zu erwartenden Korrosionsphasen bei Raumtemperatur des gesamten Beugungsspektrums (a) und des für folgende Auswertungen relevanten Bereiches zwischen 40 und 60 keV (b).

In den gemessenen Beugungsspektren tritt nur ein geringer Teil der theoretisch möglichen Reflexe auf. Grund dafür ist ein Vorzugswachstum (Textur) bestimmter Kristallflächen (und somit bestimmter Reflexe) abhängig von der Orientierung des darunterliegenden Grundmetalls (vgl. Kap. 4.1 Orientierungsabhängigkeit der Oxide vom Grundmetall anhand Fe13Cr) und ein

hoher Untergrund, der kleine Reflexe nicht zeigt. Die gemessenen Beugungsspektren sind im Vergleich zu den errechneten Reflexlagen durch den Temperatureinfluss zu geringeren Energiepositionen verschoben. Die Netzebenenabstände d_{hkl} dehnen sich durch die Temperatur aus, was im reziproken Beugungsraum zu Reflexlagen bei geringeren Energien führt. Die Reflexverschiebung nimmt mit steigender Energie zu. Am Beispiel der Fe2Cr- und Fe9Cr-Proben wurde der Versatz anhand der gemessenen Daten bestimmt und ist in Abbildung 6-3 aufgetragen.

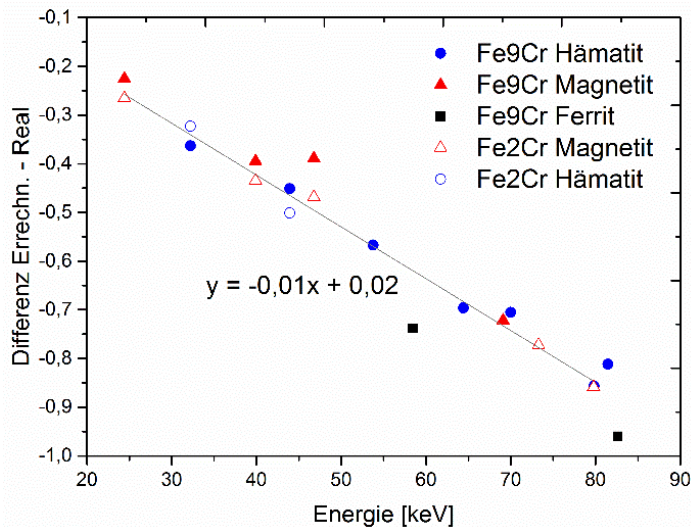


Abbildung 6-3: Versatz der Reflexpositionen der gemessenen EDXRD-Spektren im Vergleich zu den errechneten Reflexlagen

Für die im Folgenden gezeigten Intensitätsverläufe über die Zeit wurden die in Tabelle 6-3 aufgelisteten Reflexe verwendet.

Tabelle 6-3: Reflexauswahl für die Intensitätsverlaufsauswertung je Material

Material	Reflexlage in keV				
	Ferrit (110)	Magnetit/ Chromit (311)	Troilit (114)	Hämatit (104)	Wüstit (200)
Fe	57,7	46,2	55,8	43,5	54,6
Fe2Cr	57,7	46,2	55,8	43,5	54,6
Fe9Cr	57,7	46,3	55,8	43,5	54,6
Fe13Cr	81,6 (200)	46,3	55,8	43,5	-

Die Zuordnung der Reflexe erfolgte mit Hilfe der monochromatischen XRD-Messungen und der Analyse der Mikrostruktur (vgl. Kap. 6.3) auf Basis der errechneten Reflexlagen. Die Ferritreflexe lassen sich eindeutig am Anfang eines Experimentes zuordnen, da diese als erstes auftreten und anfangs die höchste Intensität besitzen. Die Zuordnung von Wüstit bei 54,6 keV und Troilit bei 55,8 keV (vgl. Abb. 6-2b) ist eindeutig, da es keine Überlappungen mit starken Reflexen anderer Phasen gibt. Der Reflex bei 43,5 keV passt inklusive des Temperaturversatzes theoretisch auf Troilit 112 oder Hämatit 104. Gegen Troilit spricht zum einen ein anderer Intensitätsverlauf als der des eindeutig als Troilit identifizierten Reflexes bei 55,8 keV.

Weiterhin tritt der 43,5-keV-Reflex bei Fe beispielsweise nur mit geringer Intensität auf, obwohl viel Troilit in diesen Korrosionsschichten zu erwarten ist. Bei Fe₁₃Cr hingegen ist wenig Troilit dafür viel Hämatit zu erwarten und der 43,5-keV-Reflex tritt mit hoher Intensität auf. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei 43,5 keV um Hämatit handelt. Der Reflex bei 46,2 keV kann theoretisch Magnetit/Chromit 311, Hämatit 110 oder Wüstit 111 zugeordnet werden. Gegen Wüstit und Hämatit sprechen andere Intensitätsverläufe als die der eindeutig als Wüstit in Fe und Fe₂Cr und Hämatit in Fe₉Cr und Fe₁₃Cr identifizierten Reflexe. Außerdem ist der 46,2-keV-Reflex in allen Proben einer der stärksten Reflexe und eine durchgehend stark auftretende Phase ist Magnetit/Chromit (vgl. Abb. 6-1). Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei 46,2 keV um Magnetit/Chromit handelt.

Um die Intensitäten der ausgewählten Reflexe je Phase quantitativ bestimmen zu können, wurden die Reflexe jedes Spektrums mit einer Gaußkurve angepasst und die integrale Intensität sowie die Position des Reflexmaximums bestimmt. Die Reflexanalyse erfolgte mit der Software Origin Pro 9.1G. Abbildung 6-4 zeigt exemplarisch einen Gauss Fit von Hämatit nach 770 min gewachsen auf Fe₁₃Cr. Die Counts wurden über die Energie gemessen, die linear in Zeilennummern zur mathematischen Auswertung umgerechnet werden.

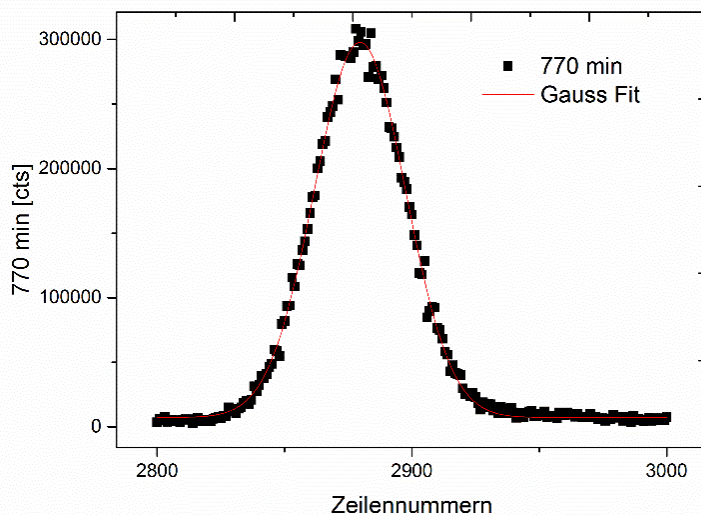


Abbildung 6-4: Gauss Fit, exemplarisch gezeigt an Hämatit gewachsen auf Fe₁₃Cr nach 770 min aufgetragen über Zeilennummern, die der Energie entsprechen

6.3 Geometrie und Absorption des Informationsvolumens

Zu Beginn jeder Messung wird der Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert, indem die Höhe der Probe auf einen z-Wert gesetzt wird, der die Hälfte der maximalen Beugungsintensität zeigt. Dieser z-Wert bleibt im Laufe des Korrosionsprozesses unverändert. Abbildung 6-5 zeigt eine schematische Darstellung des Informationsvolumens, aus dem die ausgewerteten Signale stammen. Während der Korrosion kommt es unter Volumenzunahme zur Umwandlung von metallischem Fe und Cr zu Oxiden und Sulfiden und zu einem Rückzug der Metallgrenzfläche. Zum Zeitpunkt t_0 befindet sich bereits die Hälfte des Informationsvolumens im Material und erfährt Absorption. Mit wachsender Korrosionsschicht nach außen und nach innen wandern mehr Korrosionsprodukte in das Informationsvolumen, sodass deren Signal stärker wird. Das Signal des Ferrits wird durch Materialverlust und die Bildung der inneren Korrosionszone schwächer (Zeitpunkt t_1). Naturgemäß erfahren die an der Grenze zum Gas liegenden Bereiche zum Zeitpunkt t_1 weniger Absorption als die am unteren Ende des Informationsvolumens liegenden Phasen, und haben somit ein stärkeres Signal. Befindet sich das gesamte Informationsvolumen im Material, entstehen Bereiche über und unter dem Informationsvolumen, die nicht mehr vom Strahl erfasst werden und somit nicht mehr detektiert werden (rot gestrichelte Bereiche in Abb. 6-5, Zeitpunkt t_2), es kommt zur sog. Defokussierung.

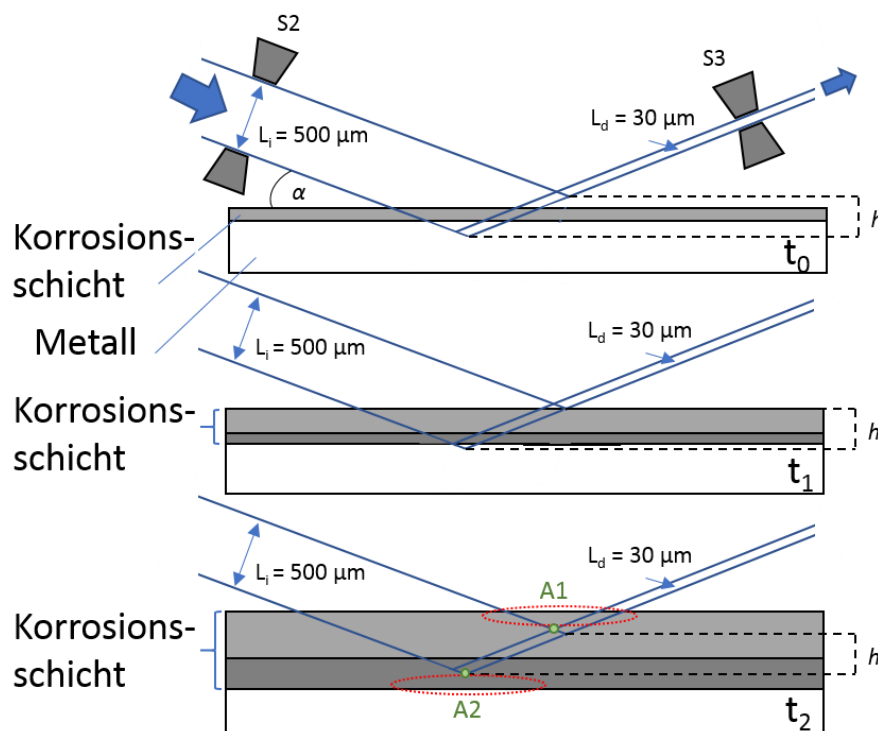


Abbildung 6-5: Lage und Geometrie des Informationsvolumens an der EDDI-Beamline, modifiziert nach Juricic et. al (2010)⁶⁹

Die Geometrie des Informationsvolumens ist abhängig von der Geometrie des eintreffenden Synchrotronstrahls, die durch die Blende 2 (S2) bestimmt wird und eine Höhe von $500 \mu\text{m}$ hat, und der Geometrie des in den Detektor gehenden, gebeugten Strahls, der durch die Blende S3 bestimmt wird und eine Höhe von $30 \mu\text{m}$ hat. Aus der Strahlgeometrie ergibt sich die Höhe des Informationsvolumens h nach der Gleichung⁶⁹:

$$h = \frac{L_i}{\sin 2\alpha} \sin \alpha + \frac{L_d}{2 \cos \alpha} \quad (6-5)$$

(L_i – Durchmesser des eintreffenden Strahls, α – Einfallswinkel, L_d – Durchmesser des gebeugten Strahls) mit 265 μm . Ist das Ferritsignal erloschen, hat es somit ca. 132,5 μm Materialverlust gegeben (Zeitpunkt t_1).

Ein stärkerer, signalmindernder Effekt ist die Absorption durch die Korrosionsschicht selbst. Die Transmission kann annäherungsweise durch das Lambert Beer'sche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{I}{I_0}(E, \rho, d) = e^{-\mu(E, \rho)x(d)} \quad (6-6)$$

(I – Intensität nach der Absorption, I_0 – Intensität des Primärstrahls, μ – Linearer Absorptionskoeffizient, x – Weglänge der Strahlung durch das Material, ρ – Dichte des Materials, E – Energie der eingetragenen Strahlung).

Der lineare Absorptionskoeffizient μ ist abhängig von der Dichte des Materials ρ und der Energie der eingetragenen Strahlung. Somit variiert μ über das gemessene EDXRD-Spektrum. Werte für den linearen Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von Material und Energie können der NIST⁷⁰-Seite entnommen werden und befinden sich in Anhang L. Zur Abschätzung der Transmission für den vorliegenden Fall, wird die Materialzusammensetzung konstant auf eine Mischung von 10 % Hämatit ($\rho = 5,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$), 10 % Wüstit ($\rho = 5,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$), 40 % Magnetit ($\rho = 5,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) und 40 % Troilit ($\rho = 4,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) gesetzt und ein mittlerer linearer Absorptionskoeffizient bestimmt.

Die Weglänge x ist abhängig von dem Einstrahlwinkel θ , der Dicke der Korrosionsschicht d und der Strahlgeometrie. Zur Abschätzung der Absorption für den vorliegenden experimentellen Aufbau wird die Transmission für den kürzesten (Beugungspunkt A1 in Abb. 6-5) und den längsten Strahlweg betrachtet (Beugungspunkt 2 in Abb. 6-5). Die Weglänge des Strahls x kann mit Dicke der Korrosionsschicht d und dem Sinus des Einstrahlwinkels von $\theta = 3^\circ$ über die Sinusfunktion berechnet werden:

$$\text{A1} \quad x = \frac{2(d - \frac{h}{2})}{\sin \theta} \quad (6-7)$$

$$\text{A2} \quad x = \frac{2(d + \frac{h}{2})}{\sin \theta} \quad (6-8)$$

Im Falle des kürzesten Weges A1 findet so lange keine Absorption statt, wie die Schichtdicke kleiner $h/2$, d.h. 132,5 μm , ist. Im Falle des längsten Weges A2 findet bereits Absorption ohne Korrosionsschicht statt.

Die Transmission ist jetzt eine Funktion der Energie und der Weglänge x und kann beschrieben werden über:

$$\frac{I}{I_0}(E, d) = e^{-\mu(E)x} \quad (6-9)$$

Die Absorption ist dabei 1 - Transmission und wurde in Abhängigkeit von Energie und Schichtdicke berechnet. Abbildung 6-6 zeigt die Absorption für die Fälle A1, A2 und gemittelt. Das in diesem Kapitel betrachtete Energiespektrum von 40 – 60 keV hat im Mittel bei 50 µm Schichtdicke eine Absorption von ca. 50 % für 60 keV bis 100 % für 40 keV. Vom tiefsten Punkt des Informationsvolumens (Fall A2) kommen bereits keine Signale mehr in den Detektor. Für die mächtigen Korrosionsschichten auf den niedriglegierten Metallen Fe und Fe2Cr, die Schichtdicken bis 350 µm aufweisen, spielt die Absorption eine entscheidende Rolle, da ab ca. 150 µm nur noch die näher am Gas gelegenen Bereiche der Korrosionsschicht Signale liefern. Die hier errechneten Werte beziehen sich auf eine porenfreie Schichtdicke. Da die Schicht jedoch immer Poren aufweist, verschieben sich die Werte in der Realität zu geringeren Absorptionswerten.

Die Abnahme eines Reflexsignals kann somit immer eine Kombination aus Defokussierung und Absorption sein und ist nicht zwangsläufig das Verschwinden einer Phase.

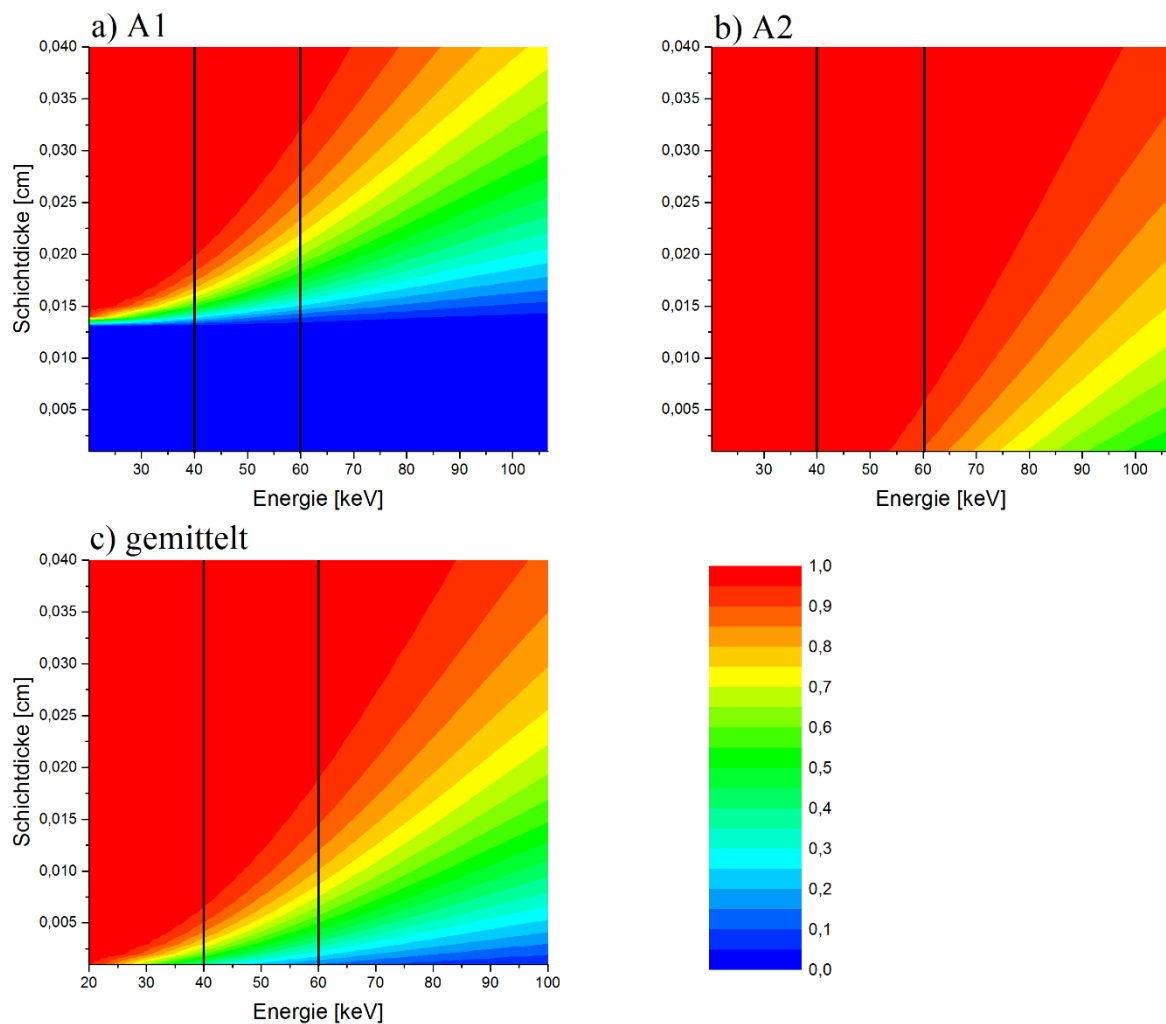


Abbildung 6-6: Absorption in Abhängigkeit von Schichtdicke und Energie für den kürzesten Strahlweg (a) und den längsten Strahlweg (b) mit dem markierten Energiebereich 40-60 keV, der die meisten ausgewerteten Reflexe enthält.

6.4 Mikrostruktur der in Echtzeit gebildeten Korrosionsschichten

Abbildung 6-7 zeigt die Korrosionsschicht auf Fe nach 9 h Auslagerungszeit im Querschliff als EDX-Elementkartierung der Elemente Fe, O und S und als lichtoptisches Foto. Sowohl im lichtoptischen Foto als auch in den Elementkartierungen ist eine dreiteilige Schichtung der Korrosionsschicht parallel zum Grundmetall erkennbar, in der die Körnung von Gas in Richtung Metall feinkörniger wird. Zwischen Korrosionsschicht und Metall existiert eine Lücke, die mit Epoxidharz gefüllt ist. Direkt am Metallrand befinden sich grobkörnige Kristallite aus Fe und S. Innerhalb der Korrosionsschicht ist Fe gleichmäßig verteilt. O und S sind gegensätzlich verteilt, d.h. in Bereichen mit S ist kein O und umgekehrt. Ausgehend von den EDX-Elementkartierungen und den Diffraktogrammen (vgl. Abb. 6-1) besteht die Schicht aus zwei Phasen, Magnetit und Troilit. Die Dicke der Korrosionsschicht beläuft sich auf ca. 350 μm . Die oberen 100 μm sind stark zerklüftet und die Troilite weisen eine säulenförmige Struktur auf.

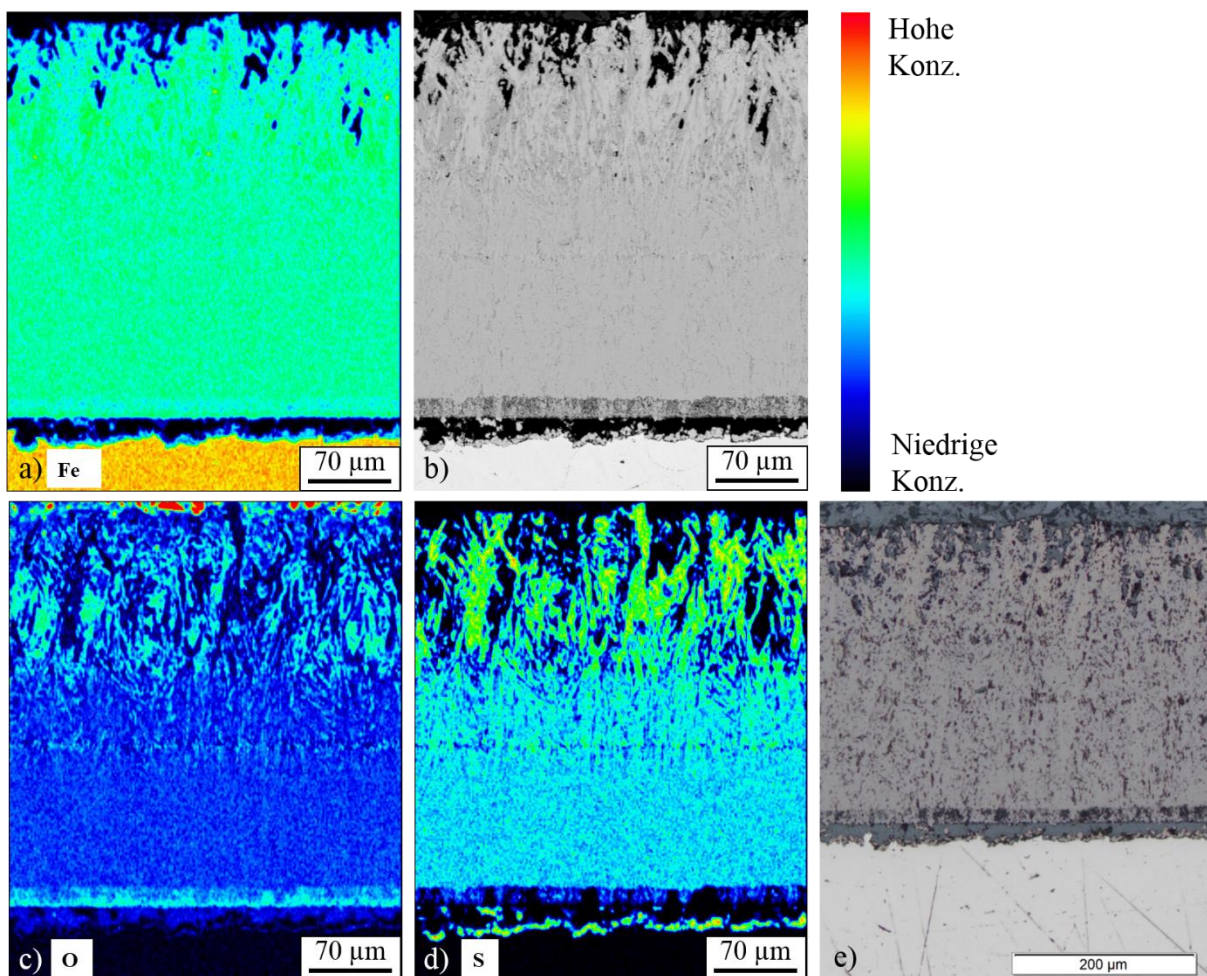


Abbildung 6-7: Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe im Querschliff: a-d) EDX-Mapping, e) Lichtoptisches Foto mit Einbettmittel (hellgrauer Kontrast) über der Schicht und in einer Lücke zwischen Metall und Schicht

Die gebildete Korrosionsschicht auf Fe₂Cr nach 5 h Auslagerungszeit ist im Querschliff in Abbildung 6-8 dargestellt. Bei dem hier dargestellten Bereich handelt es sich um einen Randbereich der Schicht, da der überwiegende Teil noch während der Abkühlung im Experiment abgeplatzt ist. Die Elementkartierungen von Fe, Cr, O und S sind in Abb. 6-8a, b,

d, e dargestellt, ein lichtoptisches Foto der Korrosionsschicht zeigt Abb. 6-8f. Besonders im lichtoptischen Foto ist eine Dreiteilung der Korrosionsschicht erkennbar. An der Grenze Gas/Korrosionsschicht befindet sich im lichtoptischen Foto eine dünne Schicht mit hellgrauem Kontrast und dem höchsten Sauerstoffgehalt, weshalb es sich vermutlich um Hämatit handelt. Im Diffraktogramm ist der Hämatit allerdings nicht detektiert worden. Unter dem Hämatit liegt eine sehr poröse schwefelfreie Eisenoxidschicht. Ausgehend vom Farbkontrast handelt es sich um Magnetit. Unterhalb des Magnetits folgt – ähnlich der Korrosionsschicht auf Fe – eine feinkörnige Schicht aus Magnetit und Troilit, erkennbar auch an den gelblichen Bereichen im lichtoptischen Foto. Auch hier sind O und S gegensätzlich verteilt. Wie auch bei reinem Fe existiert zwischen Korrosionsschicht und Grundmetall eine Lücke, an der sich die Schicht abgehoben hat. Die Lücke ist umgeben von zwei dünnen Cr-reichen Schichten. An der Oberseite der Lücke, d.h. an der Unterseite der Korrosionsschicht, befindet sich eine Cr-Fe-Oxidschicht ohne Schwefel. An der Grenze zum Grundmetall befindet sich eine Cr-Fe-Troilitschicht ohne Sauerstoff. Die Korrosionsschicht ohne Lücke hat eine Dicke von ca. 40 μm .

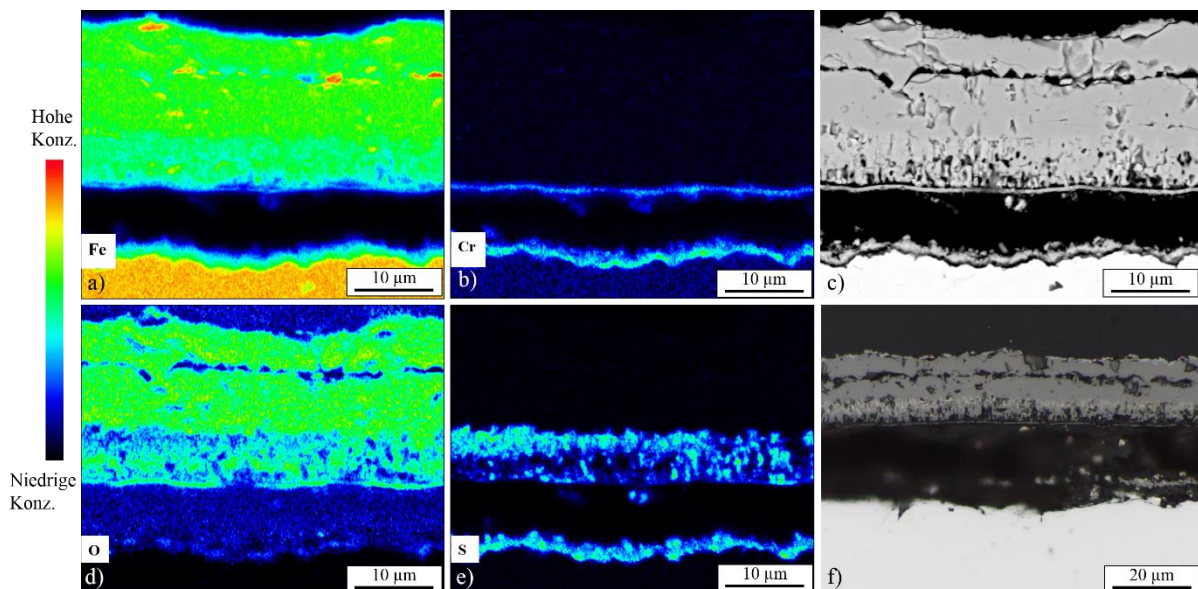


Abbildung 6-8: Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe₂Cr im Querschliff: a-e) EDX-Mapping, e) Lichtoptisches Foto

Auf Fe₉Cr hat sich nach 24 h Auslagerungszeit ebenfalls eine stark poröse Korrosionsschicht gebildet, die sich aber im Vergleich zu Fe und Fe₂Cr nicht vom Grundmetall gelöst hat. Abbildungen 6-9a, b, d, e zeigen die EDX-Elementkartierungen Fe, Cr, O und S und Abbildung 6-9f ein lichtoptisches Foto. Die Korrosionsschicht auf Fe₉Cr ist im Gegensatz zu den Korrosionsschichten von Fe und Fe₂Cr klar in eine äußere und innere Korrosionszone einteilbar (rote Linie in Abb. 6-9f). Die äußere Korrosionsschicht weist große Poren auf und besteht ausschließlich aus Fe-Oxiden. Der höchste O-Gehalt befindet sich an der Grenze zum Gas im Hämatit. Unter dem Hämatit befindet sich Magnetit. Die innere Korrosionszone ist teilweise herausgebrochen, zeigt aber dennoch eine Mischung aus Cr-Fe-Oxid ohne Schwefel und Fe-Troiliten ohne oder mit sehr wenig Cr. Die Troilite sind stärker in der unteren Hälfte der inneren Korrosionszone an der Grenze zum Metall ausgeprägt. Am rechten Rand der Elementkarten zeigt sich zusätzlich eine interne Korrosion in Form von Cr-S-Ausscheidungen. Die äußere

Korrosionszone hat ca. eine Dicke von 25 μm . Die innere Korrosionszone ist nicht durchgehend und hat im Maximum eine Tiefe von ca. 15 μm .

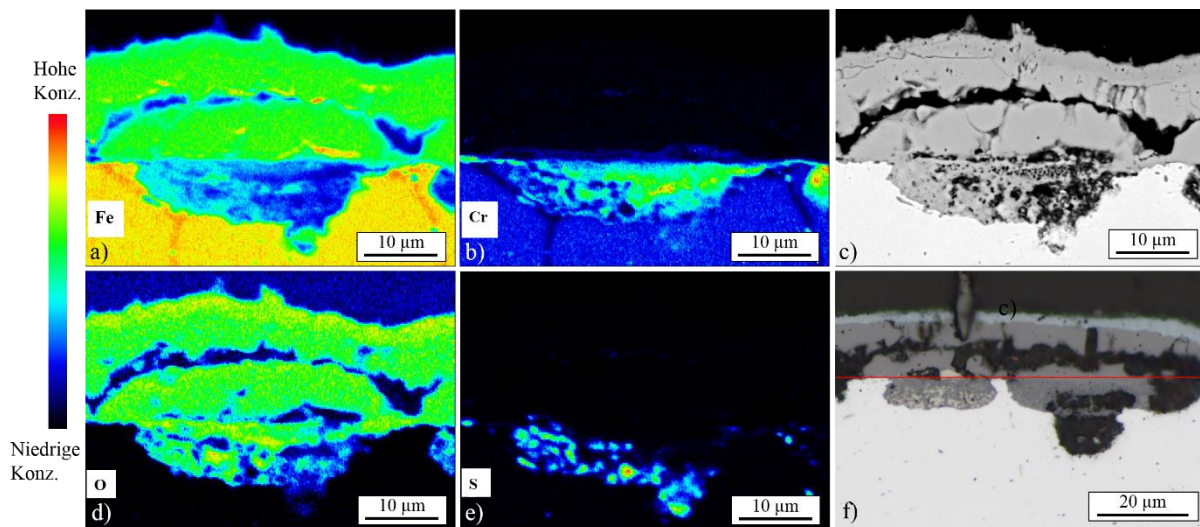


Abbildung 6-9: Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe₉Cr im Querschliff: a-e) EDX-Mapping, e) Lichtoptisches Foto

Die Korrosionsschicht auf Fe₁₃Cr nach 24 h Auslagerungszeit (Abb. 6-10 a-f) ähnelt stark der Korrosionsschicht auf Fe₉Cr. Die Schicht unterteilt sich ebenfalls in eine äußere und innere Zone (vgl. rote Linie Abb. 6-10f). Im Gegensatz zu Fe₉Cr besteht die äußere Korrosionszone aber aus wesentlich mehr Hämatit (vgl. hellgrauer Kontrast im lichtoptischen Foto Abb. 6-10f). Die innere Korrosionszone besteht gleichermaßen aus einem Cr-Fe-Oxid und einem Troilit. Der Troilit auf Fe₁₃Cr enthält aber deutlich mehr Cr als auf Fe₉Cr. Deutlich erkennbar ist auch die interne Korrosion von Murchisit-Ausscheidungen in den Korngrenzen im Grundmetall (vgl. Kapitel 5). Sowohl die äußere als auch die innere Korrosionszone sind nicht durchgehend, sondern treten in Form von Inseln auf. Die maximale Dicke der äußeren Zone ist ca. 20 μm , die der inneren ca. 15 μm .

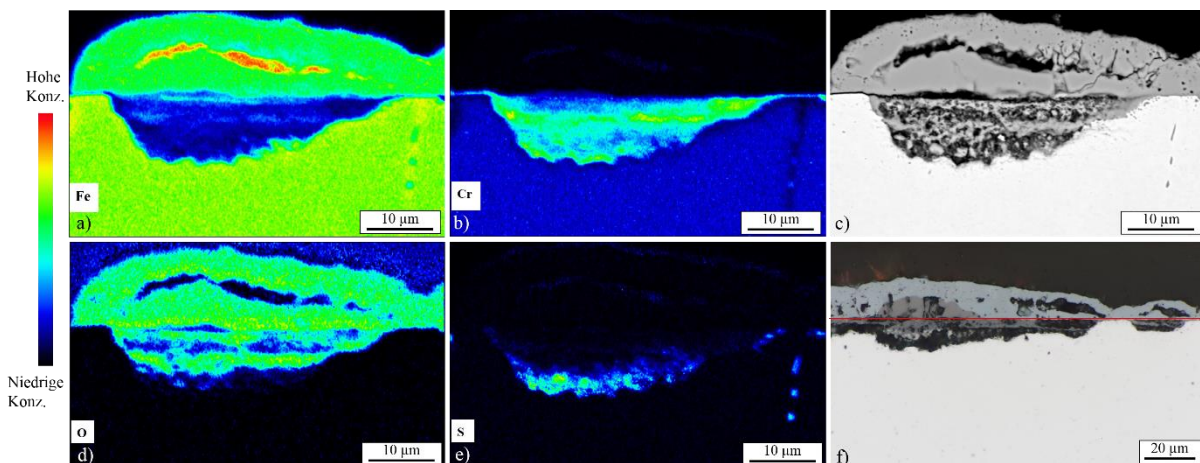


Abbildung 6-10: Mikrostruktur der Korrosionsschicht auf Fe₁₃Cr im Querschliff: a-e) EDX-Mapping, e) Lichtoptisches Foto

6.5 Wachstumskinetik

Das komplette EDXRD-Spektrum von 20-90 keV der vier untersuchten Materialien ist in Abbildung 6-11 in Form von Dichtediagrammen dargestellt. Die näher charakterisierten Reflexe je Phase (Tabelle 6-3) sind je Material in der rechten Spalte von Abbildung 6-11 dargestellt und befinden sich im Bereich von 40-60 keV. Die gestrichelten Linien symbolisieren die idealen Reflexlagen der Hauptphasen und dienen der übergreifenden Orientierung in allen vier Materialien. Bei Reflex 1 handelt es sich um Hämatit 104, Reflex 2 ist Magnetit 311, Reflex 3 ist Wüstit 200, Reflex 4 ist Troilit 114 und Reflex 5 ist das Grundmetall Ferrit 110.

Materialübergreifend fällt auf, dass der Hämatit-Reflex (43,5 keV, Reflex 1) mit steigendem Cr-Gehalt an Intensität zunimmt und eine leichte Verschiebung zu höheren Energien auftritt. Der Magnetitreflex (46,2 keV, Reflex 2) zeigt ebenfalls höhere Intensitäten bei höheren Cr-Gehältern, was zum einen auf die Doppellage mit Chromit und zum anderen an einem sehr nahe liegenden Hämatitreflex bei 46,5 keV zurückzuführen sein könnte. Die Reflex-Doppellage zeigt sich außerdem in der deutlichen Verschiebung des 46,2-keV-Reflexe zu höheren Energien. Magnetit und Chromit kristallisieren in derselben Struktur und zwischen den Endgliedern Fe_3O_4 und FeCr_2O_4 ist jedes beliebige Mischungsverhältnis von Fe und Cr und somit auch jede Reflexlage zwischen den Endgliedern möglich. Der Wüstitreflex (Reflex 3, 54,6 keV) ist bei Fe und Fe_2Cr sehr stark ausgeprägt. Fe_9Cr zeigt geringe Intensitäten des Wüstitreflexes zwischen 300 und 550 min Auslagerungszeit, Fe_{13}Cr zeigt kein Wüstit. Die Intensität des Troilitreflexe bei 55,7 keV (Reflex 4) ist bei Fe am stärksten ausgeprägt und nimmt mit steigendem Cr-Gehalt ab. Der Ferritreflex (Reflex 5, 57,7 keV) zeigt ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Energien mit steigendem Cr-Gehalt des Grundmetalls. Seine Intensität nimmt für Fe und Fe_2Cr im zeitlichen Verlauf ab und geht gegen 0. Die hier betrachtete Fe_{13}Cr -Probe weist eine starke Textur nach 200 auf, sodass der Ferritreflex bei 57,7 keV nur sehr geringe Intensitäten zeigt (Abb. 6-11g). Für die weiteren Auswertungen des Intensitätsverlaufs wurde der deutliche stärkere Reflex bei 81,6 keV verwendet.

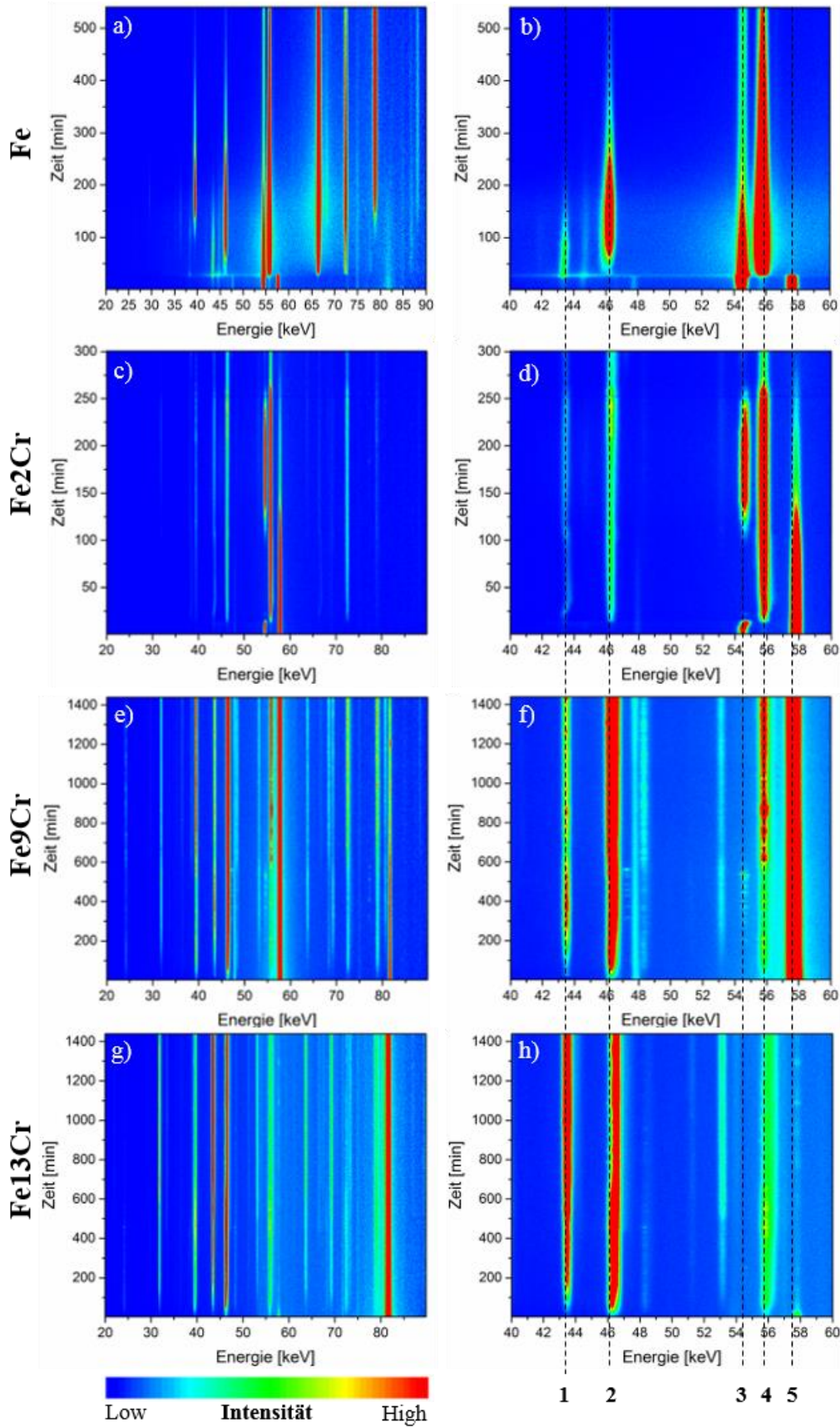


Abbildung 6-11: a, c, e, g) Dichtediagramm des gesamten Energiespektrums 20-90 keV aller 4 Materialien und b, d, f, h) ausgeschnittener Energiebereich 40-60 keV, der die 5 näher charakterisierten Reflexe der Hauptphasen beinhaltet (1-Hämatit, 2-Magnetit/ Chromit, 3-Wüstit, 4-Troilit, 5-Ferrit), erweitert und modifiziert nach Stephan-Scherb et al.⁷¹

Im Vergleich der Modelllegierungen untereinander fällt eine Verschiebung der Oxid- und Troilitreflexlagen zu höheren Energien mit steigendem Cr-Gehalt des Grundmetalls auf. Abbildung 6-12 zeigt die mittleren Reflexpositionen je Phase und Legierung in Differenz zur Reflexposition dieser Phase auf reinem Fe aufgetragen über den Cr-Gehalt. Magnetit, Wüstit und Troilit zeigen einen deutlichen Versatz der mittleren Reflexposition um ca. 0,2 keV zu höheren Energien. Hämatit hingegen verändert seine mittlere Reflexposition über den Cr-Gehalt kaum.

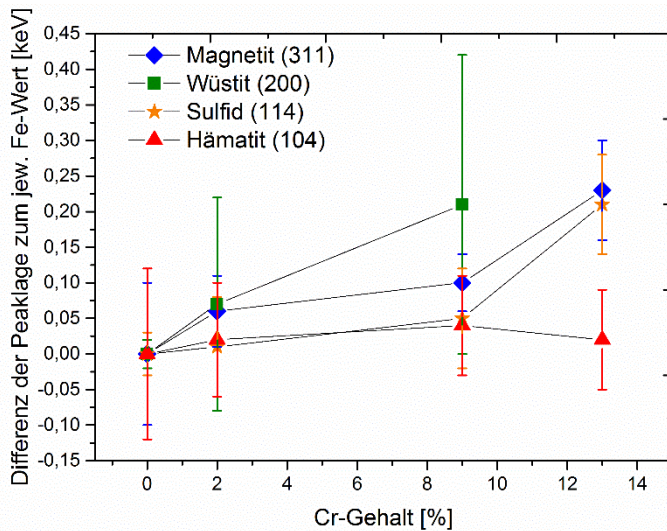


Abbildung 6-12: Reflexverschiebung mit steigendem Cr-Gehalt des Grundmetalls

Bei genauerer Betrachtung des Magnetitreflexes auf Fe13Cr fällt eine Doppelreflexlage im Intensitätsverlauf auf. Abbildung 6-13a zeigt den ursprünglich als Magnetit deklarierten Reflex bei 46,2 keV. Bereits nach 172 min Auslagerungszeit (Abb. 6-13b) tritt deutlich ein zweiter Reflex bei 46,5 keV auf, der im weiteren Verlauf zum Hauptreflex wird.

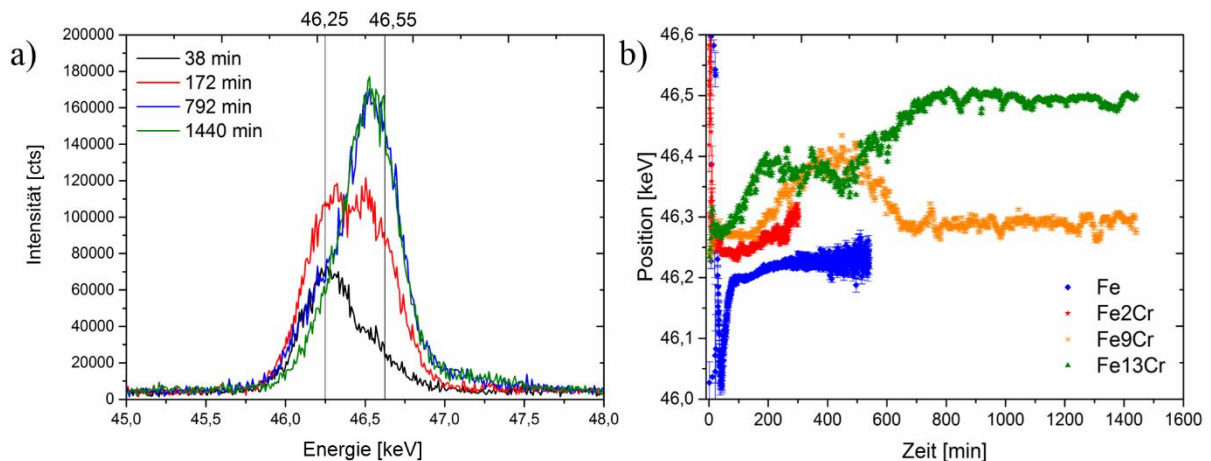


Abbildung 6-13: Doppelreflexlage des Magnetitreflexes auf Fe13Cr (a) und Verlauf der Reflexpositionen des 46,3-keV-Reflexe aller Modelllegierungen (b)

Der Reflex bei 46,5 keV ist entweder auf Chromit 311 oder auf Hämatit 110 zurückzuführen. Der Versatz von Magnetit 311 zu Chromit 311 beträgt 0,12 keV, der Versatz von Magnetit 311 zu Hämatit 110 beträgt 0,27 keV. Der hier gemessene Versatz beträgt ca. 0,3 keV (Reflexentfaltung siehe Anhang M). Somit handelt es sich bei dem Reflex bei 46,5 keV sehr

wahrscheinlich um Hämatit 110 und der Intensitätsverlauf des Magnetits 311 ist nur in den ersten Minuten aussagekräftig, so lange die Reflexposition bei ca. 46,2 keV (Magnetit) bis ca. 46,4 keV liegt. Verschiebt sich die Reflexlage weiter, wird hauptsächlich der Hämatitreflex bei 46,55 keV erfasst und nicht mehr der Magnetit. Abbildung 6-13b zeigt den Verlauf der Reflexposition für den 46,2 keV Reflex für alle vier Modelllegierungen. Für Fe bleibt dieser relativ konstant bei 46,25 keV, was reinem Magnetit entspricht. Bei Fe₂Cr sieht man bereits von Beginn an einen Einbau des Chroms und somit eine Verschiebung des Reflexes bis ca. 46,3 keV. Auf Fe₉Cr zeigt sich bis ca. 500 min eine kontinuierliche Verschiebung von Cr-haltigem Magnetit hin zu einem Doppelreflex Magnetit-Hämatit. Nach 500 min gewinnt der Magnetit hingegen wieder die Oberhand und die Reflexposition verschiebt sich wieder zurück zur Ausgangsposition bei ca. 46,27 keV und somit zu reinem Magnetit (Darstellung der Doppelreflexlage auf Fe₉Cr siehe Anhang N). Bei Fe₁₃Cr kommt es ebenfalls zu einer kontinuierlichen Verschiebung des Magnetits hin zu einem Doppelreflex Magnetit-Hämatit bis ca. 450 min. Anschließend verschiebt sich der Reflex weiter zu 46,5 keV und geht in Hämatit 110 über. Obwohl in Cr-haltigen Legierungen das Magnetit-/Chromsignal als Einzelreflex ausgewertet wurde, können trotzdem beide Phasen simultan existieren. Die Existenz geringer Mengen Chromit wird mit der Verschiebung der Reflexlage zu Hämatit nicht ausgeschlossen. Neben dem Einbau eines Fremdatoms kann eine Reflexverschiebung auch durch Druckspannungen während des Wachstums entstehen, wie es in Juricic et al. (2010)⁶⁹ dargestellt wurde, jedoch käme es dann zur Verschiebung des gesamten Einzelreflexes und nicht zum Auftreten eines Doppelreflexes.

Abbildung 6-14 zeigt die Intensitätsverläufe über die jeweilige Auslagerungszeit der in Abbildung 6-10 selektierten Reflexe je Material. Im Anhang O finden sich die gleichen Intensitätsverläufe mit normierten Intensitäten, um die Intensitätsverläufe schwacher Reflexe besser beurteilen zu können.

Fe

Auf reinem Eisen (Fe) wächst bis ca. 30 min hauptsächlich Wüstit während zeitgleich das Ferritsignal abnimmt (Abb. 6-14a). Wüstit hat sein Maximum bei 30 min, danach nimmt das Wüstitsignal wieder ab und Magnetit sowie Troilit fangen an zu wachsen. Bei knapp 100 min hat Troilit ein Maximum und nimmt anschließend wieder rapide ab. Das Maximum des Magnetitreflexes liegt später bei ca. 180 min. Auch das Signal des Magnetits nimmt nach 180 min wieder rapide ab. Hämatit zeigt die ersten 100 min ein deutliches Signal, danach nimmt es ab und verschwindet nach ca. 200 min vollständig.

Abbildung 6-15a zeigt das Verhältnis Magnetit/ Hämatit über die Zeit im relevanten Wachstumszeitraum von 25 bis 250 min. Bis ca. 160 min wächst das Verhältnis kontinuierlich an, d.h. Magnetit wächst stärker. Anschließend ist kein Trend mehr erkennbar, was an der zunehmenden Auslöschung des Hämatits liegt. Abbildung 6-15b zeigt das Verhältnis Magnetit über Troilit der normierten Intensitäten. Zu Beginn steigt der obere Kurvenverlauf (oranger Kreis) linear mit der Steigung ~2 an, was für ein simultanes Wachstum beider Phasen und die konstante Bildung der doppelten Menge Magnetit zu Troilit spricht. Bei dem Verhältnis 2:1 von O:S in SO₂ bedeutet dies, dass das komplette SO₂-Molekül reagiert und kein Schwefel abdampft.

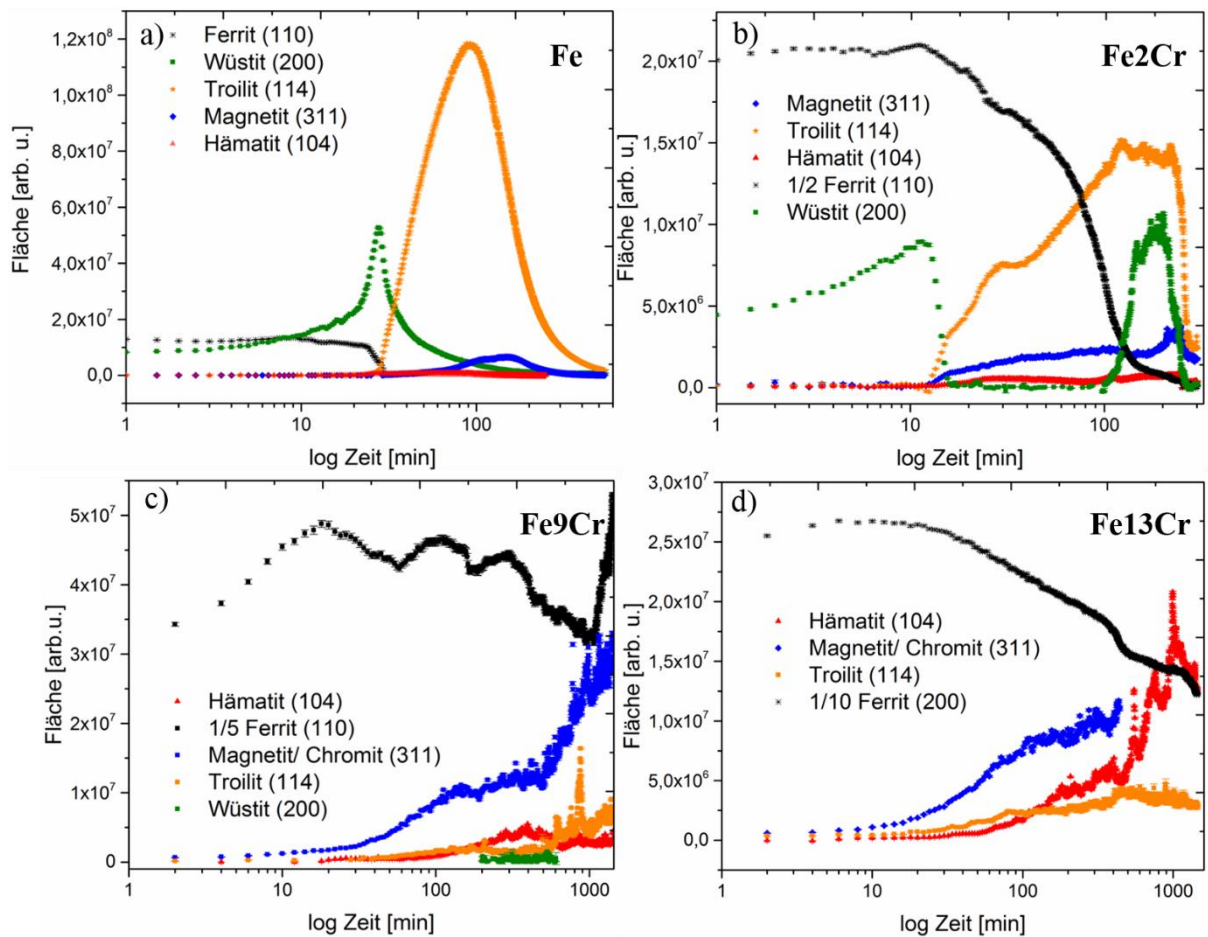


Abbildung 6-14: Intensitätsverläufe ausgewählter Reflexe der wichtigsten Phasen in allen vier Modelllegierungen, erweitert und modifiziert nach Stephan et al.⁷¹

Anschließend folgt eine Phase, in der Schwefel zunimmt, Magnetit aber abnimmt, weil Magnetit verstärkt in dem dem Gas zugewandten Teil der Korrosionsschicht wächst. Troilit wächst primär im Inneren der Schicht, welches länger im Informationsvolumen verbleibt. Der untere Kurvenverlauf zeigt die Abnahme beider Phasen durch zunehmende Absorption.

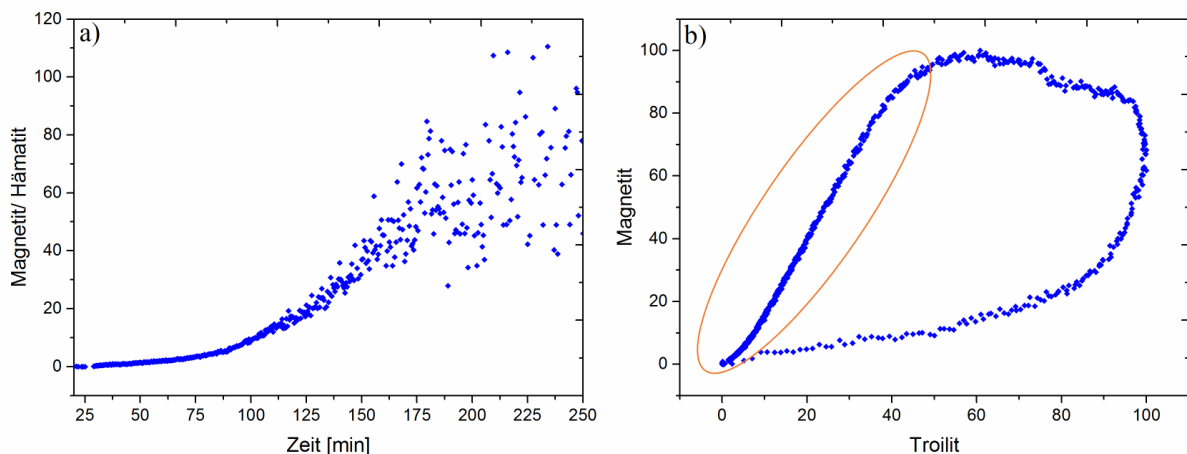


Abbildung 6-15: Verhältnis von Magnetit/ Hämatit über die Zeit (a) und Magnetit über Troilit der normierten Intensitäten (b)

Fe₂Cr

Fe₂Cr zeigt in den ersten 15 min Wüstit, der anschließend verschwindet, nach ca. 120 min aber wiedererscheint (Abb. 6-14b). Sobald Wüstit verschwindet, fangen Magnetit, Troilit und Hämatit an kontinuierlich bis 250 min zu wachsen und nehmen danach wieder rapide ab. Auch Wüstit verschwindet nach gut 200 min wieder. Nach Auftreten des Wüstits wächst Magnetit aber stärker weiter und Troilit bleibt konstant.

Das Verhältnis Magnetit zu Hämatit über die Zeit steigt und fällt abwechselnd, was nicht für ein kontinuierliches Wachstum spricht, sondern für ein alternierendes Wachstum (Abb. 6-16a). Abbildung 6-16b zeigt Magnetit aufgetragen über Troilit. Das Verhältnis Magnetit/Troilit steigt erst annähernd linear an, was auch auf Fe₂Cr für ein simultanes Wachstum von Magnetit und Troilit spricht. Nach 200 min verlieren alle Phasen nacheinander durch Absorption an Intensität. Wüstit verliert nach 250 min als erstes an Intensität, gefolgt von Hämatit, Magnetit und Troilit.

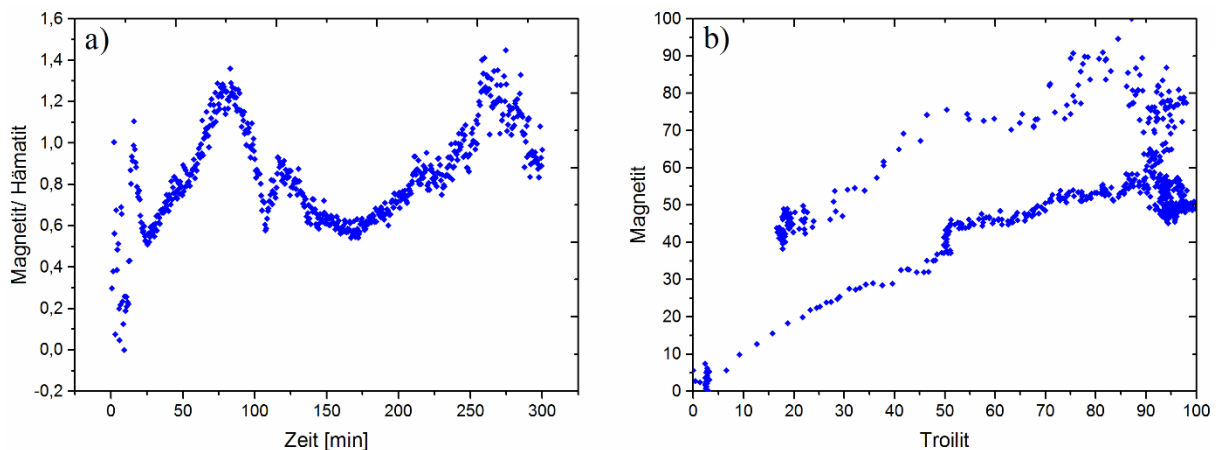


Abbildung 6-16: Verhältnis Magnetit/ Hämatit über die Zeit auf Fe₂Cr (a) und Magnetit über Troilit (b)

Fe₉Cr

Alle Oxidphasen und Troilit auf Fe₉Cr zeigen ein moderates Wachstum bis ca. 500 min (Abb. 6-14c). Im Anschluss kommt es zu einem verstärkten Wachstum von Magnetit und Troilit. Hämatit hingegen nimmt temporär leicht ab und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Troilit zeigt ein kurzzeitiges Maximum bei ca. 850 min. Das Ferritsignal verliert bis ca. 1000 min im Mittel an Intensität, steigt anschließend aber wieder deutlich. Zwischen 200 und 600 min zeigt auch Fe₉Cr ein schwaches Signal Wüstit.

Im weiteren Korrosionsprozess unterliegt Hämatit wie beim Fe₂Cr erheblichen Schwankungen. Das Verhältnis Magnetit/Hämatit zeigt einen ähnlichen alternierenden Verlauf wie Fe₂Cr (Abb. 6-17a). Auch auf Fe₉Cr scheint das Wachstum von Magnetit/Chromit und Troilit aneinander „gekoppelt“ zu sein, da sie einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigen. Die Auftragung des Magnetits/Chromits über Troilit zeigt ein überwiegend simultanes Wachstum (Abb. 6-17b).

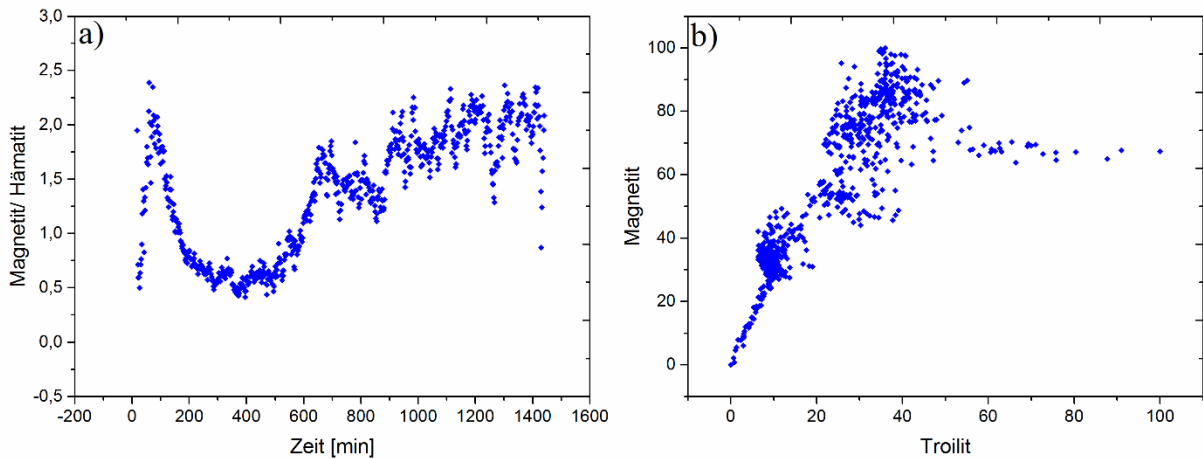


Abbildung 6-17: Auftragung Magnetit über Troilit für Fe9Cr

Fe13Cr

Fe13Cr zeigt für alle Oxid- und Troilitphasen bis ca. 450 min ein kontinuierliches Wachstum (Abb. 6-14d). Nach 450 min verschwindet der Magnetitreflex während der Hämatitreflex 110 stark anwächst und den Magnetitreflex überdeckt. Der Hämatitreflex 104 fängt in diesem Zeitraum auch stärker anzusteigen als zuvor und erreicht bei ca. 1000 min ein Maximum. Der Troilitreflex bleibt nach ca. 500 min temporär konstant und nimmt nach ca. 700 min geringfügig ab. Fe13Cr zeigt kein Wüstit.

Das Verhältnis Magnetit/Hämatit zeigt in den ersten 50 min ein konstantes Wachstum und anschließend eine konstante Abnahme, in der Hämatit stärker wird (Abb. 6-18a). Dies bestätigt sich auch in der Verschiebung des Magnetitreflexes. Der leichte Anstieg ab 450 min ist dem Übergang der Reflexlage von Magnetit zu Hämatit geschuldet. Der Kurvenverlauf von Magnetit/Chromit und Troilit ist auch bei Fe13Cr stark gekoppelt, sodass ein simultanes Wachstum vermutet wird (Abb. 6-18b).

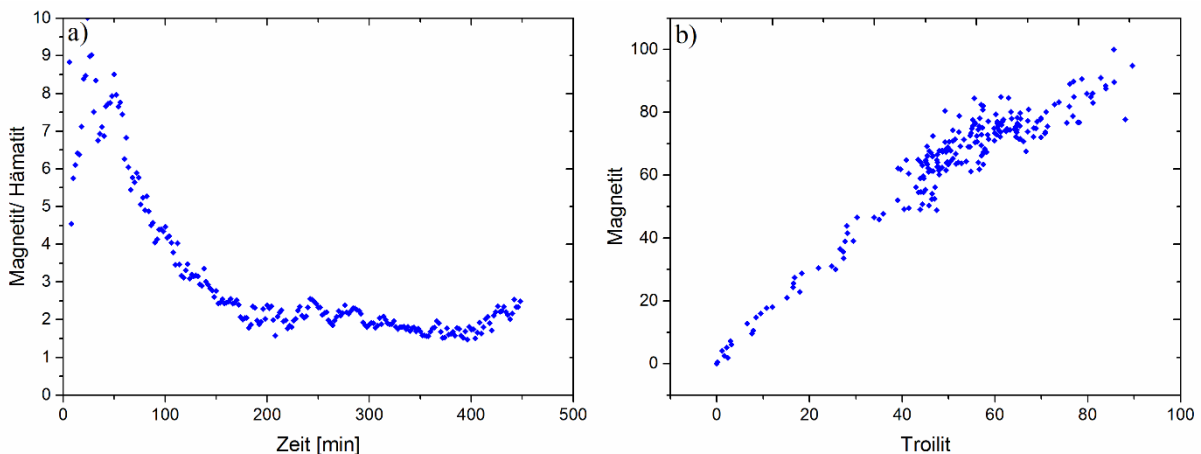


Abbildung 6-18: Verhältnis von Magnetit/ Hämatit über die Zeit (a) und Magnetit über Troilit der normierten Intensitäten (b), beide bis 450 min Auslagerungszeit

6.6 Zusammenfassung der Betrachtung der Korrosion in Echtzeit

Die in diesem Kapitel vorgestellte Betrachtung der Korrosion mittels einer *in situ*-Korrosionskammer eignet sich bevorzugt für Schichtdicken, die von dem Informationsvolumen komplett abgedeckt werden. Die Detektion des Ausgangsmaterials Ferrit garantiert auch die Detektion der Signale tiefer gelegener Korrosionsprodukte. Die Stärke der *in situ*-Betrachtung mit EDXRD liegt in der qualitativen Phasenauswertung im Anfangsstadium der Korrosion.

Die anfängliche Wüstitbildung auf Fe als auch auf Fe₂Cr ist der Verunreinigung des Argons während des Aufheizens zuzuschreiben, da bereits nach dem Aufheizen ohne SO₂-Zufuhr ein Oxidfilm auf der Probe beobachtet werden konnte. Obwohl für Fe₉Cr und Fe₁₃Cr kein Wüstit im Anfangsstadium beobachtet wurde, wird dennoch von einer bereits bestehenden Oxidschicht bei SO₂-Zufuhr ausgegangen. Die „Inkubationszeit“, ab der die weiteren Korrosionsprodukte anfangen zu wachsen, umfasst den Transport des SO₂ von der Gasmischstation zur Probe und das Phasenwachstum bis zu einer Menge, die mit EDXRD detektierbar ist.

6.6.1 Fe

Nachdem SO₂ die Fe-Probe erreicht, kommt es zu einem rapiden Abfall des Wüstitsignals durch die Aufoxidierung zu Magnetit. Bereits jetzt ist die Korrosionsschicht so dick bzw. das Ferritsignal durch Verschiebung der Metallgrenzfläche so schwach, dass der Ferritreflex vollständig verschwindet. Im Gegensatz zu Fe₂Cr ist auf Fe kein Wüstitsignal im späteren Korrosionsprozess zu erkennen. Hier bleibt offen, ob dies der Realität entspricht oder das Signal durch Absorption und Defokussierung nicht im Detektor ankommt. Hämatit, der an der Grenze zum Gas wächst, verliert nach ca. 80 min an Intensität und verschwindet nach 250 min. Da es keinen Grund gibt, dass sich Hämatit nach erst 80 min und an der Oberfläche, die keine Änderung in der Gaszusammensetzung erfährt, umwandeln sollte, ist das Hochwachsen der Schicht aus dem Informationsvolumen ursächlich. Auffällig ist jedoch, dass sich Hämatit zeitgleich mit Magnetit und Troilit bildet, jedoch später als Wüstit. Dies deutet darauf hin, dass sich bei Eintreffen des SO₂ erst eine dünne Schicht Hämatit in Kontakt zum Gas bildet und alle weiteren Phasen unterhalb des Hämatits gebildet werden. Magnetit und Troilit sind Hauptbestandteile der Korrosionsschicht auf Fe und wachsen simultan ab ca. 30 min (Abb. 6-16c). Nach ca. 400 min sind fast alle Reflexe durch Absorption verschwunden. Nach der Absorptionskarte in Abb. 6-6a hat die Korrosionsschicht nach 400 min somit bereits eine Dicke von ca. 200 µm.

6.6.2 Fe₂Cr

Mit Eintreffen des SO₂ nach 15 min wachsen auf Fe₂Cr Hämatit, Magnetit und Troilit simultan stark. Der anfänglich gebildete Wüstit nimmt zeitgleich rapide ab durch Aufoxidierung zu Magnetit und Hämatit. Auffallend ist allerdings, dass Wüstit nach 100 min wieder anfängt zu wachsen und erst nach 200 min durch Herauswachsen aus dem Informationsvolumen und/oder Absorption des Signals wieder an Intensität verliert. Zeitgleich zum zweiten Auftreten des Wüstits verlieren Hämatit und Magnetit an Signal, da sie aus dem Informationsvolumen herauswachsen. Hämatit wächst bis 25 min stark an, unterliegt anschließend aber Schwankungen. Die aus der Mikrostruktur entnommene Fe-Cr-Oxidschicht ist aus den *in situ*-Daten nur schwer ablesbar. Der Reflexverschiebung von Magnetit zu Chromit findet erst mit zunehmender Auslagerungszeit statt, was auf eine Bildung des Fe-Cr-Oxids nach der Bildung

von Magnetit und Troilit deutet. Möglicherweise ist die Schicht zu dünn, um detektiert zu werden, oder der in Abbildung 6-8 dargestellte Randbereich der Probe erfährt eine andere Gaszusammensetzung als der gemessene Zentrumsbereich (Gas strömt in der *in situ*-Reaktionskammer senkrecht auf die Probe, vgl. Kap. 3).

6.6.3 Fe₉Cr

Im Gegensatz zu Fe und Fe₂Cr bildet Fe₉Cr keinen anfänglichen Wüstit, sodass es keinen deutlichen Marker gibt, wann SO₂ auf die Probe trifft. Da der experimentelle Aufbau allerdings identisch ist, wird es mindestens 15 min dauern wie bei Fe₂Cr. Bei knapp 20 min fängt Hämatit an zu wachsen, was bei den vorigen Proben ebenfalls mit dem Eintreffen von SO₂ geschah. Da Magnetit/Chromit bereits bei 7-8 min in Erscheinung tritt, wird vermutet, dass sich statt Wüstit Magnetit/Chromit auf Fe₉Cr durch die Verunreinigung gebildet hat. Auffällig ist bei Fe₉Cr, dass sich mit Eintreffen des SO₂ nicht sofort Troilit bildet, wie bei Fe und Fe₂Cr, sondern es erst zu Hämatit- und Magnetit-/Chromitbildung kommt. Erst bei 30 min ist ein Troilit signal detektierbar. Die Reflexverschiebung von Magnetit zu Hämatit tritt ab ca. 150 min ein (Abb. 6-13b), d.h. bis dahin wird hauptsächlich Magnetit gebildet, nach 150 min auch Hämatit. Dennoch deutet die Verschiebung im Vergleich zur Reflexposition des Magnetits auf reinem Eisen auf einen Cr-Einbau. Ob es sich dabei um eine Cr-haltige Magnetitphase oder zwei Phasen (reiner Magnetit in der äußeren und Cr-haltiger Magnetit in der inneren Korrosionszone) handelt, kann nicht geklärt werden. Von 300 bis 500 min werden Magnetit und Hämatit als Doppelreflex detektiert. Anschließend verschiebt sich der Reflex zurück zur reinen Magnetitlage, was für die Bildung von weiterem Magnetit spricht, während Hämatit konstant bleibt. Dass Hämatit aus dem Informationsvolumen wächst, kann bei einer 40 µm dicken Schicht ausgeschlossen werden.

Zwischen 200 und 600 min bildet auch Fe₉Cr minimal Wüstit. Da sich dieser aufgrund des Sauerstoffpartialdruckes unterhalb des Magnetits/Chromits bilden muss, wird er an der Grenze zum Metall vermutet.

6.6.4 Fe₁₃Cr

Die erste auftretende Phase auf Fe₁₃Cr ist Magnetit/Chromit durch die Verunreinigung im Argon. Im Gegensatz zu Fe₉Cr wächst auf Fe₁₃Cr nach Magnetit schon Troilit bei ca. 10 min und erst bei ca. 20 min der Hämatit. Alle drei Phasen wachsen bis ca. 400 min kontinuierlich an. Nach ca. 450 min schwächt sich das Troilitwachstum ab und das Magnetit/Chromit-Signal verschwindet stark (vgl. Abb. 6-14d, Übergang Magnetit in Hämatitsignal bei 46,4 keV). Hämatit wächst von da an stark bis zu einem Maximum bei ca. 900 min, was zum einen auf die Verschiebung des Informationsvolumens zurückzuführen ist, da Magnetit/Chromit und Troilit primär in der inneren Korrosionszone vorhanden sind (vgl. Mikrostruktur Abb. 6-10) und deren Signal durch Absorption gemindert wird. Zum anderen kommt es aber auch zur Aufoxidierung des Magnetits in der äußeren Korrosionszone, da in der Mikrostruktur nur noch wenig Magnetit in der äußeren Zone erkennbar ist. Hämatit ist das Hauptoxid in der äußeren Korrosionszone auf Fe₁₃Cr.

6.6.5 Einfluss des Chroms auf die Korrosion in Echtzeit-Betrachtung

Die genaue quantitative Auswertung der integralen Reflexintensitäten ist aufgrund von Absorption und Defokussierung zwar fehlerbehaftet, jedoch zeigen sich deutlich höhere integrale Reflexintensitäten für mengenmäßig stärker auftretende Phasen. Abbildung 6-19 zeigt den Vergleich der integralen Reflexintensitäten des Troilitreflexes 114 (Abb. 6-19a) und des Hämatitreflexes 104 (Abb. 6-19b) für alle vier Modelllegierungen über die normierte Auslagerungszeit.

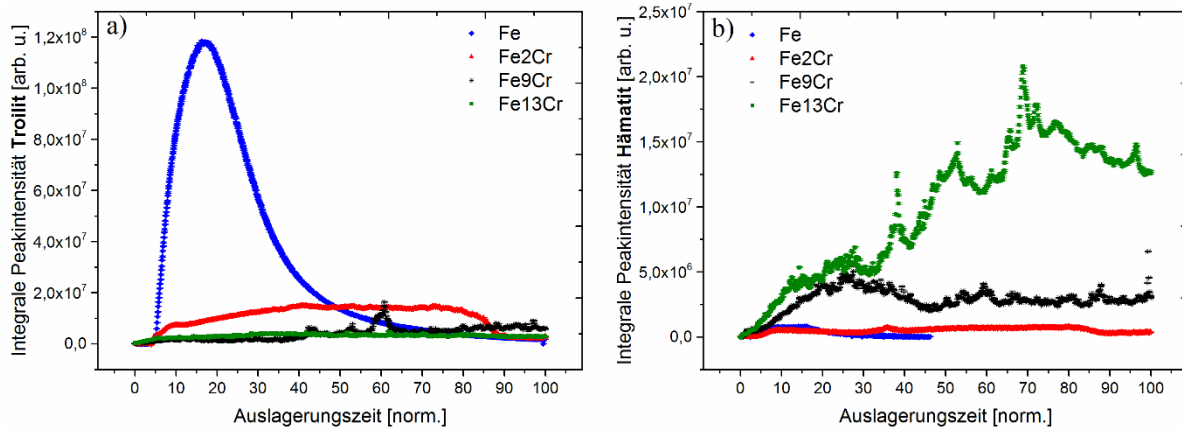


Abbildung 6-19: Vergleich der integralen Intensitäten von Troilit 114 (a) und Hämatit 104 (b)

Aus Abbildung 6-19a wird deutlich, dass mit steigendem Cr-Gehalt die Troilitmenge in der Korrosionsschicht abnimmt. Fe zeigt mit Abstand die höchsten Troilitintensitäten. Sind bereits 2 % Cr im Grundmaterial, nimmt die Troilitmenge um den Faktor 6 ab. Initial zeigen Fe9Cr und Fe13Cr ähnliche Troilitmengen, jedoch nimmt die Troilitmenge in Fe9Cr mit steigender Auslagerungszeit zu. Die Menge an Hämatit in allen vier Modelllegierungen ist in Abbildungen 6-23b dargestellt. Hier zeigt sich im Vergleich zur Troilitmenge ein gegensätzlicher Verlauf. Mit steigendem Cr-Gehalt nimmt die Hämatitmenge deutlich zu. Zwar wächst Hämatit auf Fe aus dem Informationsvolumen, jedoch zeigt sich in der Mikrostruktur im Gegensatz zu den Cr-haltigen Legierungen kein Hämatit. Die Hämatitmenge bleibt auf Fe über die gesamte Auslagerungszeit folglich gering.

Der Vergleich der Reflexpositionen des Magnetits (Abb. 6-13b) zeigt für alle Cr-haltigen Legierungen einen ähnlichen Startwert der Magnetitposition bei 46,25 keV trotz unterschiedlicher Cr-Anteile in der Legierung. Im weiteren Korrosionsverlauf kommt es zur Verschiebung dieser Reflexposition durch die Überlappung mit einem Hämatitreflex. Mit steigendem Cr-Gehalt werden die Korrosionsschichten dünner. Sehr wahrscheinlich mindert Cr demgemäß die Auswärtsdiffusion von Fe und senkt dessen Aktivität, was wiederum zu der Bildung von mehr Hämatit und weniger Troilit führt.

7 Diskussion der Ergebnisse

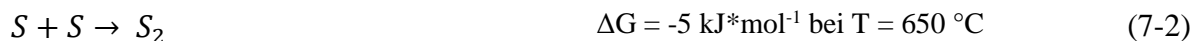
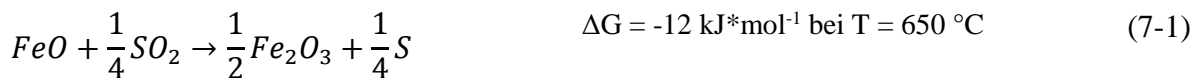
Ein gesetztes Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines Korrosionsmodells in SO₂ zu jeder Modelllegierung. Dazu wurde einerseits auf bewährte Rohröfen zurückgegriffen. Darüber hinaus wurden im Zeitrahmen dieser Promotion zwei neue Korrosionskammern konzipiert und eingesetzt, um die Korrosion nach sehr kurzen Auslagerungszeiten sowie *in situ* zu verfolgen. Auch wenn die Korrosionskammern noch Limitierungen aufweisen, ist es dennoch gelungen, zusätzlich wichtige Informationen für die Korrosionsmodelle zu erhalten.

Die nachfolgend beschriebenen Korrosionsmodelle basieren auf einer bereits gebildeten Oxidschicht und beschreiben den Wachstumsverlauf der Oxid- und Sulfidphasen im weiteren Korrosionsprozess.

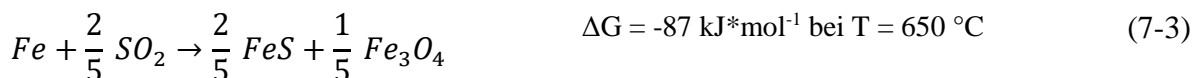
7.1 Korrosionsmodelle

7.1.1 Fe

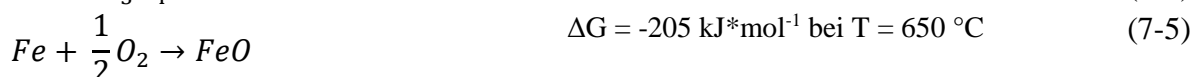
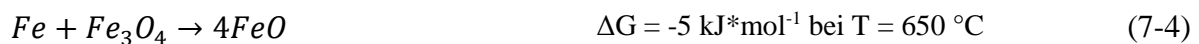
Aus den *in situ*-Daten wird deutlich, dass, sobald SO₂ auf die heiße Probe trifft, das in der Aufheizphase gebildete Oxid umgewandelt wird und sich Hämatit nach der Reaktion 7-1 bildet.



Schwefel dampft in dieser Anfangsphase ab oder wird elementar im Oxid gelöst. Für beide Thesen gibt es keine Beweise. Auch ist unklar, in welcher Form der Schwefel abdampft. Die stabilste Schwefelphase unter den gegebenen Bedingungen ist S₂ (Gleichung 7-2). Der Hämatit bleibt als dünne, im Querschliff nicht sichtbare Schicht an der Grenzfläche zum Gas während der gesamten Auslagerungszeit erhalten. Direkt darunter bildet sich jedoch eine schnell wachsende Schicht aus Magnetit und Troilit (Abb. 7-1c). Beide Phasen wachsen simultan, was auf die Reaktion



schließen lässt. Die μ XRD-Analyse zeigt neben Magnetit auch Wüstit in der dicht gewachsenen Schicht aus Mischoxiden und Sulfiden. McAdam und Young⁷² bestätigten Magnetit in ähnlichen Korrosionsschichtstrukturen auf Fe bei 800 °C mit vergleichbaren Partialdrücken (pO₂ = 4*10⁻¹⁵ atm (4*10⁻¹⁰ Pa), pS₂ = 8,3*10⁻⁷ atm (9*10⁻² Pa), pSO₂ = 2,5*10⁻⁴ atm (25 Pa)) mittels XRD. Wüstit bildet sich durch den Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks in der Schicht nach den Reaktionen:



Neben FeS werden auch geringe Mengen Sulfid mit S:Fe >1 gebildet, was aus den GIXRD-Daten der 10-min-Probe deutlich wird (Abb. 4-9b). Es wäre denkbar, dass der im Zuge der Hämatitbildung freiwerdende Schwefel dazu genutzt wird (Gleichung 7-1). Dies bedeutet auch, dass Schwefel leicht die Hämatitschicht an der Grenzfläche zum Gas passiert, wahlweise über Diffusion oder Risse sowie Poren. Nachweisbar ist, dass der Schwefeltransport mit zunehmender Auslagerungszeit abnimmt, da im weiteren Verlauf nur noch FeS gebildet wird. Die Bursts und die raue Oberfläche der Korrosionsschicht (Abb. 7-1d) sind das Ergebnis eines schnellen Schichtwachstums durch die Diffusion von Fe. Fe-Proben, die in SO₂ anderer Studien^{32,34,35} ausgelagert wurden, zeigen kein Burstwachstum, wahrscheinlich aufgrund einer höheren Konzentration an reaktivem Gas und einer höheren Temperatur im Vergleich zu dieser Arbeit. Es wird angenommen, dass die in früheren Studien gezeigte Korrosionsschicht aus zusammengewachsenen Bursts besteht, ähnlich der Korrosionsschicht nach 100 h dieser Arbeit (Abb. 7-1e).

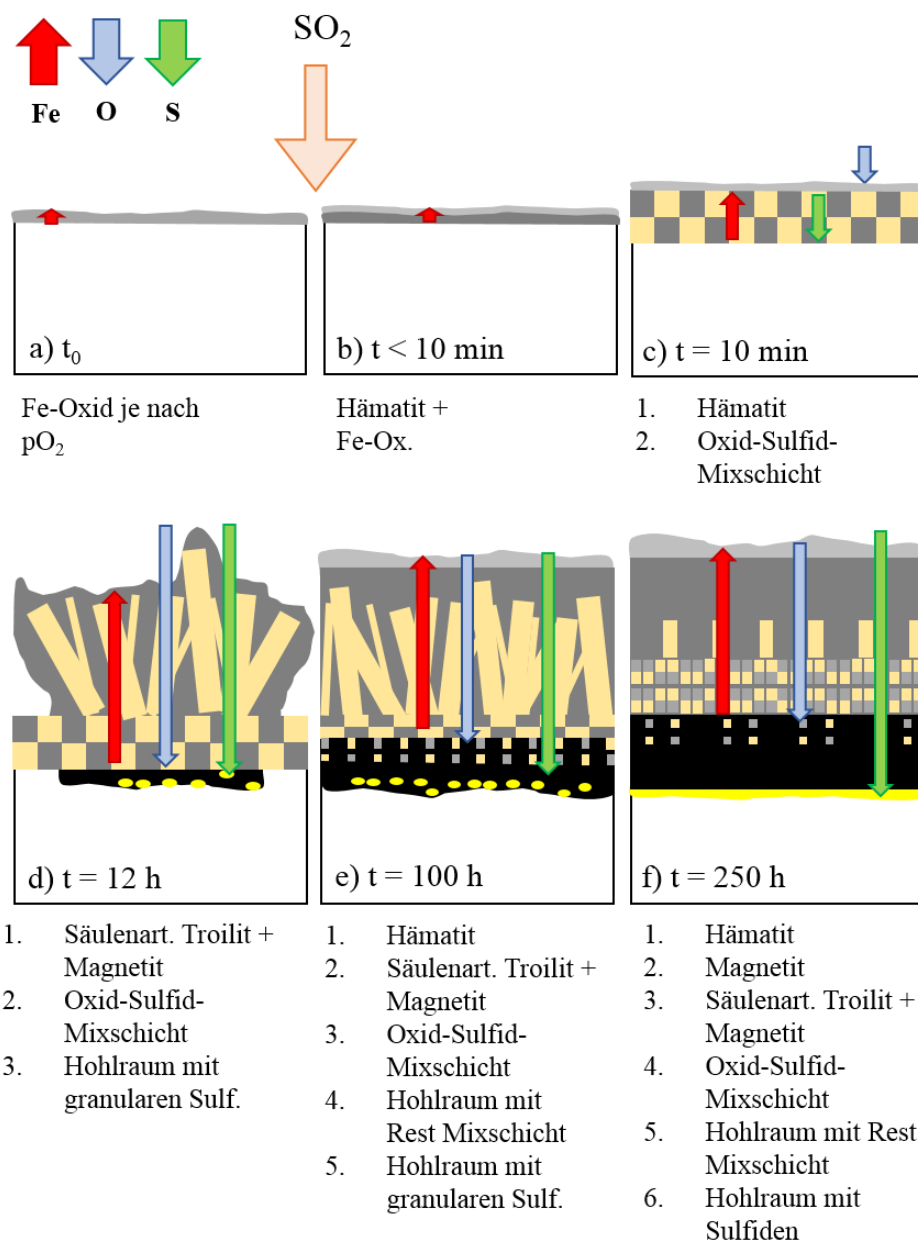


Abbildung 7-1: Korrosionsmodell auf Fe

Da in dieser Arbeit ein niedriger SO_2 -Partialdruck von 506 Pa verwendet wurde, wird ein langsames Schichtwachstum angenommen. Flatley und Birks³⁰ beschrieben auch ein Burst/Whisker-Wachstum ihrer Korrosionsschichten und nahmen an, dass die Versorgung mit Gasanionen unzureichend ist. Aufgrund des Wachstums von Magnetit und Troilit senkrecht zur Probenoberfläche innerhalb der Korrosionsschicht wird dieses Phänomen der schnellen Fe-Diffusion zugeschrieben, die durch die Anwesenheit von Metallsulfiden beschleunigt wird. Die säulenartigen Troilite sind umgeben von Magnetit und somit nicht in direktem Kontakt zum Reaktionsgas. Ab 12 h Auslagerungszeit zeigen die Troilite ein gerichtetes Wachstum senkrecht zur Probenoberfläche. Eine ähnliche Struktur beobachteten Gesmundo et al.³¹ mit 1 atm SO_2 (101325 Pa) bei 700 °C. Mit zunehmender Korrosionsschichtdicke kommt es zu einem verstärkten Wachstum von Magnetit gegenüber Sulfid. Dies zeigt sich deutlich in den Querschliffen der Auslagerungsexperimente nach 100 h, in denen eine sulfidfreie Magnetitschicht unter dem Hämatit sichtbar wird. Der über EDXRD beobachtete Prozess kann bereits früher eingesetzt haben als für das Auge im Querschliff sichtbar ist. Möglicherweise ist das verstärkte Wachstum von Magnetit gegenüber Troilit mit Wachstum der säulenartigen Troilite korrelierbar, was in der 12-h-Probe erstmals beobachtet wurde (Abb. 7-1d). Dafür spricht, dass bereits ab 12 h der relative Sulfidgehalt abnimmt und der relative Magnetitgehalt zunimmt sowie ab 12 h das Verhältnis O_2 :S steigt.

7.1.2 Fe2Cr

Die *in situ*-Daten zeigen, dass das während der Aufheizphase gebildete Oxid umgewandelt wird und sich Hämatit, Magnetit und Troilit zeitgleich nach der Reaktion



bilden, sobald SO_2 auf die Oberfläche trifft. Auf Fe2Cr ist die Korrosionsschicht kompakter, sodass sich ein O_2 -Gradient einstellt, der zu der Bildung von FeO führt. Unter der Annahme, dass SO_2 durch die Schicht diffundiert, ist eine simultane Reaktion im Inneren der Korrosionsschicht zu FeO und FeS denkbar:



Wie auf reinem Fe wachsen FeS und Fe_3O_4 anfangs simultan (Gleichung 7-2, Abb. 7-2b) und im weiteren Verlauf Magnetit stärker. Die erhöhte Rauheit der anfänglichen Magnetit-Troilit-Mixschicht, die sich in der 2-min-Probe zeigt, deutet auf einen ersten Einfluss des Chroms hin. Wie später in diesem Kapitel noch deutlich wird, schränkt Chrom die Fe-Diffusion ein. Diesem Umstand mag auch das schwankende Wachstum von Hämatit und Magnetit geschuldet sein. Kommt genügend Fe nach, ist Magnetit bevorzugt, wenn die Fe-Diffusion gehemmt ist, ist Hämatit bevorzugt. Die *in situ* Daten zeigen mit zunehmender Auslagerungszeit eine Verschiebung der Reflexlage von Magnetit zu Hämatit. Demnach kommt es erst zu der Bildung von Magnetit und Troilit bevor Hämatit stärker wächst. Aus den Daten nach festen

Auslagerungszeiten wird deutlich, dass in der inneren Korrosionszone ein Fe-Cr-Oxid entsteht. Dieses ist jedoch in den *in situ*-Daten nicht separat nachweisbar. Das Fe-Cr-Oxid bildet sich aufgrund der Cr-Immobilität in der inneren Korrosionszone zusammen mit den granularen Cr-Sulfiden. Die Bildung von säulenartigen Troiliten, das Auflösen der dicht verwachsenen Oxid-Sulfid-Mixschicht sowie der Bildung einer sulfidfreien Oxidschicht an der Grenze zum Gas (Abb. 7-2c-f) sind vom Prozess her sehr ähnlich denen der Korrosionsschichten auf reinem Eisen. Während die Korrosionsschicht auf reinem Fe noch eine Fe-Untersättigung zeigte, zeigt sie auf Fe₂Cr eine starke Übersättigung an Fe. Eine Ausnahme bildet der Troilit.

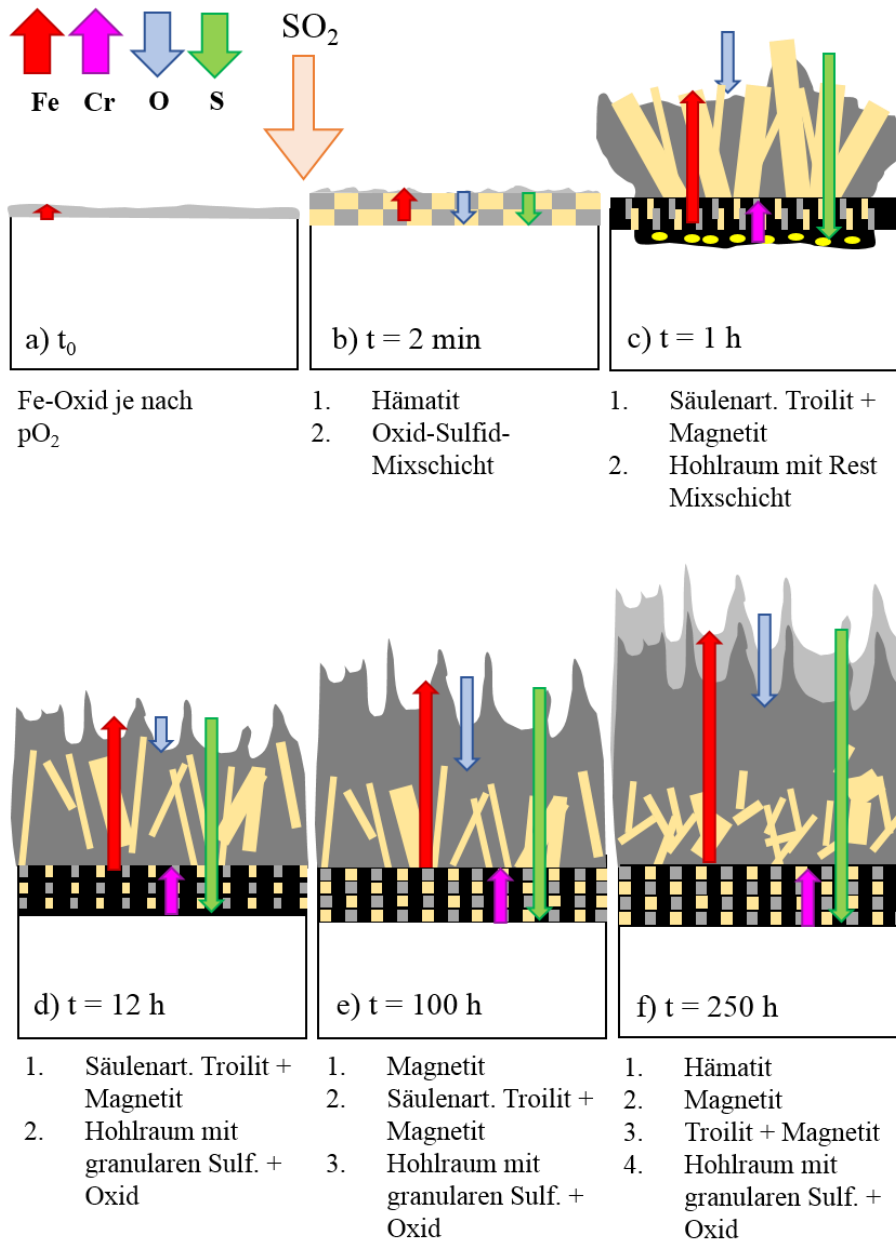


Abbildung 7-2: Korrosionsmodell auf Fe₂Cr

7.1.3 Fe₉Cr

Fe und Fe₂Cr bilden in dem *in situ*-Experiment durch die Verunreinigung des Argons noch FeO (Wüstit). Auf Fe₉Cr formt sich Magnetit. Eine mögliche Ursache ist die geringere Fe-

Aktivität durch das Legieren mit 9 % Cr. Trifft SO_2 auf die Probe bildet sich Hämatit nach der Reaktion:



Aus der Reflexverschiebung des Magnetits/Chromits in den *in situ*-Daten wird auch deutlich, dass sich erst größere Mengen Magnetit mit geringer Cr-Beimengung bilden bevor der Hämatitreflex stark anwächst. Geringe Mengen Hämatit existieren jedoch seit dem Anfangsstadium.

Sulfide bilden sich auf Fe9Cr zeitlich erst nach den Oxiden Hämatit und Magnetit/Chromit und auch nur an der Grenzfläche zum Metall sowie in den Korngrenzen des Metalls (Abb. 7-3c). Sulfide scheinen zur Bildung auf eine gewisse Fe-Aktivität angewiesen zu sein, die erst bei geringerem Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche zum Metall eintritt. Die fein verteilte Porosität in den Korrosionsschichten auf Fe9Cr beschränkt sich hauptsächlich auf die innere Korrosionszone mit Fe-Cr-Oxid und den Sulfiden mit Troilitstruktur. Die äußere Korrosionszone zeigt wenige, aber dafür große Poren im Magnetit (Abb. 7-3d-e). Auffällig ist die horizontale Ausdehnung parallel zur Probenoberfläche dieser Poren. Außerdem weist die äußere Korrosionszone auf Fe9Cr im Gegensatz zu Fe und Fe2Cr keine Sulfide auf. Das Fe-Cr-Oxid zeigt sich häufig als dünne Schicht direkt unterhalb der ehemaligen Probenoberfläche. Erst darunter liegen die granularen Sulfide in Form von Troilit.

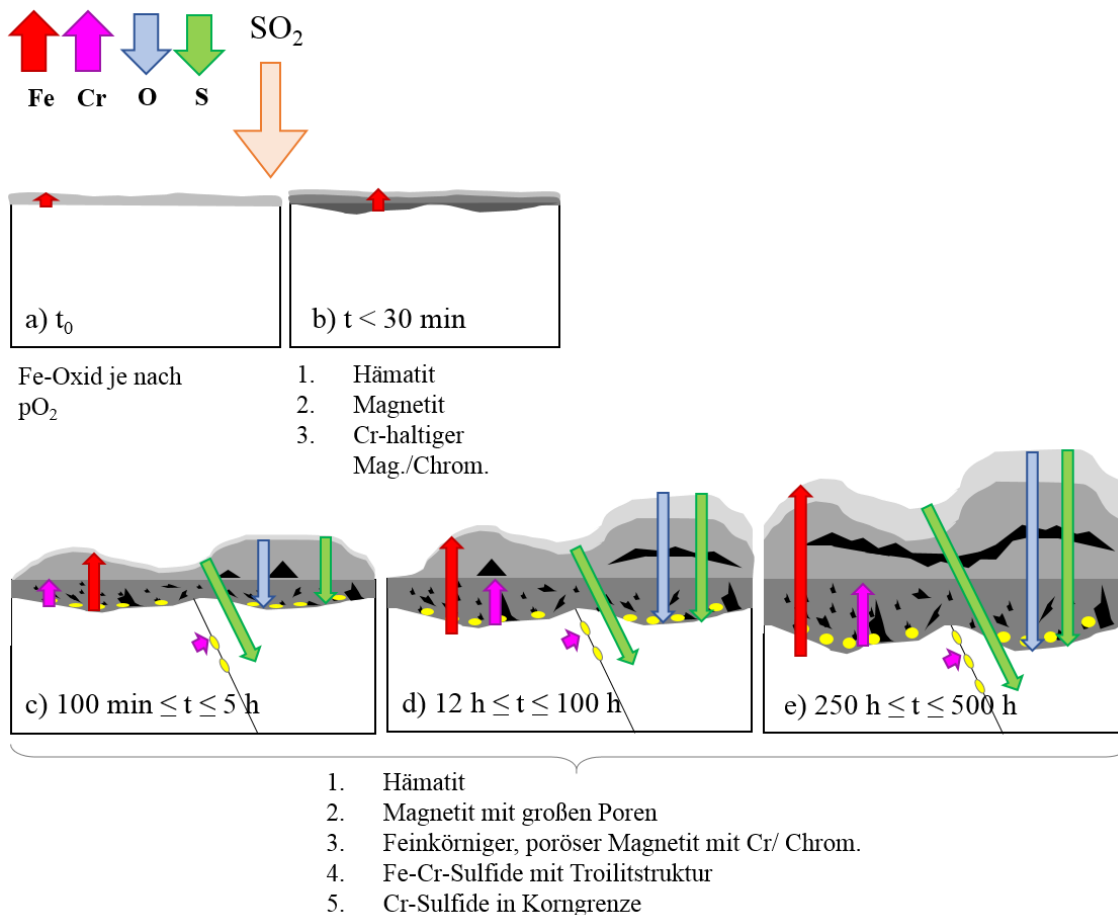


Abbildung 7-3: Korrosionsmodell auf Fe9Cr

Bis 100 h Auslagerungszeit zeigt sich ein inselartiges Wachstum der Korrosionsschicht und erst ab 250 h eine geschlossene Schicht. Ursache des Inselwachstums ist die schnelle Diffusion von Cr über die Korngrenzen des Grundmaterials. Auf den Einfluss der Korngrenzen wird später in diesem Kapitel eingegangen. Wie auch Fe₂Cr zeigt Fe₉Cr eine starke Fe-Übersättigung der Oxidphasen. Troilit zeigt wieder eine Fe-Untersättigung.

7.1.4 Fe₁₃Cr

Das erste Oxid auf Fe₁₃Cr im *in situ*-Experiment ist, wie auch auf Fe₉Cr, der Magnetit mit Cr-Anteil (vgl. Verschiebung der Reflexposition von Magnetit auf Fe zu Magnetit auf Fe₁₃Cr). Troilit wächst auf Fe₁₃Cr zeitlich noch vor dem Hämatit (Abb. 7-4b). Nach 6 h Auslagerungszeit wurden zwei TEM-Lamellen entnommen, die eine große Heterogenität in der Korrosion von Fe₁₃Cr zeigen. Einzelne Körner zeigen bis zu 75 % weniger Korrosion als andere Körner (vgl. ca. 1,5 µm vs. ca. 6,5 µm Dicke der Korrosionsschicht in den TEM-Lamellen), was auf die lokale Bildung von Cr₂O₃ zurückgeführt werden konnte und im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert wird.

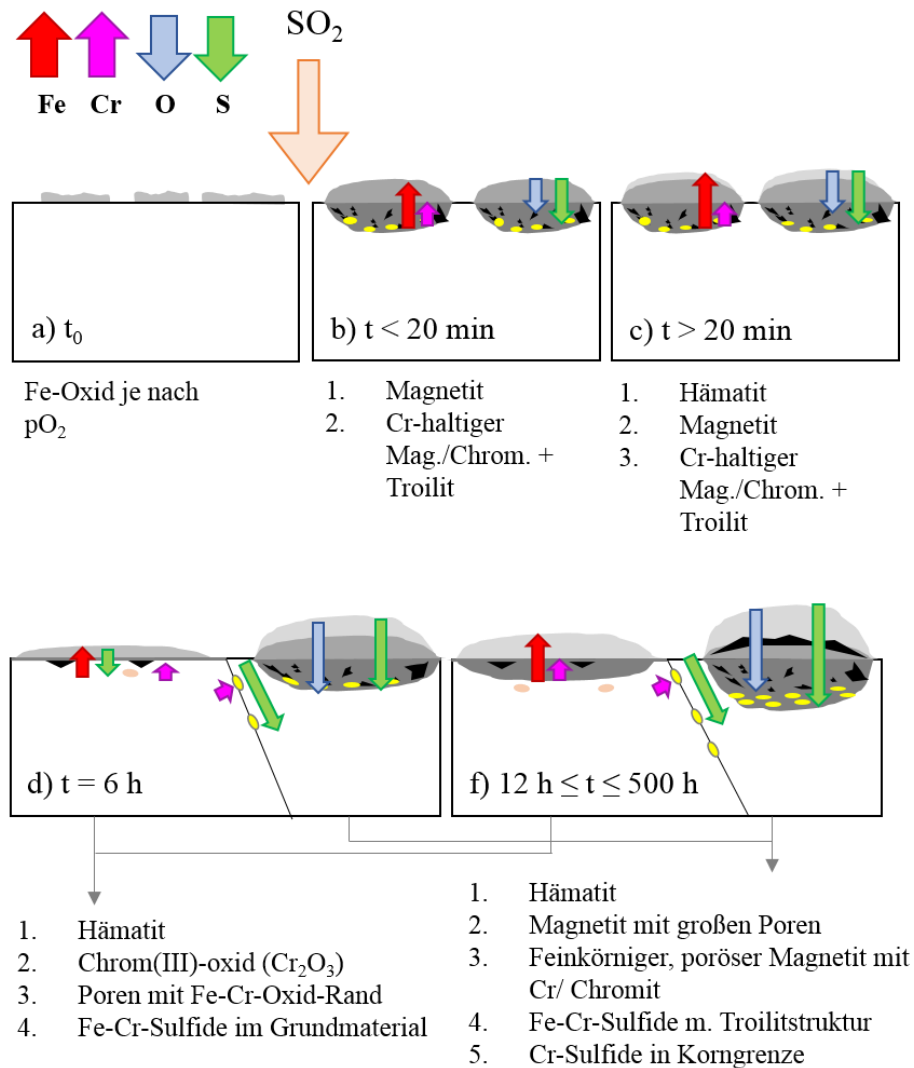


Abbildung 7-4: Korrosionsmodell auf Fe₁₃Cr

Körner mit geringerer Dicke der Korrosionsschicht zeigen nur eine geringe innere Korrosionszone aus Fe-Cr-Oxid. Viel mehr existieren Poren im Grundmetall an der Grenze zur ehemaligen Probenoberfläche, die von einer dünnen Cr-reichen Oxidschicht umgeben sind. Fe-Cr-Sulfide existieren in Körnern mit geringer Korrosionsschichtdicke nur im Grundmetall an Kleinwinkelkorngrenzen, aber nicht in Kontakt zum Oxid. In Körnern mit höherer Korrosionsschichtdicke existieren Sulfide an der Metallgrenzfläche. Auf Fe13Cr zeigt die Korrosionsschicht bis zur längsten Auslagerungszeit nur Inselwachstum und keine durchgehende Korrosionsschicht wie Fe9Cr. Diese Beobachtung deckt sich mit der Korrosion von Fe-Cr-Legierungen in Sauerstoff³⁶, deren Schema in Kapitel 2.5 (Abb. 2-7) dargestellt wurde. Das laterale Wachstum der frühen Korrosionsschicht wird demnach durch Cr-haltige Oxide eingedämmt (vgl. Kap. 2.2.1 Initiale Korrosion). Mit zunehmender Auslagerungszeit verstärkt sich im Gegensatz zu den anderen drei Materialien das Hämatitsignal bzw. der Hämatitanteil. Da sich der Sauerstoffpartialdruck im Gas nicht ändert, ist dies auf den mangelnden Fe-Nachschub aus dem Grundmaterial und den darunterliegenden Oxiden zurückzuführen. Die Prozesse sind ähnlich denen der anderen Legierungen. Durch die Porosität um die Sulfide kommt es zu weniger Fe-Nachschub und der Hämatit an der Gasgrenzfläche kann das benötigte Fe nur aus dem darunterliegenden Magnetit ziehen bis dieser verschwunden ist. Auffällig ist, dass das darunter liegende Fe-Cr-Oxid, welches ebenfalls in Spinellstruktur kristallisiert, vom Fe-Abtransport verschont bleibt und stabil neben Hämatit existiert. Vermutlich liegt die Ursache auch hier in der Immobilität des Chroms, welches die Fe-Diffusion hemmt. Dies wurde von Dunitz und Orgel²⁹ rechnerisch bestätigt und auf Differenz in der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie zurück geführt (vgl. Kap. 2.4).

7.1.5 Thermodynamische Betrachtung der gebildeten Korrosionsphasen

Mittels der thermodynamischen Datenbank FactSage 6.4¹⁸ lassen sich Stabilitätsdiagramme für spezifische Legierungen in einer gewählten Atmosphäre berechnen. Abbildung 7-5 zeigt das anfangs bereits gezeigte Stabilitätsdiagramm von Fe in Abhängigkeit von Sauerstoff- und Schwefelpartialdruck bei 650 °C (923 K).

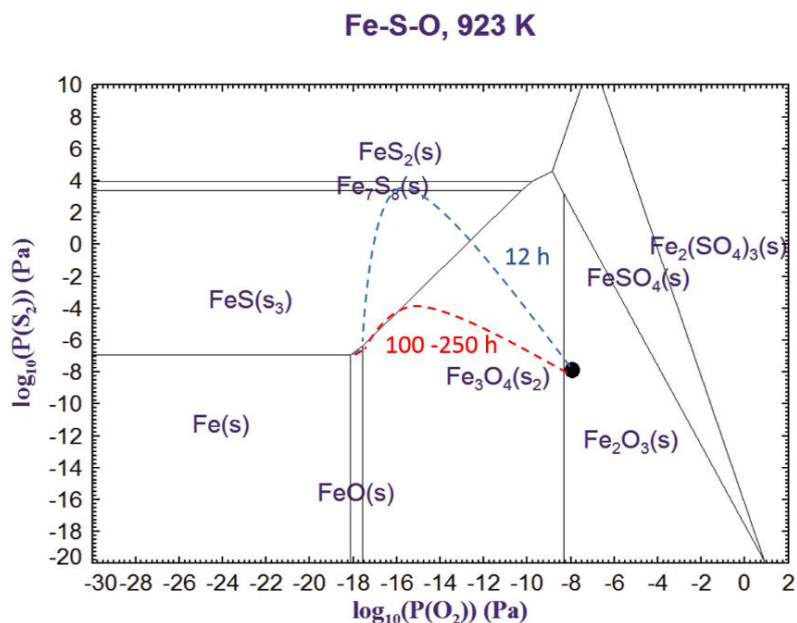


Abbildung 7-5: Fe-Stabilitätsdiagramm bei 650 °C

Die blaue gestrichelte Linie zeigt schematisch den erwarteten Diffusionsweg nach Auswertung des Phasenbestandes für die 12 h-Probe, die rot gestrichelte Linie den Diffusionsweg der länger als 12 h ausgelagerten Proben. Beide Diffusionswege beginnen mit der in dieser Atmosphäre stabilen Phase Fe_2O_3 . Die nach 12 h ausgelagerte Probe zeigt eine Korrosionsschicht mit Sulfiden mit $\text{S:Fe} > 1$ sowie ein $\text{FeS:Fe}_3\text{O}_4$ -Verhältnis von ca. 1:1 auf, sodass der Diffusionsweg durch das Fe_3O_4 -Phasenfeld zu Fe_7S_8 verläuft. Da in allen Proben FeO (Wüstit) im μXRD (vgl. Abb. 4-10 und 4-12) nachgewiesen werden konnte, geht der Weg entlang der Phasengrenze zu FeO und weiter zum Fe. Die länger ausgelagerten Proben zeigen keine höherwertigen Sulfide und folgen dem rot gestrichelten Diffusionsweg direkt durch das Fe_3O_4 Phasenfeld zum Tripelpunkt Fe_3O_4 -FeS-FeO und weiter entlang der Phasengrenze zu Fe.

Für die Legierungen mit Cr-Anteil sind die Stabilitätsdiagramme in Abbildung 7-6 gezeigt. Die Kreismarkierung zeigt die Partialdrücke der verwendeten Gaszusammensetzung. An der Grenze zum Gas sind Fe_2O_3 und FeCr_2O_4 stabil. Die farbigen Linien zeigen den Diffusionsweg der Legierungen auf Basis der gefundenen Phasenzusammensetzungen. Vom Startpunkt der Gleichgewichtsgaszusammensetzung ausgehend verlaufen die Pfade für alle Legierungen von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeCr}_2\text{O}_4$ über $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeCr}_2\text{O}_4$ bis $\text{FeS} + \text{FeCr}_2\text{O}_4$. Auf Fe2Cr und Fe9Cr wurde kein Cr_2O_3 gefunden, sodass der Diffusionsweg weiter über die Felder $\text{FeS} + \text{FeCr}_2\text{S}_4$ und Fe_2Cr bzw. $\text{Fe}_9\text{Cr} + \text{FeCr}_2\text{S}_4$ verläuft (Abb. 7-6a,b). FeCr_2S_4 (Daubreelite) wurde in den TEM-Analysen der Fe13Cr-Legierung gefunden und kann daher in geringen Mengen auch auf den anderen Cr-haltigen Legierungen nicht ausgeschlossen werden. Da die Bildung von Chrom(III)-oxid hingegen stark Cr-abhängig ist und in anderen Studien³⁶ erst ab einem Massenanteil von 16 % Cr in der Legierung gefunden wird, wird diese Phase auf Fe2Cr und Fe9Cr nicht erwartet. Auf allen drei Cr-haltigen Legierungen konnte (Fe,Cr)S an der Grenze zum Metall gefunden werden. Dies bestätigt sich in einem neuen Stabilitätsfenster für CrS. (in Abb. 7-6 blau hinterlegt) für die Legierungen Fe9Cr und Fe13Cr bei niedrigen O_2 -Partialdrücken. Der Diffusionsweg verläuft für Fe9Cr somit erst über das Stabilitätsfeld $\text{Fe}_9\text{Cr} + \text{CrS}$, bevor das Grundmetall erreicht wird (Abb. 7-6b). Auf Fe13Cr wurde lokal Cr_2O_3 gefunden. Der Diffusionsweg verläuft für Fe13Cr ab dem Stabilitätsfeld $\text{FeS} + \text{FeCr}_2\text{O}_4$ daher auf den Phasengrenzen zwischen $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{FeCr}_2\text{S}_4$ und $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{FeCr}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{FeCr}_2\text{S}_4$ und $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ sowie $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{CrS}$ und $\text{Fe}_{13}\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ zum Grundmetall (Abb. 7-6c).

Die Hauptunterschiede zwischen den Cr-haltigen Legierungen hinsichtlich des Stabilitätsdiagramms liegt in der geringer werdenden Sulfidmenge mit steigendem Cr-Gehalt und dem geringeren Schwefelpartialdruck, der sich in der Korrosionsschicht aufbaut sowie einem neuen Stabilitätsfenster für CrS für die Legierungen Fe9Cr und Fe13Cr. Die FactSage-Berechnungen erfolgten mit der Datenbank „FSstel“ und einer selbsterstellten Datenbank, die die fehlenden Phasen (S_2 , CrS, FeCr_2O_4 , FeCr_2S_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) enthält.

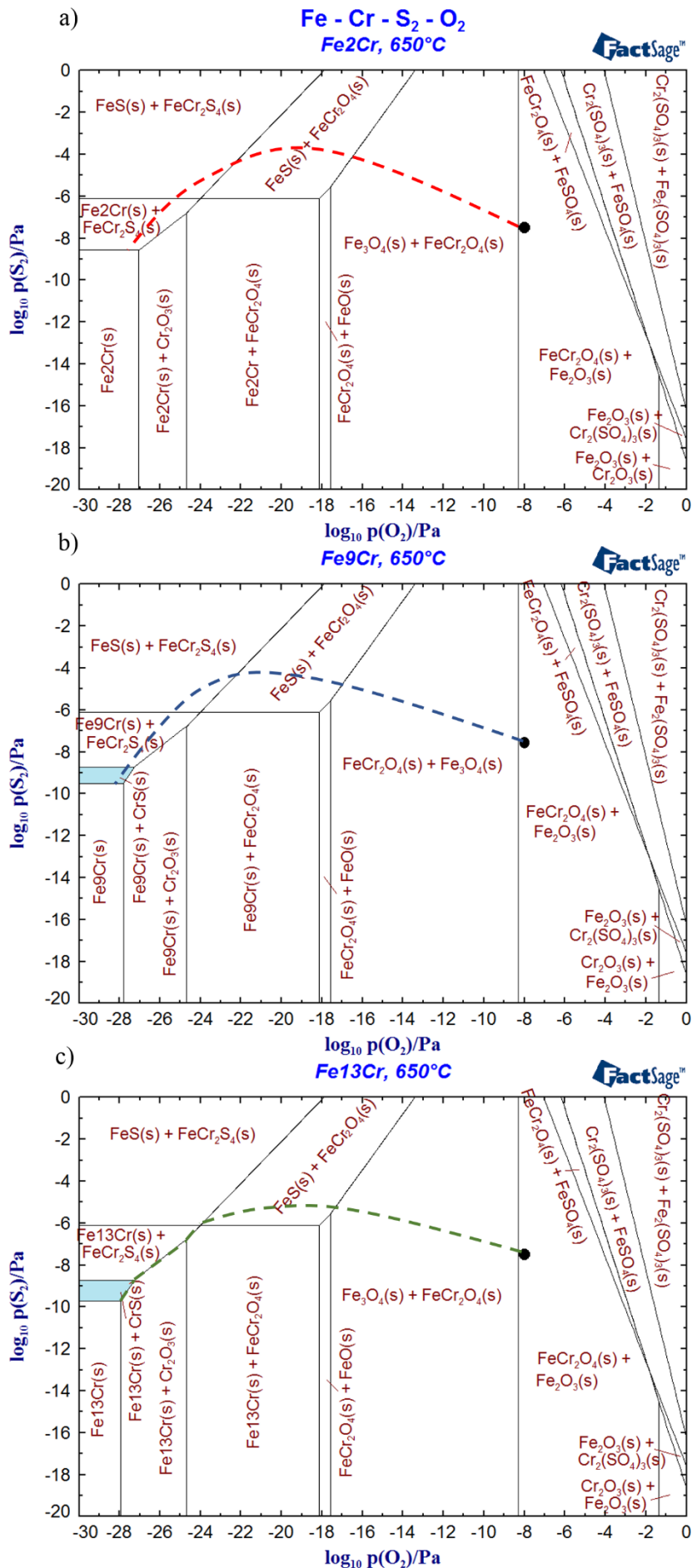


Abbildung 7-6:
Stabilitätsdiagramme der Fe-Cr-Legierungen in Abhängigkeit von Sauerstoff- und Schwefelpartialdruck mit schematisch eingezeichnetem Diffusionsweg für Fe₂Cr (a), Fe₉Cr (b) und Fe₁₃Cr (c), berechnet mit FactSage 6.4¹⁸

7.2 Bildungsmodell der Cr_5S_6 -Ausscheidungen in den Korngrenzen

Die vorgestellten Ergebnisse in Kapitel 5 zeigen eine deutliche Sulfidierung der Korngrenzen in Fe13Cr in einem frühen Stadium der Korrosion. Anzahl und Größe der Ausscheidungen nehmen mit der Zeit zu, weshalb eine kontinuierliche Schwefeldiffusion entlang der Korngrenzen während des Alterungsversuchs angenommen wird. An der Oberfläche wird die Bildung eines Cr-reichen Oxids am Anfang thermodynamisch bevorzugt (vgl. Abb. 7-14). Nach den berechneten Phasendiagrammen mit FactSage 6.4¹⁸ für das System Fe-Cr-S-O (Abb. 7-6) handelt es sich bei diesem Cr-reichen Oxid um Chromit (FeCr_2O_4). Aber auch Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3), wie es in den TEM-Lamellen in Kapitel 4 beobachtet wurde, ist lokal auf Fe13Cr nicht auszuschließen. Sowohl Chromit als auch Chrom(III)-oxid binden einen hohen Anteil an Cr aus der Legierung, in diesem Fall bis zu 2 μm unter der ursprünglichen Oberfläche, was dem gängigen Oxidationsmodell der Fe-Cr-Legierungen entspricht⁴⁰.

Das im Folgenden beschriebene Modell zur Bildung der Cr_5S_6 -Ausscheidungen ist in Abb. 7-7b schematisch dargestellt. Die Bildung der größten Cr_5S_6 -Ausscheidungen wird zwischen 2 und 6 μm Eindringtiefe beobachtet. Es wird angenommen, dass sich SO_2 an der Oxidschicht spaltet und Sauerstoff zur Bildung weiterer Oxide wie Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in der äußeren Korrosionszone und FeCr_2O_4 in der inneren Korrosionszone gebunden wird, während Schwefel kontinuierlich durch das Oxid diffundiert^{50,71}. Ein Teil des Schwefels wird durch das Wachstum von Sulfiden ($(\text{Fe,Cr})\text{S}$) in der inneren Korrosionszone an der Grenzfläche zum Grundmetall⁷³ gebunden, während sich ein anderer Teil in Poren oberhalb der Korngrenze ansammelt. Dies können sichtbare Poren sein, aber auch Nanoporen, die im Querschliff nicht sichtbar sind. Der erhöhte Schwefelpartialdruck bewirkt eine Schwefeldiffusion hinein in das Grundmetall entlang der Korngrenze. Die rekonstruierte 3D-Figur zeigt eine hohe Anzahl von Poren, die sich entlang der Korngrenze unterhalb der Oxidschicht erstrecken (Abb. 5-4b). Schwefel zusammen mit dem Chrom aus der Legierung, das an den Korngrenzen schneller nach außen diffundiert als innerhalb der Körner⁷⁴, kann Cr_5S_6 an den Korngrenzen bilden. Durch den höheren Cr-Gehalt werden die Ausscheidungen in einer Tiefe unterhalb von 2 μm von der ursprünglichen Legierungsoberfläche größer. Cr wird an der Grenzfläche zum Gas zu Oxiden verbraucht und fällt innerhalb der Korngrenze als Sulfid aus, wodurch eine Verarmungszone entsteht (Abb. 7-7a).

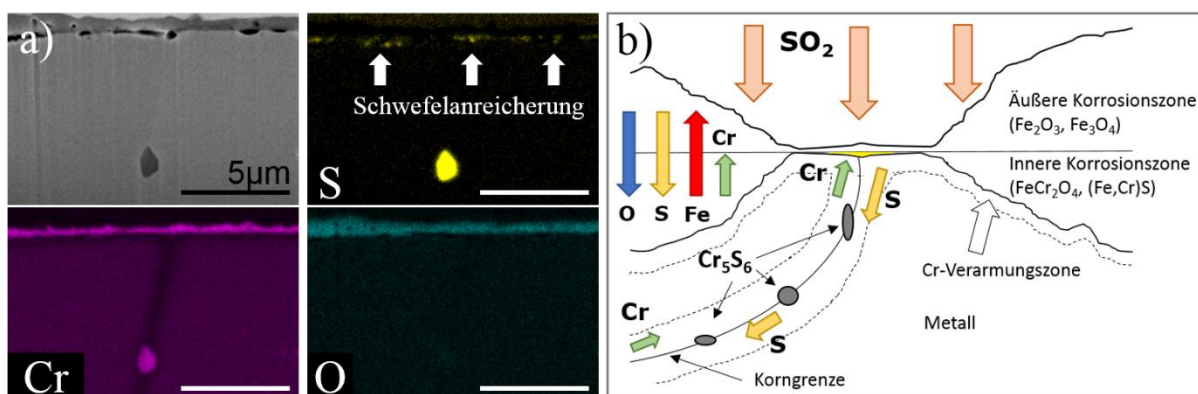


Abbildung 7-7: a) Elementverteilung an einem Querschnitt nach 12 h Auslagerungszeit, gemessen mittels EDX-Spektroskopie und b) schematisches Bildungsmodell von Cr_5S_6 -Ausscheidungen auf der Basis experimentell gefundener Beziehungen oben und in früheren Studien⁵⁰. Pfeile markieren die Diffusionsrichtung [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Die Bildung von Cr-Sulfiden wird gegenüber der Bildung von Fe-Sulfiden in der Korngrenze thermodynamisch bevorzugt²² (Abb. 7-7). Durch die in der Korngrenze abgeflacht liegenden Cr₅S₆-Partikel wird deutlich, dass die nötige Grenzflächenenergie zwischen Partikel und Metall entlang der Korngrenze niedriger ist als bei einem Wachstum senkrecht zur Korngrenze. Weiterhin ist entlang der Korngrenze die Verfügbarkeit von Schwefel und der Nachschub von Cr gegeben.

Abbildung 7-8 zeigt ein mit FactSage 6.4¹⁸ errechnetes Phasendiagramm zur Bildung von Cr₅S₆. Die Bildung von Cr₅S₆-Ausscheidungen erfordert einen Schwefelpartialdruck von $p_{S_2} = 10^{-1}$ Pa und einen Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 10^{-21}$ Pa (Abb. 7-8). Die Hauptantriebskraft bei der Bildung von Cr₅S₆-Ausscheidungen ist daher die Übersättigung durch konstante S-Diffusion. TEM-EDX/SAD sowie EBSD identifizierten die Metallsulfid-Korngrenzenausscheidungen als Cr₅S₆ (Murchisit). Die Ausscheidungen an der Korngrenze mit größtmöglichem Abstand zur Oberfläche wurden für die Analyse mit TEM-SAD und EBSD verwendet. Der Übergang zu CrS oder Cr₆S₇, wie er im Phasendiagramm (Abb. 7-8) vorgeschlagen wird, kann jedoch in tieferen Regionen oder nach längeren Auslagerungszeiten nicht ausgeschlossen werden. Betrachtet man die Stabilitätsdiagramme von Fe-Cr-Legierungen in Abhängigkeit vom Sauerstoff- und Schwefelpartialdruck in Abbildung 7-6, existiert Cr₅S₆ nicht als mögliche Phase, vermutlich aufgrund der veränderten Gleichgewichtsbedingungen aufgrund des hohen Fe-Anteils. Eine lokale Erhöhung der Cr- und S-Anteile, durch Korngrenzendiffusion beispielsweise, wird durch das Stabilitätsdiagramm nicht abgedeckt.

In den 6-h- und 12-h-Proben konnte mehr Schwefel in das Metall diffundieren und größere Ausscheidungen bilden als in der 3h-Probe. Es stellt sich die Frage, warum die Ausscheidungen nach 12 h Auslagerungszeit nicht wesentlich größer sind als nach 6 h Auslagerungszeit. Tatsächlich hat die 12 h Probe ein höheres Gesamtvolumen und eine höhere Anzahl an Ausscheidungen. Das geringe Wachstum nach 6 h Auslagerungszeit geht daher auf eine höhere Anzahl Ausscheidungen zurück, die Cr und S verbrauchen. Wenn nicht mehr genügend Cr an einer Stelle vorhanden ist, muss S weiter in das Material hinein diffundieren, um neue Ausscheidungen zu bilden. Die Partikelgröße wird maßgeblich durch die Prozesse Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt. Existiert eine starke Übersättigung, dominiert die Keimbildung gegenüber dem Kristallwachstum und zahlreiche kleine Kristalle bilden sich aus. Ist die Übersättigung gering, wachsen die vorhandenen Kristalle schneller, als dass sich neue Keime bilden, da sich die vorhandene Übersättigung schnell abbaut. Dies führt zu größeren Kristallen. Bis 6 h Auslagerungszeit existiert demnach eine geringe Übersättigung, da die Partikelgröße gegenüber 3 h Auslagerungszeit zunimmt. In den Korngrenzen der 12-h-Probe kommt es zu einem Anstieg der Partikelanzahl, was für einen zunehmenden Eintrag von Schwefel und eine steigende Übersättigung spricht. Es wird die These aufgestellt, dass der Schwefelpartialdruck in der darüber liegenden und dicker werdenden Korrosionsschicht mit zunehmender Auslagerungszeit gestiegen ist, sodass mehr Schwefel in die Korngrenze diffundieren kann.

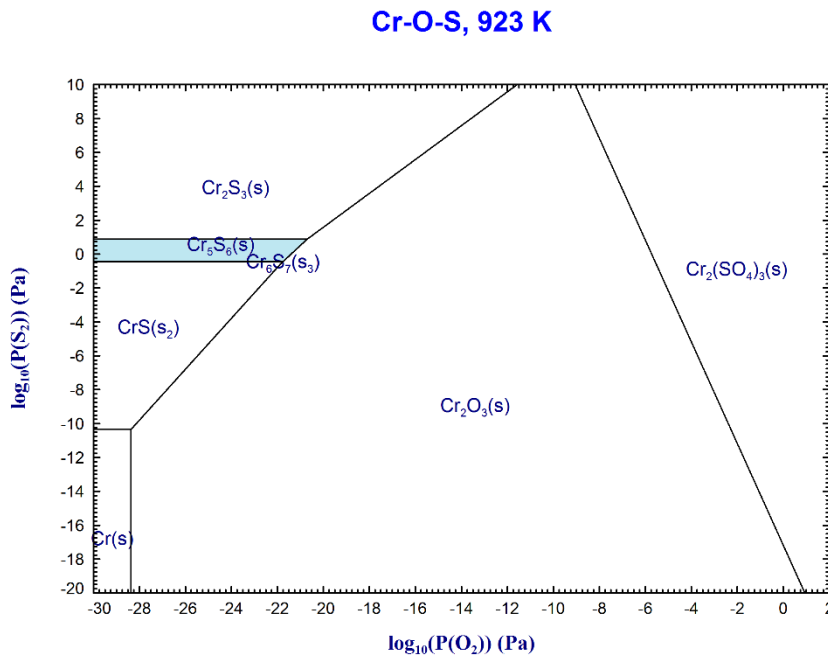


Abbildung 7-8: Stabilitätsdiagramm für das System Cr-O-S bei 650 °C, berechnet mit FactSage 6.4¹⁸. Stabilitätsfeld für Cr_5S_6 ist blau hinterlegt [entnommen aus Nützmann et. al⁶²].

Anzahl und Größe der Ausscheidungen nehmen mit der Zeit zu, was für eine kontinuierliche Schwefeldiffusion entlang der Korngrenzen und durch die Korrosionsschicht während der Auslagerungszeit spricht. Da die größten Ausscheidungen entlang der Korngrenzen in 2 μm bis 6 μm Tiefe beobachtet werden, muss es erst zur Auswärtsdiffusion von Chrom und Bildung von $FeCr_2O_4$ sowie Cr_2O_3 an der Oberfläche kommen, bevor Schwefel in die Korngrenze diffundiert. Denkbar wäre zwar auch eine Wiederauflösung gebildeter Cr_5S_6 -Partikel mit folgender Auswärtsdiffusion von Chrom und Einwärtsdiffusion von Schwefel, Anzeichen dafür existieren jedoch nicht. Nachweisbar ist, dass kein Sauerstoff in die Korngrenze diffundiert. Der Schwefeleintrag in das Grundmaterial ist somit schneller und weiter voraus gegenüber Sauerstoff und der tatsächlichen Oxidationsfront an der Metallgrenzfläche. Dies beobachteten auch Schreiber et al.⁷⁵ in gleicher Weise in Nickelbasislegierungen mit Cr. Der von Schreiber et al.⁷⁵ weiter beschriebene Effekt, dass Sauerstoff nach zunehmender Auslagerungszeit in die Korngrenzen diffundiert und Schwefel tiefer in das Grundmaterial drängt, kann mit den vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

Da sowohl für Schwefel als auch für Sauerstoff die Triebkraft existieren sollte, in die Korngrenzen zu diffundieren, da beide Elemente darin nicht enthalten sind, muss es andere Ursachen geben. Möglicherweise ist die Größe der Ionen ein Grund: Tabelle 7-1 listet die abgeschätzten Ionen- und Molekülgrößen auf. Für S und O wurde der doppelte Atomradius angenommen, für O_2 und S_2 jeweils der vierfache kovalente Atomradius und für SO_2 basiert die Berechnung auf den neu ermittelten Bindungslängen nach Grabowsky et al.⁷⁶ (Abb. 7-9). Schwefel ist nur dann kleiner als O_2 , wenn Schwefel als S oder S^{2-} diffundiert.

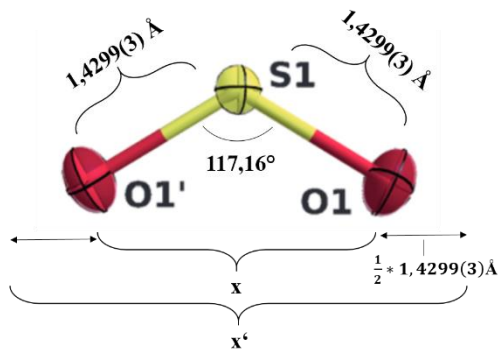


Abbildung 7-9: Struktur des SO_2 -Moleküls inkl. Bindungswinkel und -abstände, modifiziert nach Grabowsky et al.⁷⁶

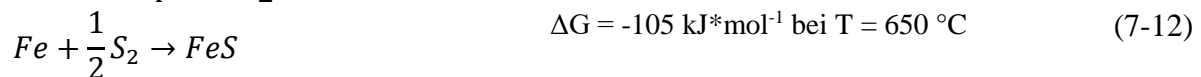
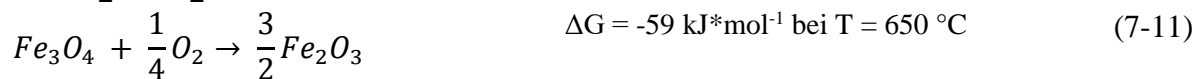
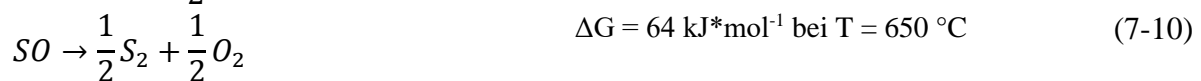
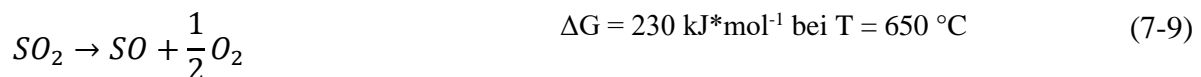
Tabelle 7-1: Größen ausgewählter Ionen und Gasmoleküle

Atom/ Molekül	Größe in pm
S	170 ⁷⁷ -200 ⁷⁸
S_2	408 ⁷⁸
S^{2-}	184 ⁷⁷
O	96-120 ⁷⁸
O_2	292 ⁷⁸
O^{2-}	135-142 ⁷⁷
SO_2	387 ⁷⁶

7.3 Ionentransport durch die Korrosionsschicht während des Schichtwachstums

Wagner beschreibt in seinen Ausführungen zwei Hauptarten des Korrosionsschichtwachstums: Wachstum an der Grenzfläche zum Metall bei schnellerer Anionendiffusion und Wachstum an der Grenzfläche zum Gas bei schnellerer Kationendiffusion¹⁵ (vgl. Kap. 2.3).

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelllegierungen weisen beide Varianten des Ionentransports auf. Die aus der Mixschicht gerichtet wachsenden Troilitkristalle bis 100 h Auslagerungszeit auf Fe und Fe₂Cr sprechen für eine kationengesteuerte Korrosion (Abb. 7-10a). Der Fe-Transport über die säulenartigen Troilite ist schneller als der Fe-Übergang vom Grundmetall in die Sulfidphase. Für die These spricht eine zunehmende Porosität mit steigender Auslagerungszeit, die es SO₂ auch ermöglicht, aus der Gasphase weit in die Schicht einzudringen. Mit zunehmender Schichtdicke und zunehmender Porosität verlangsamt sich die Diffusion der Kationen jedoch und der Transport der Gasmoleküle über Risse, Poren und womöglich Korngrenzen zum Metall wird geschwindigkeitsbestimmend. Nach den Werten der Steigung der Geraden aus der doppellogarithmischen Auftragung von Schichtdicke über Auslagerungszeit (vgl. Kap. 4.4) zu urteilen, findet dieser Transportwechsel bereits nach ca. 1 h Auslagerungszeit für Fe und nach 3 h für Fe₂Cr statt. Der durch die Zersetzung des SO₂ (Gleichung 7-9 und 7-10) freiwerdende Schwefel reichert sich in den Hohlräumen an und reagiert mit dem Fe an der Grenze zum Metall (Gleichung 7-11, Abb. 7-10b). Der anfangs gebildete Magnetit in der Korrosionsschicht reagiert möglicherweise mit dem O₂ des SO₂ und wandelt sich in Hämatit um (Gleichung 7-12).



Hat die Korrosionsschicht den Kontakt zum Metall verloren, wächst sie nur noch an der Metallgrenze. Ionentransport erfolgt nur noch in Form von Gasphasentransport. Nach Ablösung der Korrosionsschicht diffundiert Fe aus dem unteren Bereich der Schicht an die Gasgrenzfläche (Abb. 7-10b). Wie die Oxide in Abbildung 7-10d zeigen, passiert auch ein Teil des Sauerstoffs die gesamte Korrosionsschicht. Denkbar wäre auch die Auflösung der Sulfide in der abgelösten Korrosionsschicht, da Fe sich bevorzugt mit Sauerstoff binden möchte. Der Schwefel wird frei und geht mittels Gasphasentransport durch den Hohlraum zum Grundmetall um mit freien Eisenatomen Sulfide zu bilden. Diese These vertrat bereits Gilewicz-Wolter³⁵.

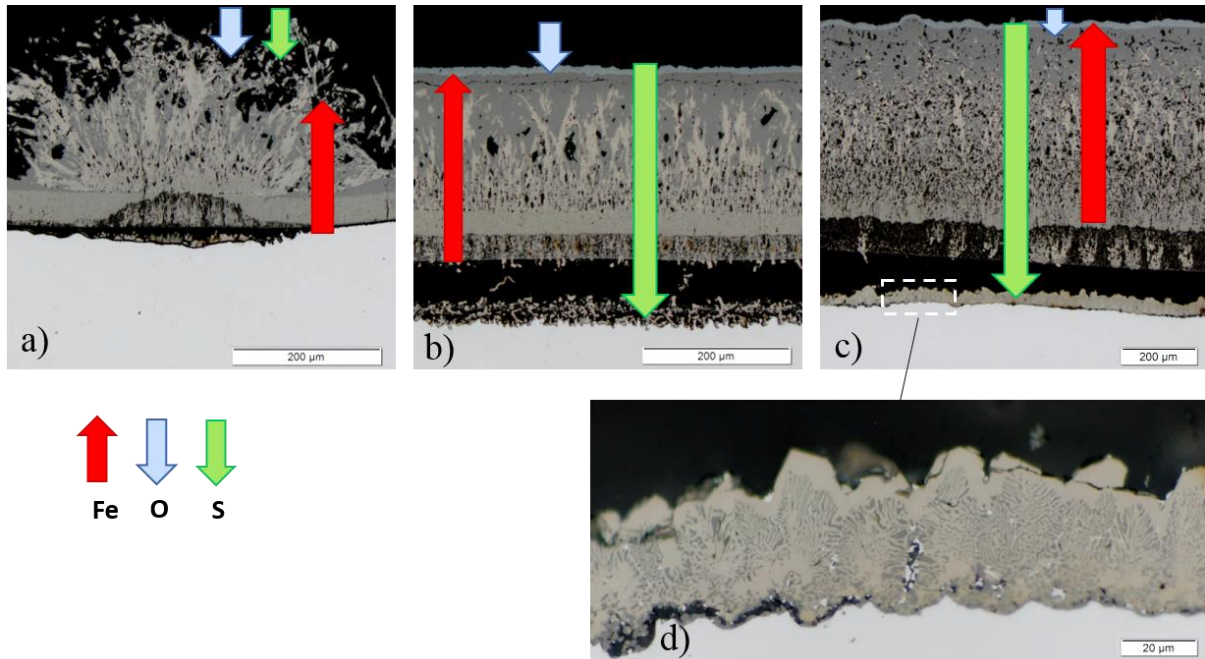


Abbildung 7-10: Modell zum Ionentransport in der Korrosionsschicht auf Fe nach 12 h (a), 100 h (b) und 250 h (c) dargestellt mit den stärksten Ionentransportwegen

Das vorgestellte Modell gilt für Fe und Fe₂Cr, da beide Legierungen säulenartige Troilite in der Korrosionsschicht aufweisen. Die Legierungen mit höherem Cr-Gehalt, Fe₉Cr und Fe₁₃Cr, zeigen keine äußeren Sulfide. Stattdessen bilden beide Legierungen eine Cr-reiche Magnetitschicht an der ehemaligen Probenoberfläche aus. Da Cr-reiche Oxidschichten durch ihre diffusionshemmende Wirkung²⁸ als schützend bekannt sind³⁶, existiert eine so starke Auswärtsdiffusion von Fe-Kationen wie bei Fe und Fe₂Cr nicht. Dennoch muss bei den relativ dünnen Korrosionsschichten auf Fe₉Cr und Fe₁₃Cr die Kationendiffusion während der gesamten Auslagerungszeit stärker sein als die Anionendiffusion. Dafür sprechen die starke Porenbildung in der inneren Korrosionszone sowie das stärkere Wachstum von Oxiden im Verhältnis zu Sulfiden. Die Auswärtsdiffusion von Fe als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird durch die Daten von Gesmundo et al.^{31,32} sowie Gilewicz-Wolter^{33,35} von Fe in reinem SO₂ bestätigt. Es wird die These aufgestellt, dass die Oxide verstärkt an der Grenze zwischen Magnetit und Hämatit wachsen, da Magnetit mit steigender Auslagerungszeit zu Hämatit aufoxidiert wird. Die Sulfide hingegen wachsen an der Grenzfläche zum Metall. Der Vergleich der in der Korrosionsschicht gebundenen Stoffmengen O₂ und S (Vgl. Kap. 4.4) zeigt, dass Schwefel zum Großteil abdampft, teilweise aber auch durch die Oxidschicht zur Metallgrenzfläche diffundiert, um Sulfide zu bilden. Es wird daher angenommen, dass das Sulfidwachstum auf Fe₉Cr und Fe₁₃Cr isoliert betrachtet durch die Einwärtsdiffusion von Schwefel in die innere Korrosionszone und nicht durch die Auswärtsdiffusion von Fe in die äußere Korrosionsschicht wie bei reinem Fe und Fe₂Cr gesteuert wird.

Die von Cox²⁸ betrachtete Diffusion von Kationen zeigte, dass Fe³⁺ schneller diffundiert als Fe²⁺. Dies kann für die vorliegenden Experimente mittels μ XANES-Messungen bestätigt werden. Abbildung 7-11 zeigt den Verlauf der Absorptionskante E₀ für jede 250-h-Probe der vier untersuchten Modelllegierungen. Zusätzlich werden die Positionen der Absorptionskante

für die gemessenen Standards als gestrichelte Horizontale gezeigt. Für alle Materialien verschiebt sich E_0 von hohen Energiewerten an der Grenze zum Gas zu niedrigen Energiewerten an der Grenze zum Metall. Ursache ist die Bildung von Phasen mit Fe^{3+} (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) an der Grenze zum Gas und die Bildung von Phasen mit Fe^{2+} (FeCr_2O_4 , FeS) an der Grenze zum Metall. Die Bildung von Hämatit an der Gasgrenzfläche ist demnach ein Resultat der hinsichtlich der Kristallfeldstabilisierungsenergie günstigen Fe^{3+} -Diffusion. Der Einfluss der Kristallfeldstabilisierungsenergie wird auch dadurch bestätigt, dass Hämatit kein Cr einbaut (vgl. Abb. 6-12 in den *in situ*-Ergebnissen), da Cr^{3+} nicht in die äußere Korrosionszone diffundiert.

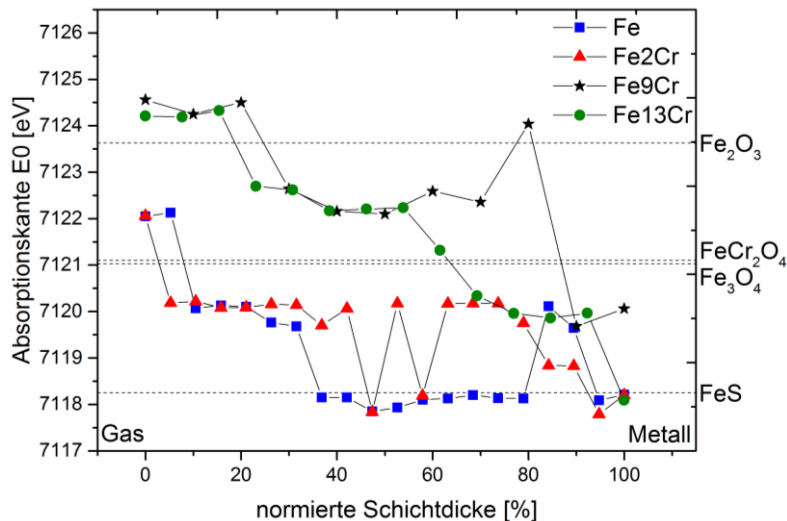


Abbildung 7-11: Verlauf der Absorptionskante E_0 der gemessenen μXanes -Spektren für alle 250-h-Proben, gestrichelte Horizontale: Absorptionskanten der gemessenen Standards [entnommen und erweitert nach Nützmann et al.⁷⁹]

Bei Temperaturen oberhalb der halben Schmelztemperatur dominiert die Gitterdiffusion. Für Eisen und Eisenoxide liegt die Schmelztemperatur $T_S > 1500\text{ °C}$ ⁸⁰, sodass bei 650 °C Experimentiertemperatur die Korngrenzen- und Versetzungsliniendiffusion überwiegt. Für Troilit (FeS) hingegen überwiegt bei einer Schmelztemperatur von 1195 °C ⁸¹ die Gitterdiffusion. Zusammen mit den gemessenen Fe-Leerstellen erklärt sich so die schnelle Diffusion über die Troilitkristalle in der Korrosionsschicht.

7.4 Bildung von Chromit – FeCr_2O_4

7.4.1 Analyse von Chromit

Die kompakte Fe-Cr-Oxidschicht an der ehemaligen Probenoberfläche konnte in vier Proben der Fe9Cr- sowie Fe13Cr-Legierung mittels ESMA-Punktanalysen untersucht werden. Tabelle 7-2 fasst diese zusammen. Lediglich das Fe-Cr-Oxid auf Fe9Cr nach 250 h Auslagerungszeit kommt der idealen Zusammensetzung des Chromit mit FeCr_2O_4 sehr nahe. In allen anderen gemessenen Fe-Cr-Oxiden befindet sich ein Überschuss an Fe. In den Ergebnissen der *in situ*-Experimente wird ein Doppelreflex beobachtet, der sehr wahrscheinlich auf die Kombination Cr-haltigen Magnetits mit Hämatit zurück geht. Nachweisbar ist, dass es mit steigendem Cr-Gehalt zu einer Reflexverschiebung der Magnetitlage zu Beginn der Korrosion kommt. Wenn reines Fe reinen Magnetit bildet, baut dieser Magnetit folglich auf den Cr-haltigen Legierungen einen relativen Anteil Chrom ein. Ob es sich dabei um eine homogene Phase Magnetit mit Cr oder ein Zwei-Phasen-Gemisch aus Magnetit und Chromit handelt, kann mittels abbildenden Verfahren nicht geklärt werden.

Tabelle 7-2: ESMA-Zusammensetzungen der Fe-Cr-Oxid-Phasen auf Fe9Cr und Fe13Cr

Probe	Fe-Cr-Oxid Zusammensetzung
Fe9Cr – 100 h	$\text{Fe}_{2,1}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$
Fe9Cr – 250 h	$\text{Fe}_{1,27}\text{Cr}_{1,96}\text{O}_4$
Fe9Cr – 500 h	$\text{Fe}_{2,1}\text{Cr}_{1,06}\text{O}_4$
Fe13Cr – 500 h	$\text{Fe}_{1,2}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$

Eine μXANES -Messung einer für 250 h ausgelagerten Fe13Cr-Probe bestätigt indes geringe Mengen Chromit bis max. 14 % in der inneren Korrosionszone. Abbildung 7-12 zeigt die Phasenanteile in der Korrosionsschicht ermittelt über das Linearkombinationsverfahren. Chromit erreicht sein Maximum nahe der Grenze zum Metall in ca. 40 μm Eindringtiefe.

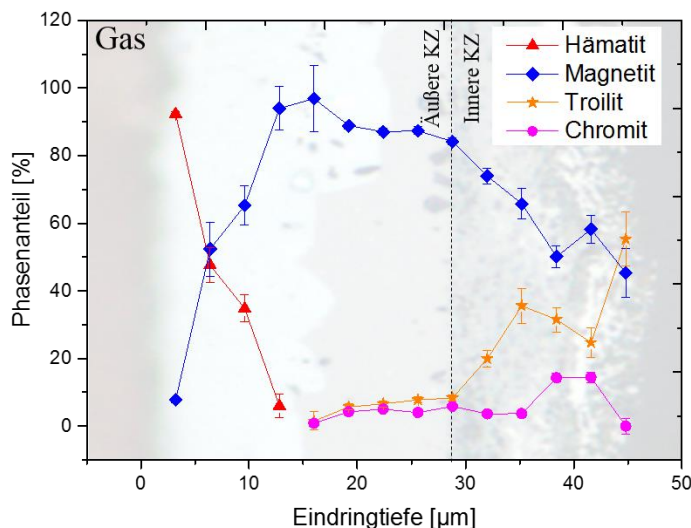


Abbildung 7-12: Phasenanteile ermittelt über μXANES einer Fe13Cr-Probe, ausgelagert für 250 h [modifiziert und entnommen aus Nützmann et. al⁷⁹]

Es wird angenommen, dass Chromit sowohl für Fe₉Cr als auch für Fe₁₃Cr nicht als kompakte Schicht existiert, sondern Ausscheidungen im Cr-haltigen Magnetit bildet, wie es bereits Martinelli et al.⁸² beschrieben haben. Zur Veranschaulichung des Modells der Chromitausscheidungen im Magnetit lässt sich ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 µm, der in 1000 Würfel mit einer Kantenlänge von 100 nm unterteilt ist, vorstellen (Abb. 7-13). Der Strahlquerschnitt der Mikrosonde beispielsweise entspricht ca. 1 µm. Die gelben Würfel entsprechen Chromit und die weißen Würfel Magnetit. Tabelle 7-3 zeigt die theoretische Mineralformel und chemische Zusammensetzung für ausgewählte Würfelzahlen Chromit.

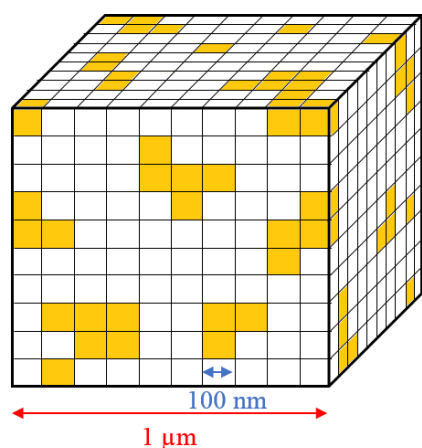


Abbildung 7-13: Erdachter Würfel mit Kantenlänge 1 µm unterteilt in 1000 Einzelwürfel; gelb – Chromit, weiß – Magnetit

Tabelle 7-3: Errechnete Mineralformel und chemische Zusammensetzung für ein fiktives Verhältnis von Chromit in Magnetit

Anzahl Würfel		Mineralformel	% Stoffmengenant.		
Chromit	Magnetit		Fe	Cr	O
0	1000	Fe ₃ O ₄	42,9	0,0	57,1
100	900	Fe _{2,8} Cr _{0,2} O ₄	40,0	2,9	57,1
200	800	Fe _{2,6} Cr _{0,4} O ₄	37,1	5,7	57,1
300	700	Fe _{2,4} Cr _{0,6} O ₄	34,3	8,6	57,1
400	600	Fe _{2,2} Cr _{0,8} O ₄	31,4	11,4	57,1
500	500	Fe _{2,0} Cr _{1,0} O ₄	28,6	14,3	57,1
600	400	Fe _{1,8} Cr _{1,2} O ₄	25,7	17,1	57,1
700	300	Fe _{1,6} Cr _{1,4} O ₄	22,9	20,0	57,1
800	200	Fe _{1,4} Cr _{1,6} O ₄	20,0	22,9	57,1
900	100	Fe _{1,2} Cr _{1,8} O ₄	17,1	25,7	57,1
1000	0	FeCr ₂ O ₄	14,3	28,6	57,1

Unter der Annahme, dass nur Magnetit und Chromit als Phasen existieren, was durch XRD-Analysen bestätigt wird, enthielten die in Tabelle 7-2 gezeigten Fe-Cr-Oxid-Zusammensetzungen bereits 50-80 % Chromit, was mehr ist, als die Mineralformel vermuten lassen würde.

7.4.2 Porositätsbildung in den Spinellphasen

Hämatit ermöglicht eine schnelle Anionendiffusion¹⁵, während Magnetit eine schnellere Kationendiffusion ermöglicht²⁸ (vgl. Kap. 2.4). Magnetit kristallisiert als inverser Spinell und Chromit in der Spinellstruktur. Beide Phasen sind sich kristallographisch sehr ähnlich und beide weisen eine hohe Porosität auf. Der Sauerstoffpartialdruck in der verwendeten Gaszusammensetzung ist nahe der Grenze Hämatit/Magnetit in den Stabilitätsdiagrammen (Abb. 7-5 und 7-6), befindet sich aber im Hämatitfeld. Hämatit ist die stabile Phase. Und tatsächlich weisen alle Proben eine dünne Hämatitschicht an der Oberfläche auf. Auf Fe₉Cr und Fe₁₃Cr ist diese eindeutig im Querschliff sichtbar, auf Fe und Fe₂Cr wird dies durch die *in situ*-Ergebnisse bestätigt. Da der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Korrosionsschicht jedoch in Richtung Metall abnimmt, befindet er sich schnell im Stabilitätsfeld des Magnetits,

sodass eine, im Vergleich zu Hämatit, große Menge gebildet wird. Darüber hinaus zeigt auch FeS eine starke Fe-Diffusion⁹. Deutlich wird dies besonders für Fe und Fe₂Cr durch den hohen Anteil an Sulfiden in der Korrosionsschicht. Mit Wachstum der säulenartigen Troilite kommt es zur Bildung von Hohlräumen mit granularen Sulfiden an der Grenze zum Metall. Trotz der Hohlräume muss der Fe-Transport in Richtung Gas weiterhin gewährleistet sein. Es wird angenommen, dass dies über Sulfidbrücken, geschieht. Dennoch reicht der Transport mit zunehmender Auslagerungszeit nicht aus, um den Fe-Bedarf zu decken, sodass sich Poren in der Korrosionsschicht ausbilden. Sowohl Magnetit als Troilit weisen in allen Proben eine Fe-Untersättigung auf. Dies erzeugt wiederum eine geringere Fe-Aktivität, sodass sich eine sulfidfreie Schicht an der Grenze zum Gas ausbilden kann.

FeS und Magnetit beschleunigen die Fe-Diffusion in Richtung Gas. Der notwendige Fe-Transport kann aus dem Grundmetall nicht gewährleistet werden und es entstehen Poren im Magnetit und Cr-haltigen Magnetit. Der Hämatit entsteht durch das gelieferte Fe und den Sauerstoff aus dem Gas. Die Schicht wächst demnach hauptsächlich an der Grenzfläche Magnetit/Hämatit und nur geringfügig durch Sulfide an der Metallgrenzfläche.

7.5 Bildung von Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3)

7.5.1 Lokale Cr_2O_3 -Bildung auf Fe13Cr

Speziell auf Fe13Cr konnte die lokale Cr_2O_3 -Bildung nachgewiesen werden. Da jedoch auch Fe9Cr Bereiche mit wenig Korrosion an der Oberfläche aufweist, wird auch hier die Bildung eines zumindest sehr Cr-reichen Oxids vermutet. Ursachen dieser lokalen Bildung von Cr-reicheren Oxiden können zum einen in der Orientierung des darunter liegenden Ferritkorns gefunden werden. In beiden untersuchten Lamellen zeigen die Körner mit geringerer Korrosion die (111)-Ebene exponiert an der Oberfläche. Die stärker korrodierten Körner haben einmal die (100)- und einmal die (110)-Ebene exponiert an der Oberfläche. Betrachtet man die Oberflächenenergie, die primär von der Besetzungsdichte abhängig ist, zeigt sich, dass die am dichtesten besetzte Ebene die (110) (Besetzungsdichte (BD) in Atome/ Å^2 von 1,4) ist, gefolgt von der (100) (BD = 1) und der (111) (BD = 0,29). Die am dichtesten besetzten Ebenen haben die geringste Oberflächenenergie. Die (111) besitzt somit die größte Oberflächenenergie, gefolgt von der (100) und (110). Das heißt, dass auf der (111)-Ebene die größte Energie nötig ist, um die Bindungen im Metall aufzubrechen und Keime an Korrosionsprodukten zu bilden. Der Energieterm der Grenzflächenenergie aus Kapitel 2.2 ΔG_{Ph} ist auf (111)-Ebenen demzufolge höher, sodass auch ΔG_{ges} auf (111)-Ebenen größer wird als auf (110)-Ebenen. Gering besetzte Ebenen bedeuten auch, dass weniger Fe-Atome an der Oberfläche zur Verfügung stehen, die Fe-Aktivität geringer ist und sich eher Oxide mit einem höheren Sauerstoffgehalt bilden.

Weiterhin fällt auf, dass in Körnern mit geringerer Korrosion die Kleinwinkelkorngrenzen eher parallel zur Probenoberfläche verlaufen und auch tendenziell mehr vorhanden sind. Es kann somit mehr Cr über die Korngrenzen an die Oberfläche diffundieren. Die wenigen Kleinwinkelkorngrenzen der stärker korrodierten Körner hingegen verlaufen im 45° -Winkel zur Probenoberfläche. Die Reaktion von Cr mit Sauerstoff ist gegenüber Fe durch einen niedrigeren ΔG -Wert thermodynamisch begünstigt (vgl. Abb. 7-14). Darauf basiert auch die Bildung schützender Cr-reicher Oxidschichten auf Fe-Cr-Legierungen ab einem Massenanteil Cr > 16 %. Die Aktivität von Fe und Cr an der Grenzfläche zum Gas wird durch Cr-Oxide reduziert und ist zu gering, um Sulfide oder weitere Cr-Oxide zu bilden, sodass Fe-Oxide wie Magnetit oder Hämatit in der äußeren Korrosionszone entstehen.

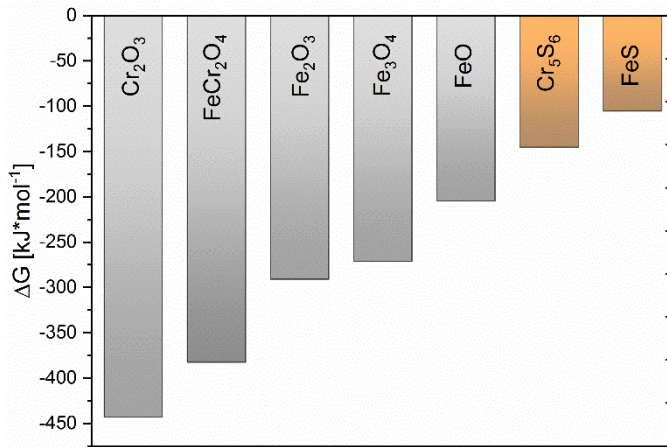


Abbildung 7-14: Grafischer Vergleich der Freien Gibb'schen Bildungsenthalpien der am häufigsten auftretenden Phasen bei 650 °C, berechnet mittels FactSage 6.4 für je 1 mol Fe bzw. Cr.

7.5.2 Einfluss der Korngrenzen auf die Korrosion

Aus zahlreichen EDX-Elementkartierungen (vgl. Abb. 4-8 EDX2, 4-20, 5-9, 5-12, 6-9, 6-10 u.a.) wird die Cr-Verarmungszone entlang der Korngrenzen deutlich. Für Cr zeigt sich eine stärkere Korngrenzen- als Gitterdiffusion. Durch das erhöhte Cr-Angebot oberhalb der Korngrenzen bildet sich eine schützende Cr-Oxidschicht, womöglich sogar Cr_2O_3 wie auf Fe13Cr (vgl. TEM-Lamellen Abb. 4-5, 4-7), die weniger Fe nach außen und Gasionen nach innen diffundieren lässt und die Korrosion hemmt. Viele Korngrenzen erhöhen folglich den Cr-Gehalt an der Oberfläche, sodass das Material weniger korrodiert. Diesen in der vorliegende Arbeit beobachteten Prozess haben bereits Kim et al.⁷⁴ an austenitischen Stählen beschrieben. Nach ihrer Theorie reicht die schützende Cr-reiche Oxidschicht um die Korngrenzen nach 30 min Oxidation bis zu 4 μm in das Korn hinein. Über die 4 μm hinaus kommt es zur Bildung von $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ Spinellen, die in der äußeren Korrosionszone sehr Fe-reich und in der inneren Korrosionszone Cr-reich sind. Folglich sollten die Körner für eine schützende Cr-reiche Oxidschicht nicht größer als 8 μm sein. Dieses Phänomen wurde ebenfalls in den TEM-Untersuchungen dieser Arbeit beobachtet. Die Korngröße der Fe13Cr-Legierung dieser Arbeit beträgt im Mittel 16,2 μm und liegt somit über der von Kim et al.⁷⁴ publizierten 8 μm und bildet die Ursache für das beobachtete Inselwachstum.

Die vorliegende Arbeit zeigt allerdings auch, dass es nicht nur über Korngrenzen zu einer Cr-reicheren und somit stärker schützenden Oxidschicht kommt, sondern auch auf Ferritkörnern mit (111)-Orientierung in z-Richtung.

7.6 Einfluss von Chrom und Schwefel auf die Korrosion

7.6.1 Einfluss von Chrom auf die Korrosion in SO_2

Abbildung 7-15 zeigt den Abfall der initialen Ratenkonstante aus Kapitel 4.4 sowie ein Schema der Korrosionsschicht mit steigendem Cr-Gehalt der vier Modelllegierungen. Zusammenfassend lassen sich mit steigendem Cr-Gehalt folgende Punkte festhalten:

- Die Korrosionsschichten werden dünner.
- Die Rauheit der Korrosionsschicht an den Grenzflächen zum Gas und zum Metall nimmt durch den steigenden Einfluss der Korngrenzen zu.
- Es tritt ein Wandel von kompakter Schicht zu Inselwachstum auf.
- Die Bildung der Sulfide verschiebt sich zunehmend in Richtung Metallgrenzfläche.
- Die Gesamtmenge Sulfid in der Korrosionsschicht nimmt ab.
- Der Anteil an Hämatit steigt an.
- Je höher der Cr-Gehalt desto mehr Sauerstoff im Verhältnis zu Schwefel wird in der Korrosionsschicht gebunden.
- Mit steigendem Cr-Gehalt treten mehr Cr-S-Ausscheidungen in den Korngrenzen des Grundmaterials auf. Für Fe13Cr konnten die Ausscheidungen als Cr_5S_6 identifiziert werden.
- Da Cr langsamer durch die Hauptphase Spinell $(Fe,Cr)_3O_4$ diffundiert, senkt es die Aktivität von Fe an der Grenzfläche zum Gas, was folglich die Korrosion verlangsamt und zu der Bildung von mehr Hämatit führt.

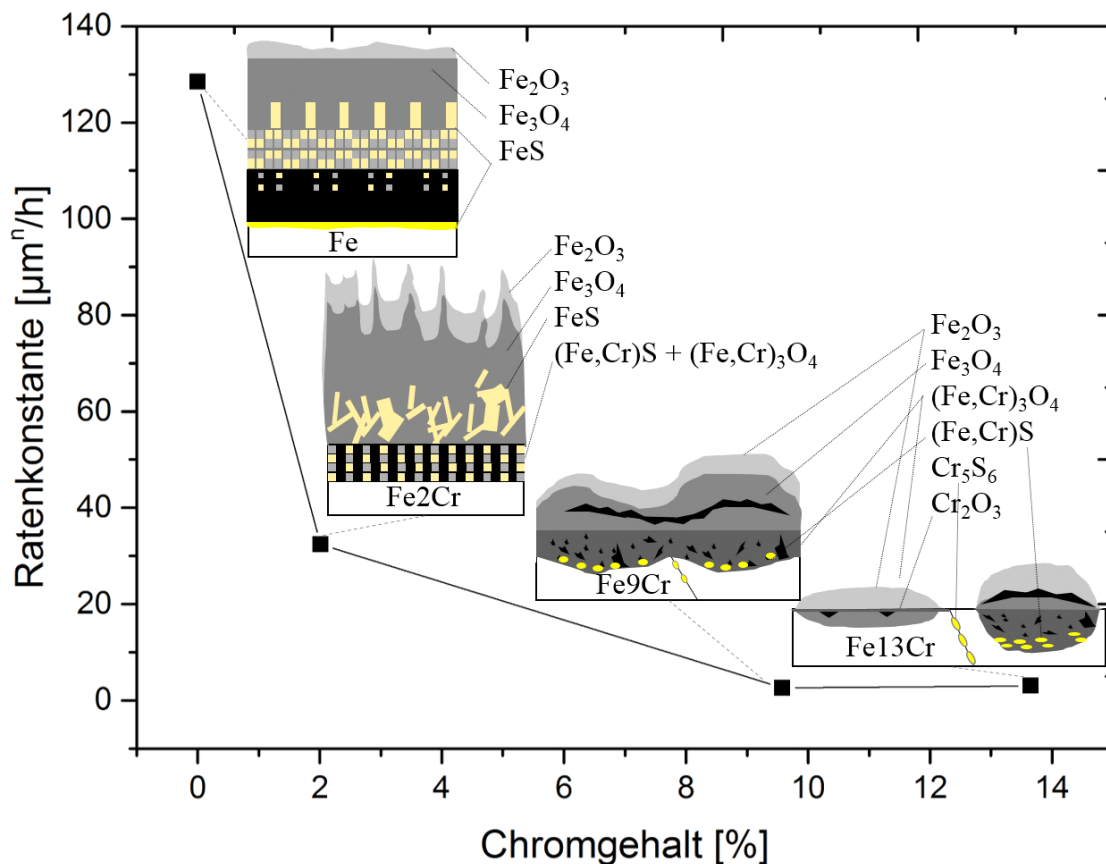


Abbildung 7-15: Ratenkonstante der Korrosion und schematische Darstellung der Korrosionsschicht in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt in der Modelllegierung

Mehr Chrom in der Legierung bringt hinsichtlich der SO₂-Korrosion also nicht nur den Vorteil der geringeren Korrosionsschichtdicken, sondern auch die Nachteile einer stärkeren internen Korrosion und einer stärkeren Rauheit der Metallgrenzfläche, was für die mechanischen Eigenschaften nachteilig ist und beispielsweise Risse an Korngrenzen verursacht.

7.6.2 Transport von Schwefel in die Korrosionsschicht

Schwefel bindet sich bereits von Beginn der Korrosion an in der Schicht, da sich auf allen Modelllegierungen bereits im Anfangsstadium Sulfide bilden. Aus Querschliffbildern wird deutlich, dass die Keimbildung bevorzugt in den Spinellphasen stattfindet. Dies wird auch durch das beobachtete, simultane Wachstum beider Phasen in den *in situ*-Ergebnissen bestätigt.

Abbildung 7-16 zeigt den absoluten Sulfidgehalt in μm^2 der lichtoptischen Querschliffbilder. Aus den Flächenanteilen der Querschliffbilder wird ersichtlich, dass auf Fe der absolute Sulfidgehalt konstant zu nimmt, auf Fe₂Cr und Fe₉Cr er die ersten 100 h ansteigt und bis annähernd 250 h konstant bleibt. Auf Fe₁₃Cr nimmt der absolute Sulfidgehalt in den Experimenten mit festen Auslagerungszeiten konstant ab, kann aber, wie bereits erwähnt, ebenso wie Fe₉Cr, durch präparative Effekte verfälscht sein. Die Ergebnisse des *in situ*-Experiments zeigen hingegen ein kontinuierliches Wachstum bis ca. 450 min und anschließend einen annähernd konstanten Wert bis 24 h. Aufgrund der Ergebnisse aus den *in situ*-Experimenten wird von einer konstanten Zunahme ausgegangen. Im Auslagerungszeitraum 3 h bis 12 h steigt nachweisbar aber die Sulfidmenge in den Korngrenzen des Grundmaterials, was ebenfalls für eine konstante Zunahme in der gesamten Korrosionsschicht spricht.

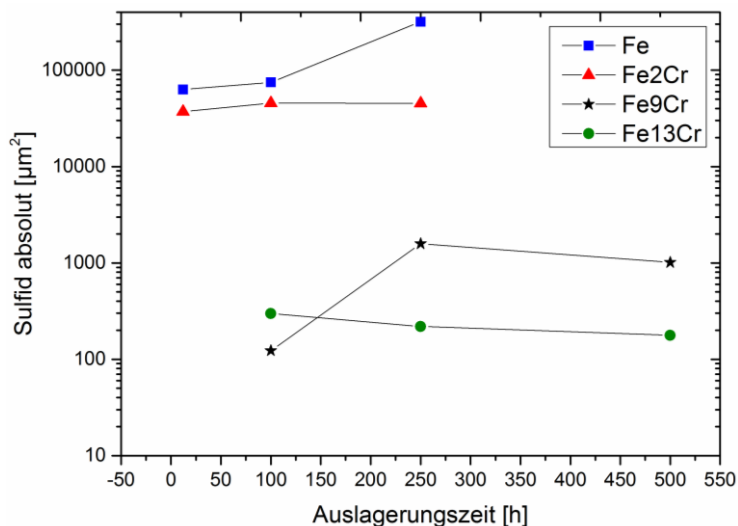


Abbildung 7-16: Absolute Sulfidmenge in μm^2 der Querschliffbilder für jede Modelllegierung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

Für den Transportweg des Schwefels kommen einerseits Poren und Risse in der Korrosionsschicht in Frage. Andererseits wäre die Diffusion über Korn- und Phasengrenzen denkbar. In den zahlreichen EDX- und WDX-Elementkartierungen dieser Arbeit konnte jedoch kein Schwefel entlang von Korngrenzen im Oxid festgestellt werden. Weiterhin ist die starke

Porosität der Schichten bekannt. Selbst wenn es also Schwefeltransport über Korngrenzen gäbe, stellt der Transport von SO_2 , O_2 , S_2 oder S über Poren und Risse den Haupttransportweg dar.

Die sich an der Grenzfläche zum Metall bildenden Kristalle bestehen primär aus Sulfid, aber auch aus Oxiden (vgl. Abb. 7-10d). Dies bedeutet, dass sowohl Schwefel als auch Sauerstoff an der Grenzfläche zum Metall vorhanden sein müssen und somit beide Gase einen Weg durch die Korrosionsschicht gefunden haben. Ob dies in Form von SO_2 oder O_2 , S_2 und S geschieht, kann nicht geklärt werden. Die Moleküle SO_2 und S_2 sind jedoch sehr groß im Vergleich zu O_2 und S, sodass ein Transport von O_2 und S bzw. S^{2-} vermutet wird.

7.6.3 Einfluss von Sulfiden auf den Aufbau und die Schutzwirkung der Korrosionsschicht

Schwefel hat einen erheblichen Einfluss auf die Diffusion. Sulfide beschleunigen die Auswärtsdiffusion von Fe. Wird der Fe-Nachschub durch parallele Oxidbildung oder durch diffusionshemmende Elemente wie Cr nicht gewährleistet, kommt es zu Porenbildung, die den Gastransport durch die Korrosionsschicht erleichtert. In sulfidierend-oxidierenden Atmosphären führt Schwefel somit auch zu einem verstärkten Gastransport zum Metall sowie einem verstärkten Abplatzen der Schicht und zur Zerstörung der schützenden Korrosionsschicht.

8 Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit legt eine systematische Studie zur Korrosion in SO₂ dar. Für die Modelllegierungen Fe, Fe₂Cr, Fe₉Cr und Fe₁₃Cr wird jeweils ein Korrosionsmodell für die Korrosion in 0,5 % SO₂ bei 650 °C und für Zeitskalen zwischen einigen Minuten bis 250 h (Fe und Fe₂Cr) und wenigen Stunden bis 500 h (Fe₉Cr und Fe₁₃Cr) vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben Experimenten in konventionellen Rohröfen zwei weitere Korrosionskammern mit Infrarotstrahlung als Wärmequelle konzipiert und eingesetzt.

Anhand der *in situ*-Experimente und der Experimente nach festen Auslagerungszeiten konnte der Chromeinfluss auf die Korrosion in SO₂ und die Rolle des Schwefels in der Korrosionsschicht näher und systematischer beschrieben werden als es in der Literatur bisher der Fall war. Bekannt war bereits, dass die Existenz von Chromoxiden die Diffusion in der Korrosionsschicht hemmt und die Korrosionsschichten dünner werden bis hin zu einem Inselwachstum. Diese Arbeit liefert die neuen Erkenntnisse, dass mit steigendem Chromgehalt sich die Sulfide in Richtung Metallgrenzfläche verlagern, mehr Cr₅S₆-Ausscheidungen in den Korngrenzen des Grundmaterials zu finden sind, der Hämatitanteil steigt und mehr Sauerstoff im Verhältnis zu Schwefel in der Korrosionsschicht gebunden wird. Es konnte gezeigt werden, dass ein höherer Chromanteil in der Legierung nicht ausnahmslos vorteilhaft für die Korrosionsresistenz in SO₂-Atmosphäre ist, da sich mit steigendem Cr-Gehalt die Ausscheidungen im Grundmetall erhöhen und die Rauheit der Metallgrenzfläche zunimmt. Die Transportform und -wege des Schwefels durch die Korrosionsschicht konnten nicht endgültig geklärt werden, wenn auch alle Versuchsergebnisse Indizien für eine kontinuierliche Schwefeldiffusion durch die Korrosionsschicht liefern. Am wahrscheinlichsten ist der Transport von S und O₂ über Risse und Poren. Schwefel spielt dann eine erhebliche Rolle in der Korrosionsschicht, wenn der Nachschub an Metallkationen aus dem Grundmaterial nicht gewährleistet ist und es verstärkt zu Porenbildung kommt. Poren fördern zum einen den Transport von Gasen oder -molekülen in Richtung Grundmetall und reduzieren außerdem die Stabilität der schützenden Korrosionsschicht, sodass es leichter zu Abplatzungen vom Grundwerkstoff kommt, besonders unter mechanischer und thermischer Beanspruchung.

In nachfolgenden Arbeiten wäre es sinnvoll den Transportweg des Schwefels zu klären, beispielsweise mittels Atomsondenmessungen. Der häufig in der Literatur vertretene Ansatz der vollständigen Chromitbildung in der inneren Korrosionszone konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Vielmehr wird die Theorie der Chromitausscheidungen in einem Cr-haltigen Magnetit vertreten. Um diese Theorie zu belegen, wäre eine TEM-Analyse hilfreich. Nicht zuletzt ist die Betrachtung einer sauerstoff- und oxidfreien Metalloberfläche mit unterschiedlichen SO₂- und S-Partialdrücken interessant, um den Zustand der Sulfidbildung an der Metallgrenzfläche zu imitieren.

Literatur

- 1 Eberhard Roos, Karl Maile, and Michael Seidenfuß, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. (Springer-Verlag, 2017).
- 2 Dechema, "https://dechema.de/19_2011+Weltkorrosionstag+2011-p-123972.html", abgerufen am 10.08.2018.
- 3 Deutsches Lackinstitut, "<http://www.lacke-und-farben.de/magazin/wissenschaft-technik/korrosionsschutz-werterhaltung-im-grossen-stil/>", abgerufen am 10.08.2018.
- 4 Statista, "<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1251/umfrage/entwicklung-des-bruttoinlandsprodukts-seit-dem-jahr-1991/>", abgerufen am 10.08.2018.
- 5 H. J. Grabke, E. Reese, and M. Spiegel, "The Effects of Chlorides, Hydrogen-Chloride, and Sulfur-Dioxide in the Oxidation of Steels Below Deposits," *Corrosion Science* **37** (7), 1023-1043 (1995).
- 6 P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. (Elsevier Applied Science Publishers LTD., Barking, England, 1988).
- 7 A. Jalowicka, W. Nowak, D. Naumenko, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Effect of nickel base superalloy composition on oxidation resistance in SO₂ containing, high pO₂ environments," *Mater Corros* **65** (2), 178-187 (2014).
- 8 Myer Kutz, *Handbook of environmental degradation of materials*. (William Andrew Pub., Norwich, NY, 2005).
- 9 S. Mrowec, "The Problem of Sulfur in High-Temperature Corrosion," *Oxid Met* **44** (1-2), 177-209 (1995).
- 10 Klimaretter, "<http://www.klimaretter.info/energie/hintergrund/8784-vattenfall-noch-mehr-holz-fuer-kraftwerke>", abgerufen am 13.08.2018.
- 11 IWR Internationales Wirtschaftsforum Regenerative Energien, "<https://www.iwr.de/news.php?id=28216>", abgerufen am 13.08.2018.
- 12 T. Wall, Y. H. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. D. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, and J. L. Yu, "An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art research and technology development," *Chem Eng Res Des* **87** (8a), 1003-1016 (2009).
- 13 D. Fleig, F. Normann, K. Andersson, F. Johnsson, and B. Leckner, "The fate of sulphur during oxy-fuel combustion of lignite," *Enrgy Proced* **1** (1), 383-390 (2009).
- 14 ENISO DIN, "8044: 1999-11," *Korrosion von Metallen und Legierungen–Grundbegriffe und Definitionen (ISO 8044: 1999)* (1999).
- 15 Ralf Bürgel, Hans Jürgen Maier, and Thomas Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. (Springer, 1998).
- 16 N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, 2nd Edition," Cambridge University Press, 1-338 (2006).
- 17 CHEMIE.DE -http://www.chemie.de/lexikon/Chemisches_Potential.html" abgerufen am 07.08.2018.
- 18 E. Bélisle C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Dectereov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen, "FactSage Thermodynamical Software and Databases - Recent Developments," *Calphad* **33**, 295 - 311 (2009).
- 19 WE Boggs, RH Kachik, and GE Pellissier, "The Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation of Zone-Refined Iron," *Journal of the Electrochemical Society* **112** (6), 539-546 (1965).
- 20 PB Sewell and M Cohen, "The oxidation of iron single crystals around 200 C," *Journal of the Electrochemical Society* **111** (5), 501-508 (1964).
- 21 C Leygraf and G Hultquist, "Initial oxidation stages on Fe□ Cr (100) and Fe□ Cr (110) surfaces," *Surface Science* **61** (1), 69-84 (1976).
- 22 D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. (Elsevier, 2016).
- 23 G. Tammann, "Über Anlauffarben von Metallen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **111** (1), 78-89 (1920).
- 24 Walter Borchardt-Ott, "Die 7 Kristallsysteme," *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 121-123 (2009).

- 25 Rüdiger Dieckmann, "Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel", Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1983.
- 26 O Madelung, U Rössler, and M Schulz, "Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter," (2002).
- 27 Leonid V Azároff, "Role of Crystal Structure in Diffusion. I. Diffusion Paths in Closest-Packed Crystals," *Journal of Applied Physics* **32** (9), 1658-1662 (1961).
- 28 MGC Cox, B McEnaney, and VD Scott, "A chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales on alloys," *Philosophical magazine* **26** (4), 839-851 (1972).
- 29 JD t Dunitz and LE Orgel, "Electronic properties of transition-metal oxides-II: cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites," *J Phys Chem Solids* **3** (3-4), 318-323 (1957).
- 30 T. Flatley and N. Birks, "Oxidation of Iron in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide," *Journal of the Iron and Steel Institute* **209** (Jul), 523-& (1971).
- 31 F. Gesmundo, C. D. Asmundis, S. Merlo, and C. Bottino, "CORROSION OF IRON IN PURE SO₂ UNDER DIFFERENT PRESSURES AT 700-DEGREES-C," *Werkst. Korros.-Mater. Corros.* **30** (3), 179-185 (1979).
- 32 F. Gesmundo, "Mechanism of the Simultaneous Formation of Oxide and Sulfide at the Scale Surface during the Oxidation of a Pure Metal in Mixed Atmospheres," *Oxid Met* **13** (3), 237-244 (1979).
- 33 J. GilewiczWolter, "High-temperature corrosion of iron in sulfur dioxide at low pressure," *Oxid Met* **46** (1-2), 129-145 (1996).
- 34 B. Chatterjee and A. J. Dowell, "High-Temperature Reaction of Fe in SO₂," *Corrosion Science* **15** (10), 639-& (1975).
- 35 J. Gilewiczwolter, "Study of Iron Oxidation in Sulfur-Dioxide Atmospheres by Means of S-35 Radioisotope," *Oxid Met* **11** (2), 81-90 (1977).
- 36 Joseph R Davis, *ASM specialty handbook: heat-resistant materials*. (Asm International, 1997).
- 37 MF Stroosnijder and WJ Quadackers, "Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulphidizing/oxidizing environments I. Corrosion of metals," *High Temperature Technology* **4** (2), 83-96 (1986).
- 38 A. G. Andersen and P. Kofstad, "Reactions of Chromium in So₂-Containing Atmospheres," *Oxid Met* **43** (3-4), 301-315 (1995).
- 39 S Mrowec, T Walec, and T Werber, "High-temperature sulfur corrosion of iron-chromium alloys," *Oxid Met* **1** (1), 93-120 (1969).
- 40 S. H. Choi and J. Stringer, "The Breakaway Corrosion of Fe-Cr Alloys in Atmospheres Containing Sulfur and Oxygen," *Mater Sci Eng* **87** (1-2), 237-242 (1987).
- 41 Marina Fuser Pillis and Lalgudi Venkataraman Ramanathan, "Effect of pre-oxidation on high temperature sulfidation behavior of FeCr and FeCrAl alloys," *Materials Research* **7** (1), 97-102 (2004).
- 42 Chun Yu, Thuan Dinh Nguyen, Jianqiang Zhang, and David J Young, "Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO₂-H₂O-SO₂ gases," *Corrosion Science* **98**, 516-529 (2015).
- 43 P. Huczkowski, T. Olszewski, M. Schiek, B. Lutz, G. R. Holcomb, V. Shemet, W. Nowak, G. H. Meier, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Effect of SO₂ on oxidation of metallic materials in CO₂/H₂O-rich gases relevant to oxyfuel environments," *Mater Corros* **65** (2), 121-131 (2014).
- 44 Eckard Macherauch and Hans-Werner Zoch, "Korngrößenermittlung," *Praktikum in Werkstoffkunde*, 75-81 (2011).
- 45 Swanson, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns," *Natl. Bur. Stand. (U. S.)* **539 IV, 3** (1955).
- 46 VDI Wärmeatlas, "10. Auflage", (VDI Verlag, 2006).
- 47 C. Genzel, I. A. Denks, J. Gibmeler, M. Klaus, and G. Wagener, "The materials science synchrotron beamline EDDI for energy-dispersive diffraction analysis," *Nucl Instrum Meth A* **578** (1), 23-33 (2007).
- 48 Helmholtz-Zentrum Berlin, (https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/em/mikro/methoden/eddi-diffr/eddi-setup_en.html), abgerufen am 15.08.2018.

- 49 Gesellschaft zur Förderung angewandter Informatik **Layers Version 1.71** (2012).
- 50 Kathrin Nützmann, Axel Kranzmann, and Christiane Stephan-Scherb, "The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂ atmosphere," *Materials at High Temperatures*, 1-11 (2018).
- 51 Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. (Springer-Verlag, 2009).
- 52 Bruce Ravel and MATHENA Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J Synchrotron Radiat* **12** (4), 537-541 (2005).
- 53 Matthew Newville, "IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting," *J Synchrotron Radiat* **8** (2), 322-324 (2001).
- 54 ENISO DIN, 21608: 2012(E), Corrosion of metals and alloys — Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials (2012).
- 55 M. Loudjani, J. C. Pivin, C. Roquesarmes, P. Lacombe, and J. H. Davidson, "Corrosion of Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al, and Fe-Ni-Cr-Al Alloys in H₂/H₂O/H₂S Mixtures at 1200-Degrees-C," *Metall Trans A* **13** (7), 1299-1311 (1982).
- 56 T. Narita, W. W. Smeltzer, and K. Nishida, "Sulfidation Properties of Fe-Cr Alloys at 1073 K in H₂S-H₂ Atmospheres of Sulfur Pressures 10⁽⁻²⁾ and 10⁽⁻⁵⁾ Pa," *Oxid Met* **17** (5-6), 299-314 (1982).
- 57 H. J. Maier, Niendorf, T., Bürgel, R. , *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. (Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015).
- 58 Joanna Hucińska, "Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry," *Advances in materials science* **6** (1), 16-25 (2006).
- 59 A. Kranzmann, T. Neddemeyer, A. S. Ruhl, D. Huenert, D. Bettge, G. Oder, and R. Saliwan Neumann, "The challenge in understanding the corrosion mechanisms under oxyfuel combustion conditions," *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, S168-S178 (2011).
- 60 C. Duhamel, J. Caballero, T. Couvant, J. Crepin, F. Gaslain, C. Guerre, H. T. Le, and M. Wehbi, "Intergranular Oxidation of Nickel-Base Alloys: Potentialities of Focused Ion Beam Tomography," *Oxid Met* **88** (3-4), 447-457 (2017).
- 61 S. S. Singh, J. J. Loza, A. P. Merlde, and N. Chawla, "Three dimensional microstructural characterization of nanoscale precipitates in AA7075-T651 by focused ion beam (FIB) tomography," *Mater Charact* **118**, 102-111 (2016).
- 62 Kathrin Nützmann, Nicole Wollschläger, Christian Rockenhäuser, Axel Kranzmann, and Christiane Stephan-Scherb, "Identification and 3D Reconstruction of Cr 5 S 6 Precipitates Along Grain Boundaries in Fe₁₃Cr," *JOM*, 1-6 (2018).
- 63 Johannes Schindelin, Ignacio Arganda-Carreras, Erwin Frise, Verena Kaynig, Mark Longair, Tobias Pietzsch, Stephan Preibisch, Curtis Rueden, Stephan Saalfeld, and Benjamin Schmid, "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis," *Nature methods* **9** (7), 676 (2012).
- 64 PA Stadelmann, "EMS-a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science," *Ultramicroscopy* **21** (2), 131-145 (1987).
- 65 B. Vanlaar, "Ferrimagnetic and Antiferromagnetic Structures of Cr₅S₆," *Phys Rev* **156** (2), 654-& (1967).
- 66 N Mortazavi, L Intiso, N Israelsson, L-G Johansson, and M Halvarsson, "In Situ Investigation of the Initial Stages of KCl-Induced Corrosion of a Chromia-Forming Steel at 450° C Using an Environmental Scanning Electron Microscope," *Corrosion* **72** (1), 23-32 (2015).
- 67 Davil Garcia, Alexander Leon, and Sandeep Kumar, "In-situ transmission electron microscope high temperature behavior in nanocrystalline platinum thin films," *Jom* **68** (1), 109-115 (2016).
- 68 V Kolarik, M Juez-Lorenzo, W Engel, and N Eisenreich, "Application of a fast X-ray diffraction method for studies of high temperature corrosion of steel surfaces," *Fresenius' journal of analytical chemistry* **341** (5-6), 436-438 (1991).

- 69 C. Juricic, H. Pinto, D. Cardinali, M. Klaus, Ch. Genzel, and A. R. Pyzalla, "Effect of Substrate Grain Size on the Growth, Texture and Internal Stresses of Iron Oxide Scales Forming at 450 °C," *Oxid Met* **73** (1), 15-41 (2010).
- 70 S. M. Seltzer J. H. Hubbell, "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest," National Institute of Standards, U.S. **NIST Standard Reference Database 126** (X-Ray Mass Attenuation Coefficients).
- 71 C. Stephan-Scherb, K. Nützmann, A. Kranzmann, M. Klaus, and C. Genzel, "Real time observation of high temperature oxidation and sulfidation of Fe-Cr model alloys," *Mater Corros* **69** (6), 678-689 (2018).
- 72 G. Mcadam and D. J. Young, "Kinetic and Morphological Development of Oxide Sulfide Scales on Iron at 1073-K," *Oxid Met* **37** (3-4), 281-300 (1992).
- 73 K. Chandra, A. Kranzmann, R. Saliwan Neumann, G. Oder, and F. Rizzo, "High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment," *Oxid Met* **83** (3-4), 291-316 (2015).
- 74 Ju-Heon Kim, Byung Kyu Kim, Dong-Ik Kim, Pyuck-Pa Choi, Dierk Raabe, and Kyung-Woo Yi, "The role of grain boundaries in the initial oxidation behavior of austenitic stainless steel containing alloyed Cu at 700°C for advanced thermal power plant applications," *Corrosion Science* **96** (0), 52-66 (2015).
- 75 Daniel K Schreiber, Matthew J Olszta, David W Saxey, Karen Kruska, KL Moore, Sergio Lozano-Perez, and Stephen M Bruemmer, "Examinations of oxidation and sulfidation of grain boundaries in alloy 600 exposed to simulated pressurized water reactor primary water," *Microscopy and Microanalysis* **19** (3), 676-687 (2013).
- 76 Simon Grabowsky, Peter Luger, Jürgen Buschmann, Thomas Schneider, Tanja Schirmeister, Alexandre N Sobolev, and Dylan Jayatilaka, "Die Bedeutung ionischer Bindungsanteile in Schwefeldioxid-Bindungsordnungen aus Röntgenbeugungsdaten," *Angewandte Chemie* **124** (27), 6880-6884 (2012).
- 77 Robert D Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **32** (5), 751-767 (1976).
- 78 Periodensystem.info, (<http://www.periodensystem.info/elemente/schwefel/>), abgerufen am 22.08.2018
- 79 Kathrin Nützmann, Ana de Oliveira Guilherme Buzanich, Martin Radtke, Uwe Reinholz, Christiane Stephan-Scherb, "A μ XANES study of the combined oxidation/sulfidation of Fe-Cr model alloys," *Materials and Corrosion*, **accepted** (2018).
- 80 *Hazardous Substances Data Bank (HSDB)*, edited by GESTIS Stoffdatenbank (IFA) abgerufen am 26.10.2018.
- 81 Merck, "GHS-Sicherheitsdatenblatt", in *GESTIS Stoffdatenbank* (IFA), abgerufen am 26.10.2018.
- 82 L Martinelli, C Desgranges, F Rouillard, K Ginestar, M Tabarant, and K Rousseau, "Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 C: Detailed analysis of the inner oxide layer," *Corrosion Science* **100**, 253-266 (2015).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und der Freien Universität Berlin bedanken, die diese Arbeit ermöglichten und zum ihrem Gelingen beigetragen haben.

Danken möchte ich zu allererst Frau Prof. Dr. Christiane Stephan-Scherb für die fachliche Betreuung dieser Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die fortwährende Unterstützung sowie für die Einführung neuer Messmethoden und Herangehensweisen in der Korrosionsforschung.

Mein Dank gilt ebenso Frau Prof. Susan Schorr für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Anregungen zum Schreiben dieser Arbeit.

Herrn Dr. Axel Kranzmann danke ich für die andauernde Unterstützung hinsichtlich der Durchführung der Experimente und für anregende wissenschaftliche Diskussionen.

Ich danke besonders meinen Kollegen Florian Falk und Tina Menneken sowie Andreas Kratzig für ihre Unterstützung bei Experimenten und Auswertungen der Messdaten sowie für konstruktive Diskussionen. Den BAM-Mitarbeitern Gabriele Oder, Romeo Saliwan Neumann, Nicole Wollschläger, René Hesse, Christian Rockenhäuser, Leonardo Jácome Agudo, Evgenia Bajer und Heike Nitschke danke ich für die Hilfe bei Probenpräparationen und für umfangreiche Messungen an ESMA, REM, FIB und TEM. Ein außerordentlicher Dank gilt Artur Göbel für die Hilfe bei Auslagerungsexperimenten und die Konstruktion der für diese Arbeit essentiellen Korrosionskammern.

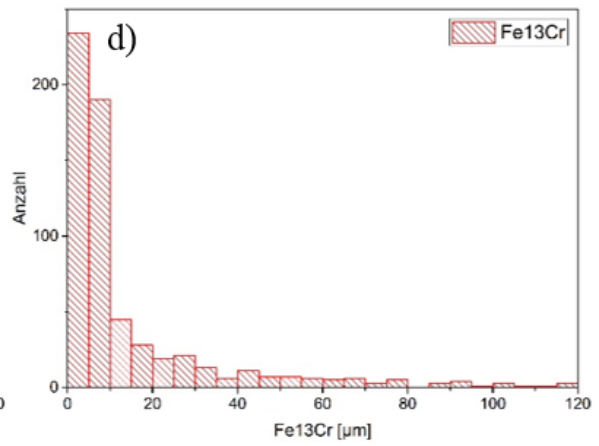
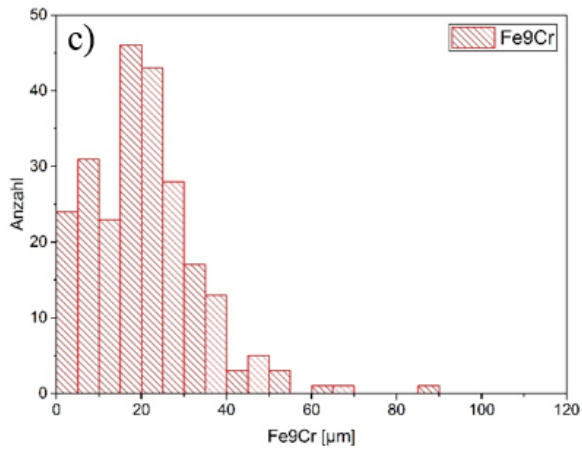
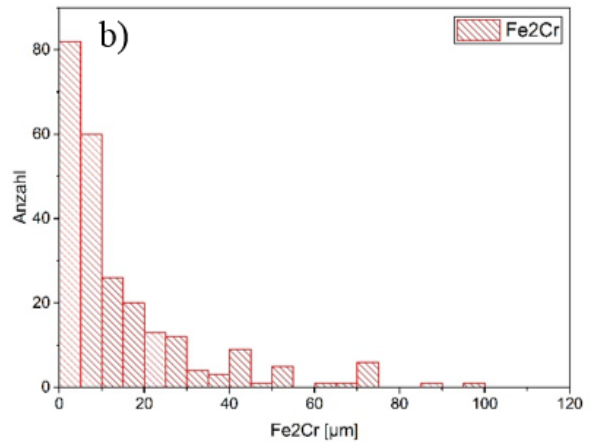
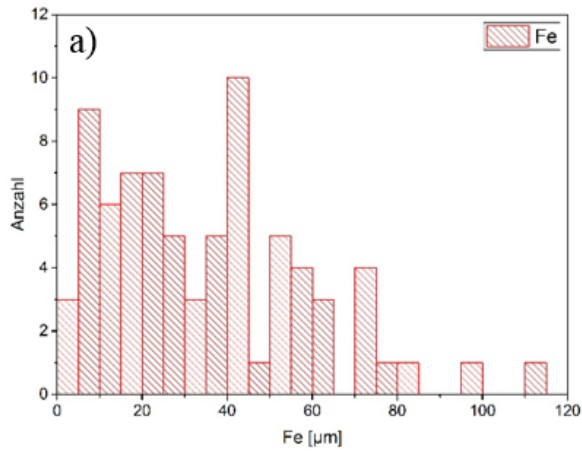
Mein besonderer Dank gilt ferner allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen des Fachbereichs 5.1 für stets offene Ohren, Hilfe bei Strahlzeiten und Experimenten, die Motivation alle Probleme zu lösen sowie ein sehr angenehmes und konstruktives Miteinander.

Nicht zuletzt gilt ein großer Dank meiner Familie und meinen Freunden für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung über die gesamte Zeit.

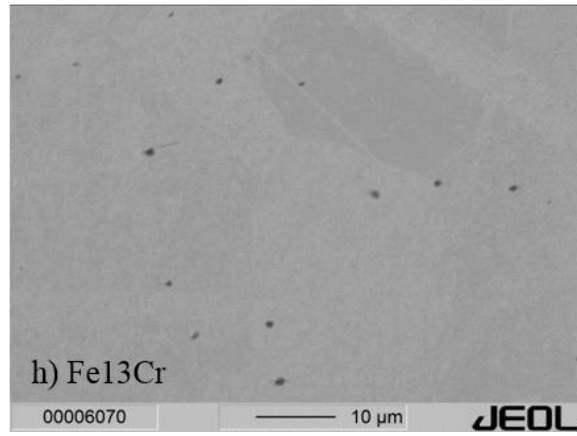
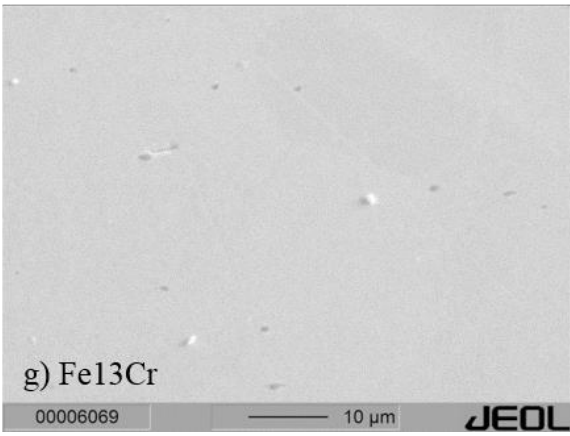
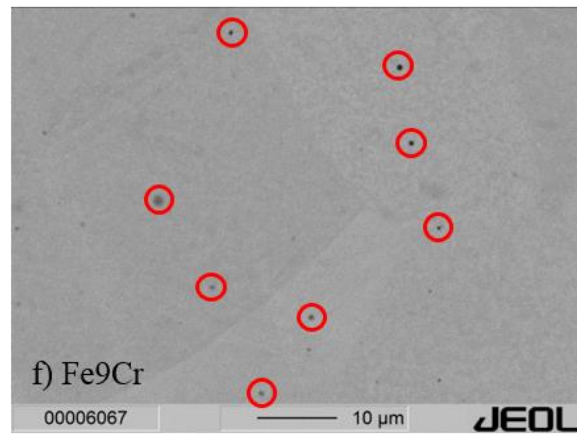
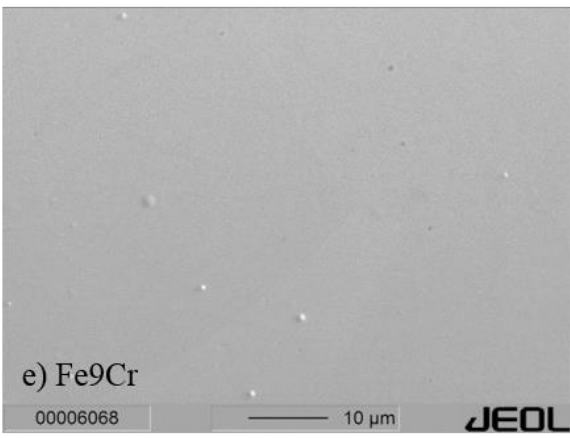
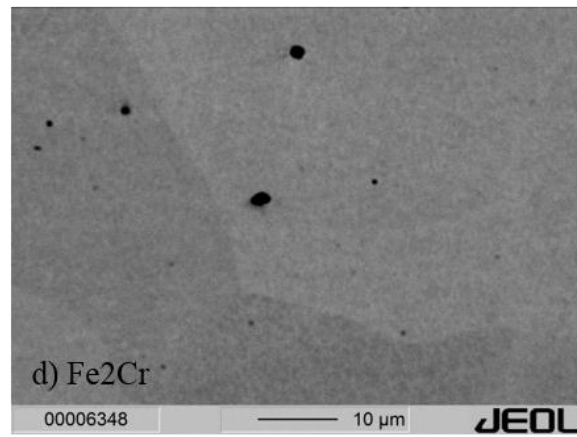
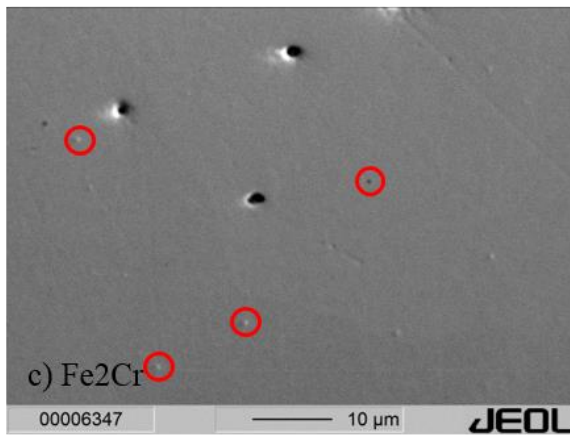
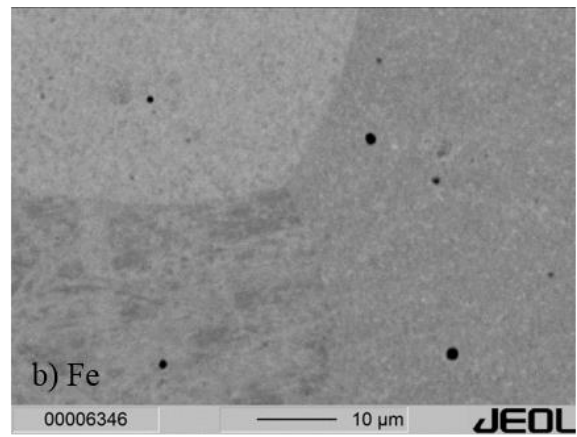
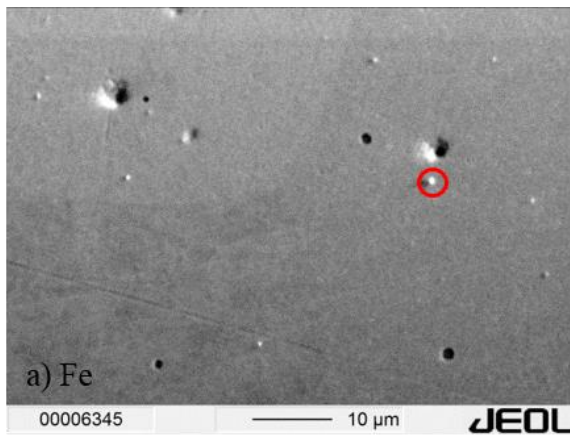
Anhang A: Ergebnisse der Funkenemissionsspektroskopie (FES)

Probe	Massenanteil in %															
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	N %	Al %	Cr %	Ni %	Mo %	Ti %	Cu %	Co %	Nb %	V %	W %
Fe	0.0015	0.0068	0.0021	0.0014	0.001	0.0047	0.012	0.0012	0.0079	0.001	0.0005	0.0007	0.018	0.001	0.001	0.113
	0.0015	0.0064	0.0019	0.001	0.0008	0.005	0.012	0.0009	0.0048	0.001	0.0005	0.0006	0.018	0.001	0.001	0.113
	0.0015	0.006	0.002	0.0007	0.0006	0.0046	0.0081	0.0008	0.0049	0.001	0.0005	0.0006	0.018	0.001	0.001	0.115
	0.0015	0.0062	0.0019	0.0011	0.001	0.0052	0.015	0.0011	0.0059	0.001	0.0005	0.0006	0.018	0.001	0.001	0.114
MW	0.002	0.006	0.002	0.001	9E-04	0.005	0.012	0.001	0.006	0.001	5E-04	6E-04	0.018	0.001	0.001	0.114
s	0.0011	0.0003	0.0001	0.0003	0.0002	0.0003	0.0028	0.0002	0.0014	0.0001	0	0	0.0002	0.0001	0	0.0012
s(r)	70.041	4.766	5.512	28.582	23.213	5.744	24.063	16.874	24.12	5.59	2.981	6.676	1.106	6.389	4.856	1.034
Fe2Cr	0.0015	0.018	0.0067	0.0005	0.0007	0.009	0.0077	2.01	0.0091	0.0027	0.001	0.0036	0.025	0.0028	0.0013	0.115
	0.0015	0.018	0.0065	0.0005	0.0006	0.01	0.018	2.02	0.0085	0.0027	0.001	0.0038	0.025	0.0026	0.0013	0.117
	0.0015	0.018	0.0065	0.0005	0.0006	0.009	0.008	2.01	0.0081	0.0027	0.001	0.0036	0.025	0.0027	0.0013	0.117
	0.0015	0.018	0.0067	0.0005	0.0009	0.01	0.01	2.02	0.01	0.0026	0.001	0.0036	0.025	0.0028	0.0014	0.116
MW	0.002	0.018	0.007	5E-04	7E-04	0.01	0.011	2.01	0.009	0.003	0.001	0.004	0.025	0.003	0.001	0.116
s	0.0006	0.0003	0.0001	0.0003	0.0002	0.0006	0.0048	0.0041	0.001	0.0001	0	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0013
s(r)	41.366	1.41	1.784	63.574	23.381	6.051	43.773	0.203	11.549	2.164	2.875	2.309	0.825	3.741	5.759	1.077
Fe9Cr	0.0031	0.004	0.029	0.0015	0.0031	0.0094	0.0056	9.57	0.008	0.0067	0.0014	0.0018	0.002	0.024	0.0021	0.092
	0.002	0.004	0.028	0.0015	0.0029	0.0093	0.006	9.57	0.006	0.0066	0.0014	0.0017	0.002	0.024	0.002	0.093
	0.0042	0.004	0.029	0.0026	0.0035	0.0092	0.0075	9.69	0.012	0.0065	0.0015	0.0017	0.0021	0.024	0.0028	0.096
	0.0024	0.004	0.029	0.001	0.0032	0.0097	0.0057	9.52	0.0075	0.0067	0.0014	0.0018	0.002	0.024	0.0018	0.092
MW	0.003	0.004	0.029	0.002	0.003	0.009	0.006	9.58	0.009	0.007	0.001	0.002	0.002	0.024	0.002	0.093
s	0.001	0.0011	0.0005	0.0006	0.0002	0.0002	0.0009	0.072	0.0028	0.0001	0.0001	0	0.0013	0.0001	0.0004	0.0018
s(r)	33.727	27.548	1.567	38.816	7.163	1.962	14.139	0.746	32.557	1.365	6.355	2.512	66.805	0.441	20.047	1.932
Fe13Cr	0.0042	0.004	0.038	0.0013	0.0039	0.011	0.0074	13.62	0.012	0.0096	0.0028	0.0019	0.0047	0.032	0.0046	0.096
	0.0044	0.004	0.039	0.0015	0.0038	0.011	0.0063	13.63	0.0093	0.0097	0.0029	0.0019	0.0035	0.032	0.005	0.097
	0.005	0.004	0.039	0.0008	0.004	0.015	0.0088	13.66	0.01	0.0097	0.0029	0.0019	0.0041	0.032	0.0049	0.099
	0.0042	0.004	0.039	0.0013	0.0038	0.011	0.0069	13.69	0.008	0.0098	0.003	0.0019	0.0027	0.032	0.0053	0.098
MW	0.004	0.004	0.039	0.001	0.004	0.012	0.007	13.65	0.01	0.01	0.003	0.002	0.004	0.032	0.005	0.098
s	0.0004	0.0008	0.0004	0.0003	0.0001	0.0023	0.0011	0.031	0.0015	0.0001	0.0001	0	0.0008	0.0003	0.0003	0.0011
s(r)	8.504	20.724	0.921	23.636	2.513	19.686	14.283	0.23	15.76	0.738	2.989	1.534	22.519	0.971	6.076	1.162

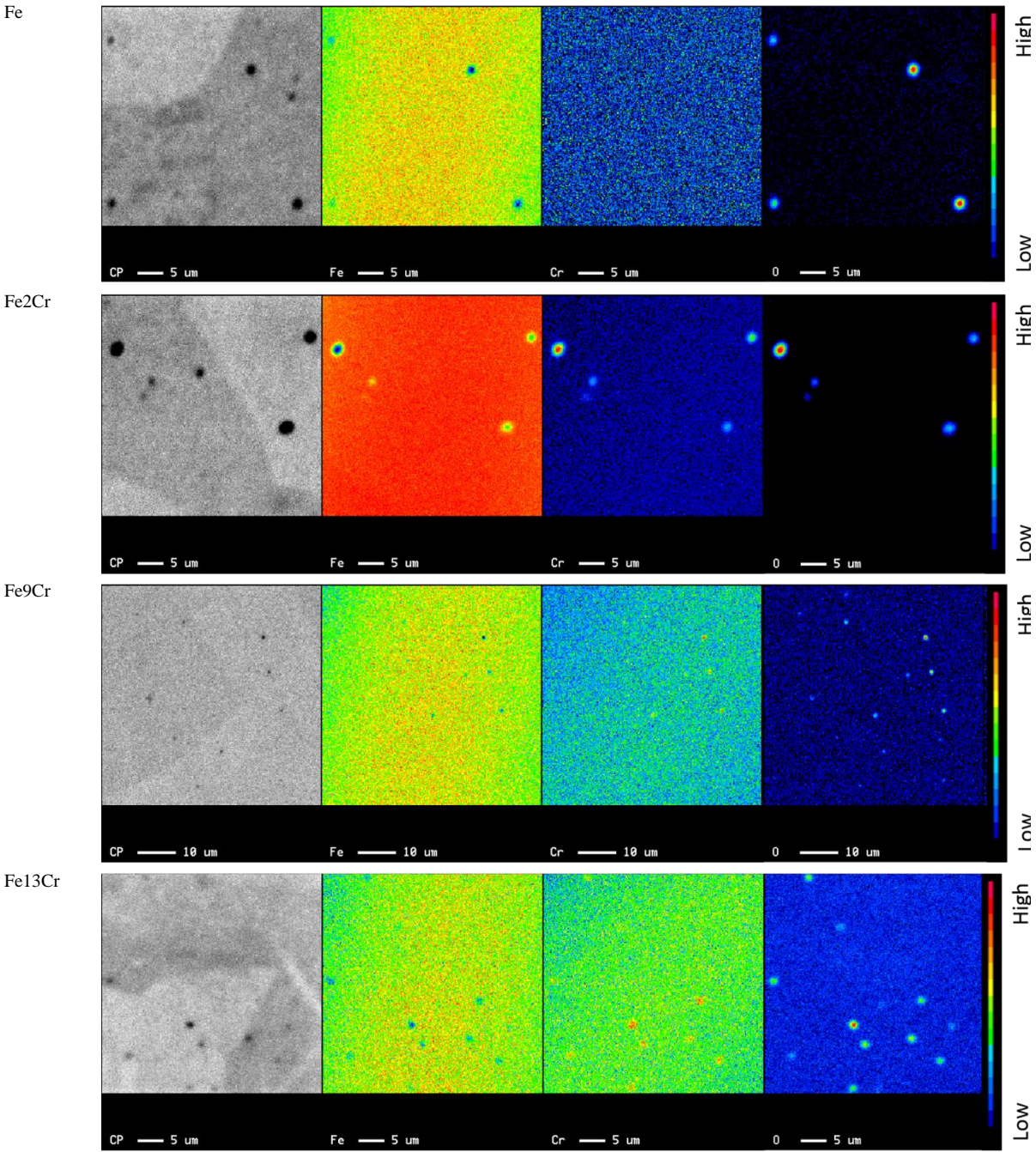
Anhang B: Korngrößenverteilung der Grundmaterialien Fe (a), Fe₂Cr (b), Fe₉Cr (c) und Fe₁₃Cr (d)



Anhang C: ESMA Bilder Grundmaterial mit einem Teil der Messpunkte



Anhang D: EDX-Elementkartierungen aller Legierungen vor der Korrosion



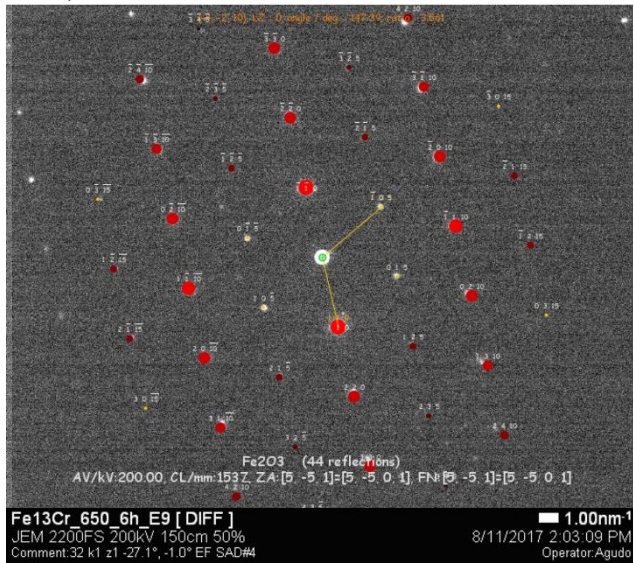
Anhang E: Vickershärte­daten

Material	HV-Werte	Mittelwert	Standardabweichung
Fe	59,3	57,7	1,3
	57,5		
	58,7		
	56,5		
	56,4		
Fe2Cr	66,9	69,1	1,7
	68,4		
	71,2		
	70,5		
	68,4		
Fe9Cr	98,1	98,8	1,9
	97,4		
	101		
Fe13Cr	109	107	3
	111		
	103		
	108		
	106		
	105		

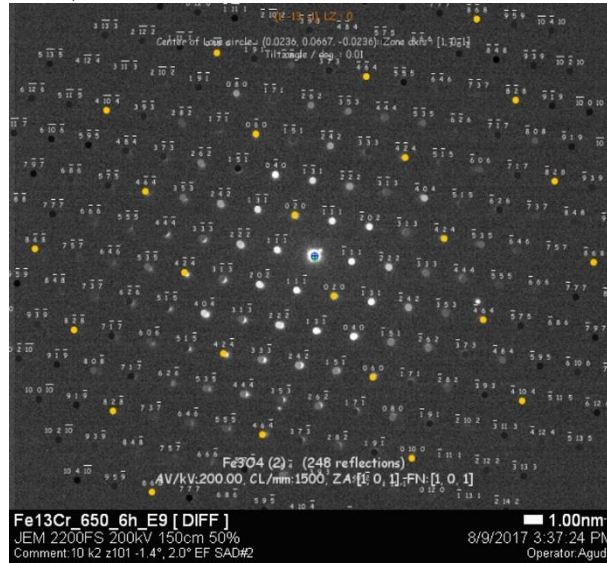
Anhang F: TEM Ergebnisse

Lamelle 1 (L. Agudo)

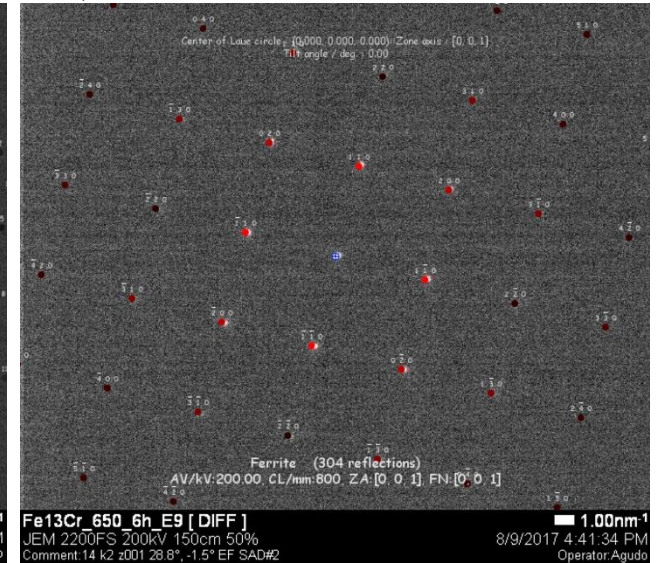
a) Fe_2O_3



b) Fe_3O_4



c) $\alpha\text{-Fe}$



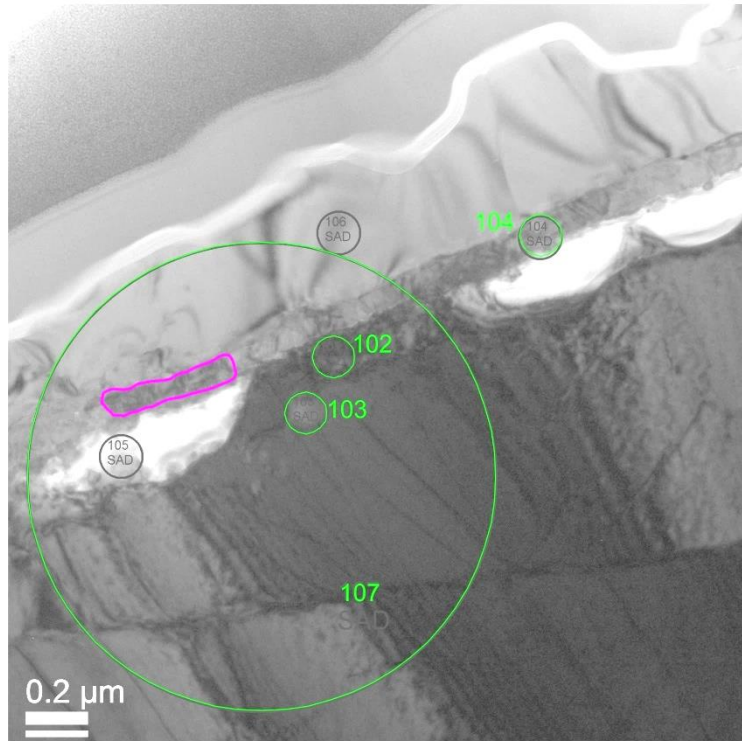
TEM-Ergebnisse für Lamelle 2 (L. Agudo)

Kippung:

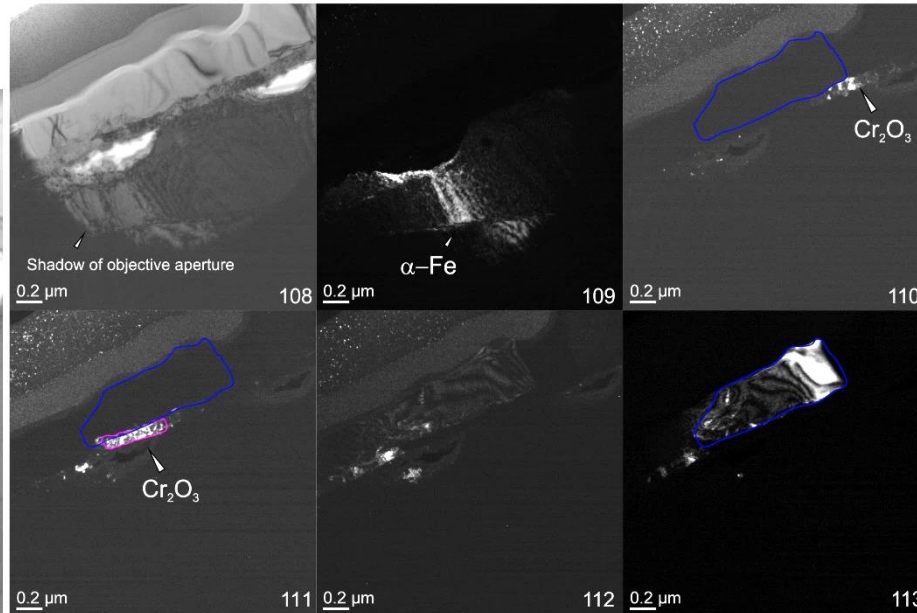
TX = 3.1°

TY = 0.4°

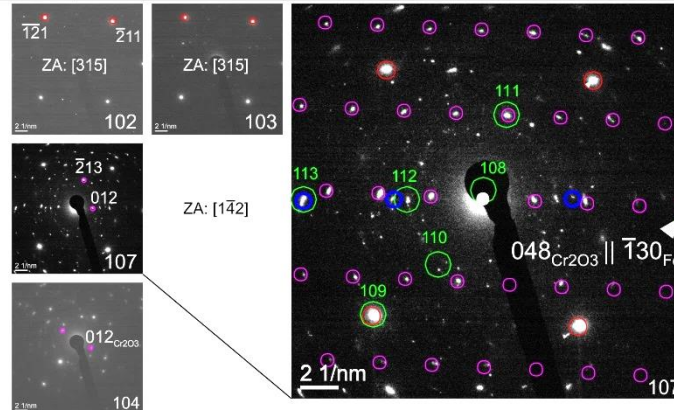
BF EFTEM



DF EFTEM



- Cr₂O₃
- α-Fe
- Fe₃O₄?
- DF EFTEM



Die dünne Schicht in Kontakt zum α-Fe wurde als Cr₂O₃ identifiziert (magenta). Obwohl sich für SAD 107, ZA[142]_{Cr₂O₃} || ZA[315]_{Fe} und **g**213_{Cr₂O₃} || **g**211_{Fe} zeigt, ist die Abweichung zu groß für eine epitaktische Beziehung. Für die Vektorbeziehung **g**048_{Cr₂O₃} || **g**130_{Fe} mit

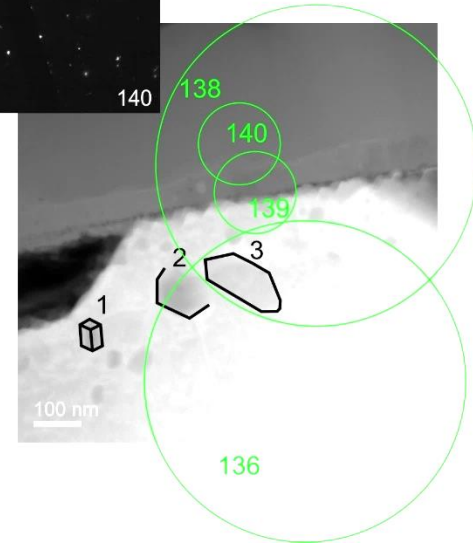
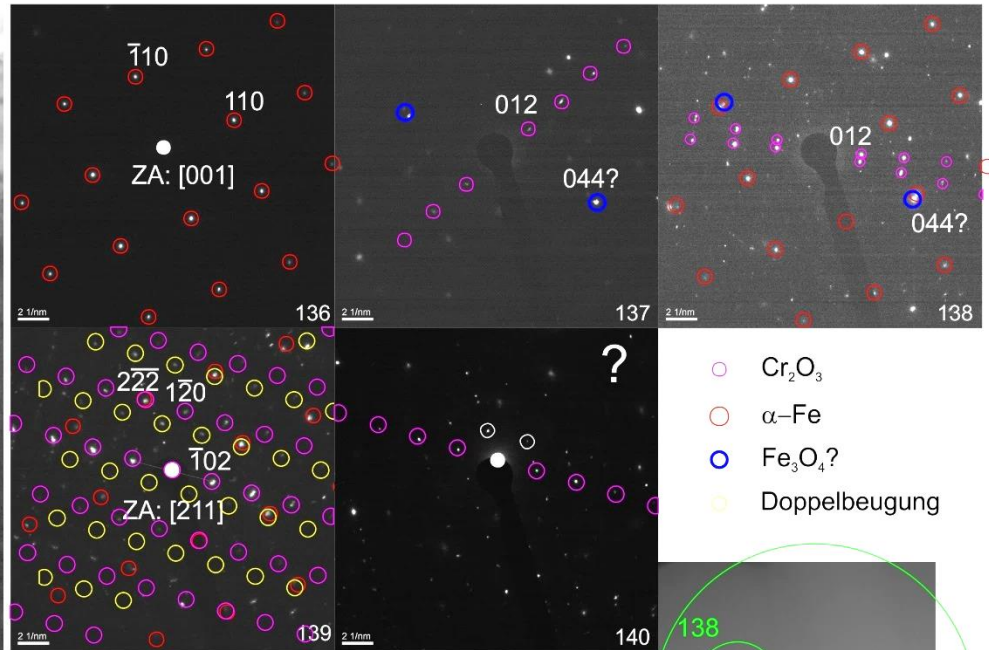
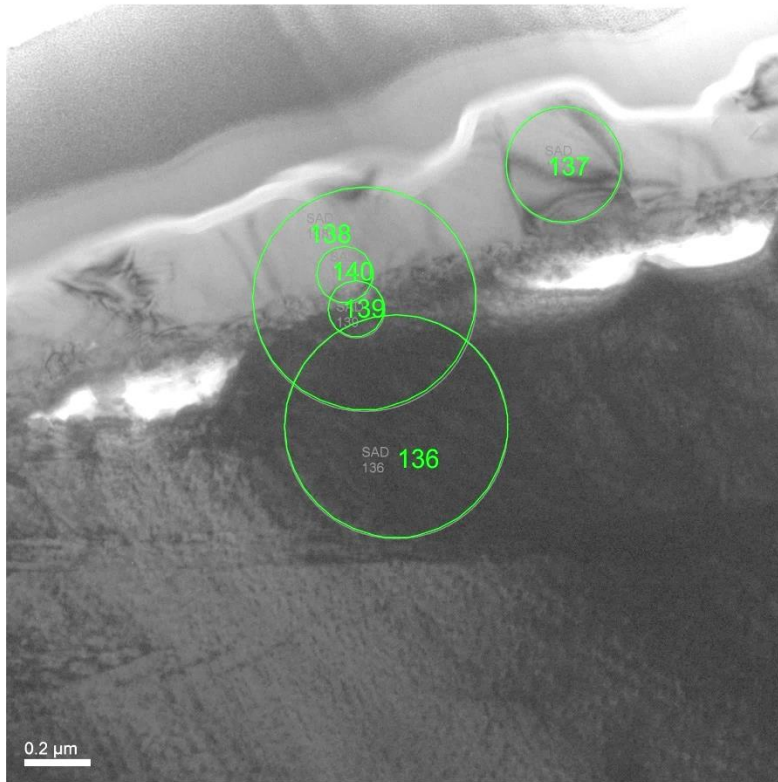
$$4d_{\substack{\alpha\text{-Fe} \\ \bar{1}30}} \approx d_{\substack{\text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 012}}$$

und einer Abweichung mit 0.01% ist eine Orientierungsbeziehung hingegen eindeutig.

Kippung:

TX = 31.0°
TY = 17.3°

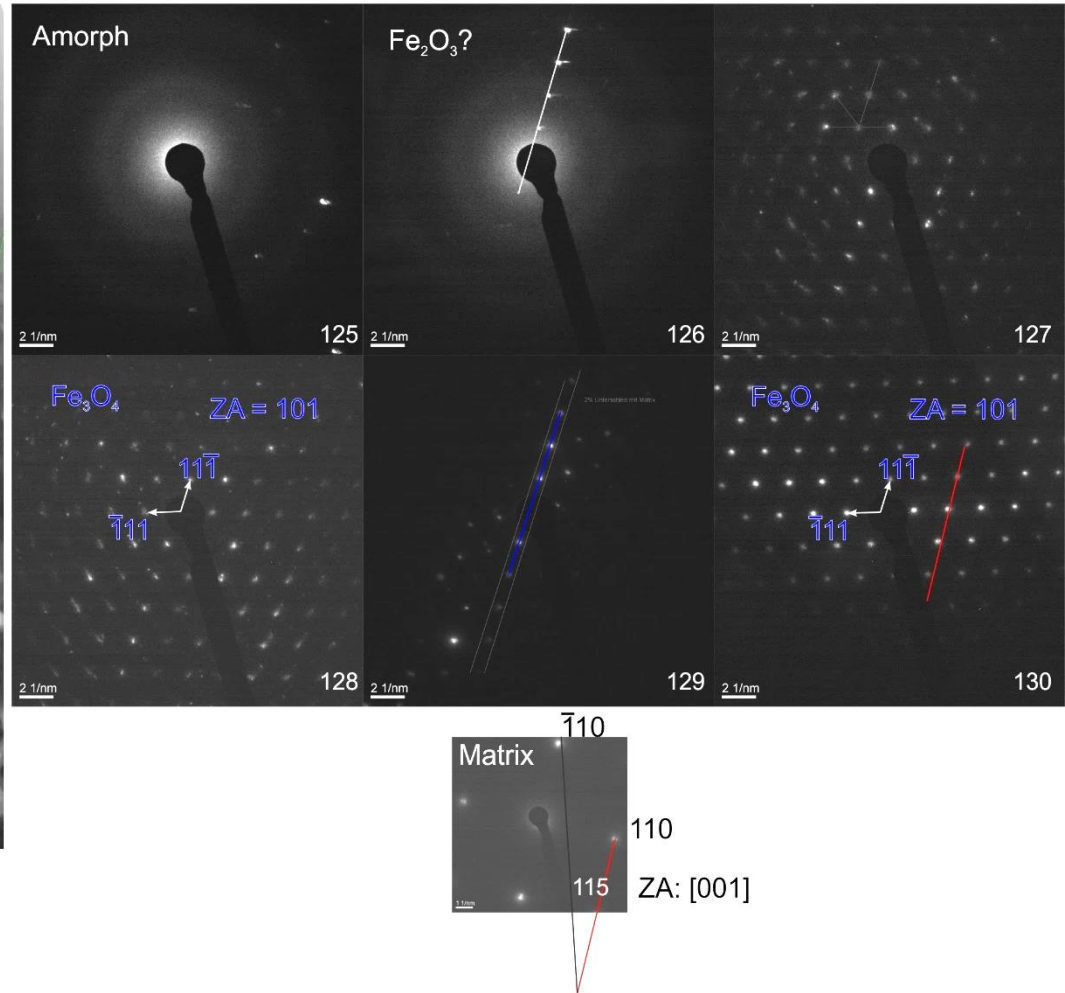
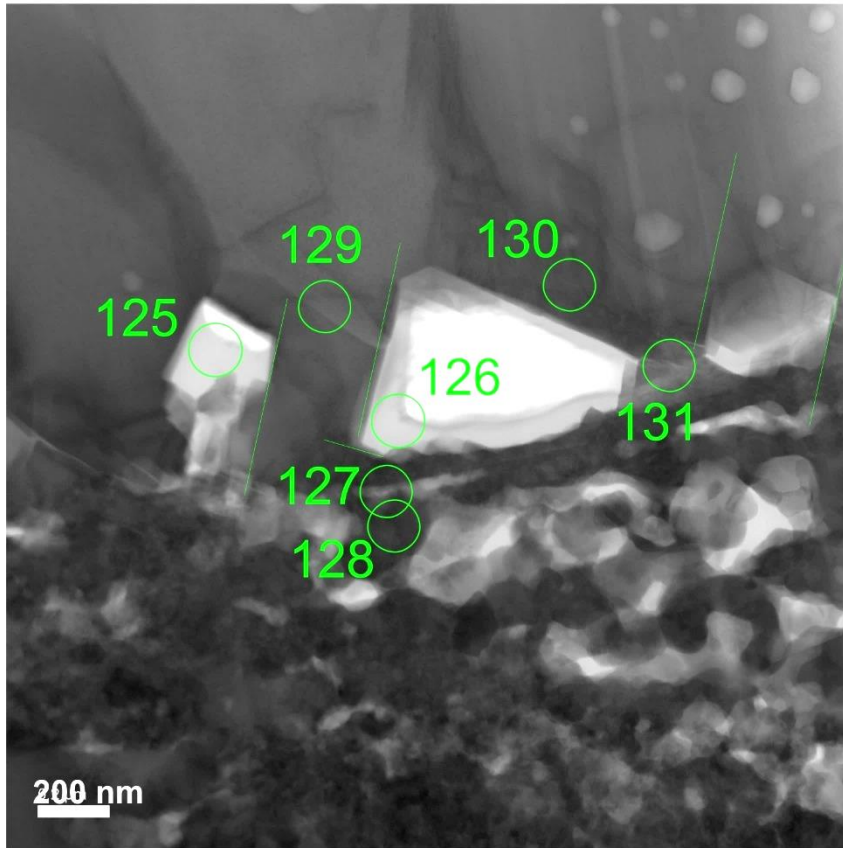
BF EFTEM



SAD 139 zeigt die Beziehung $d_{\frac{\alpha\text{-Fe}}{110}} \approx d_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{222}}$

mit einer Abweichung von 0.9% für die betrachteten Körner. Eine Orientierungsbeziehung für weitere Körner wurde nicht gefunden. Die äußere Korrosionszone ist zu schlecht orientiert, sodass keine Indizierung möglich ist.

BF STEM

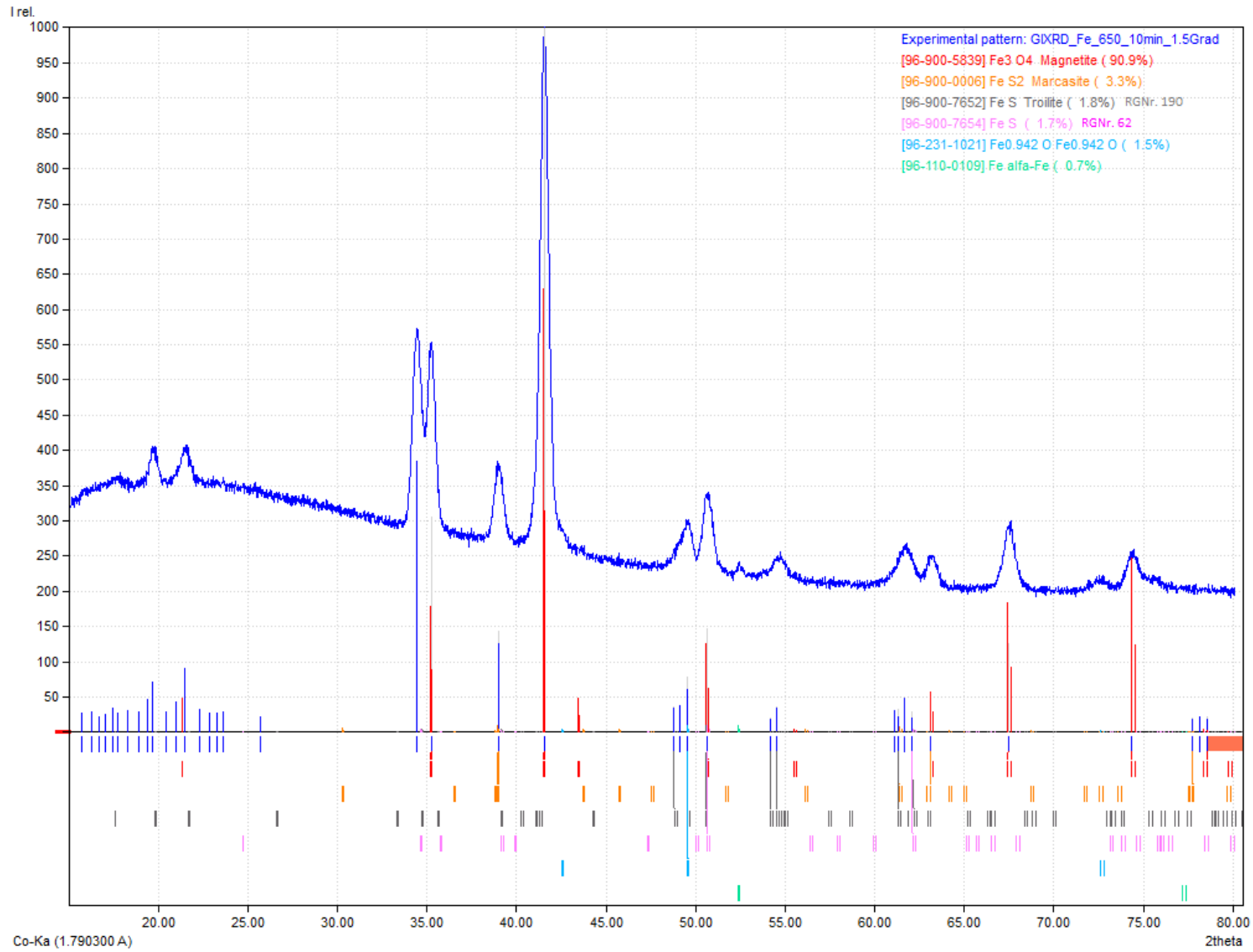


Anhang G: Probentabelle Kapitel 4

Material:	Auslagerungszeit	Qualitative (ESMA-Punktanalysen) und quantitative Phasenbestimmung (Layers) in % Fläche				Ofen	Schichtdicke in μm (Layers)
Fe	10 min	Fe ₃ O ₄ und Fe-Sulfide (röntgenographisch bestimmt)				IR-Lichtofen	15 ± 1
Fe	12 h	-	Fe _{2,87} O ₄	Fe _{0,96} S	Fe _{1,02} O	Rohröfen	178 ± 39
		-	56 ± 3	44 ± 3	k. A.		
Fe	100 h	Fe ₂ O ₃	Fe _{2,88} O ₄	Fe _{0,98} S	FeO	Rohröfen	281 ± 10
		3 ± 1	67 ± 5	30 ± 5	k. A.		
Fe	250 h	Fe _{1,81} O ₃	Fe _{2,86} O ₄	FeS	FeO	Rohröfen	706 ± 81
		2 ± 1	72 ± 4	27 ± 3	k. A.		
Fe2Cr	2 min	Fe ₃ O ₄ und FeS (röntgenographisch bestimmt)				IR-Lichtofen	0,8 ± 0,2
Fe2Cr	1 h	-	*Fe ₃ O ₄	*FeS	*(Fe,Cr)S	IR-Lichtofen	29 ± 4
Fe2Cr	12 h	-	Fe _{3,2} O ₄	Fe _{0,93} S	*(Fe,Cr)S	Rohröfen	191 ± 44
		-	73 ± 3	27 ± 3	in FeS inkl.		
Fe2Cr	100 h	*Fe ₂ O ₃	Fe _{3,326} O ₄	Fe _{0,94} S	*(Fe,Cr)S	Rohröfen	331 ± 103
		2 ± 2	77 ± 2	21 ± 4	in FeS inkl.		
Fe2Cr	250 h	Fe _{2,16} O ₃	Fe _{3,2} O ₄	Fe _{0,97} S	*(Fe,Cr)S	Rohröfen	418 ± 77
		2 ± 1	81 ± 3	17 ± 3	in FeS inkl.		
Fe9Cr	5h	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ und FeS (röntgenographisch bestimmt)				IR-Lichtofen	6 ± 1
Fe9Cr	12 h	Fe _{1,95} O ₃	Fe _{3,03} O ₄	*(Fe,Cr)S	(Fe,Cr) ₃ O ₄	Rohröfen	9 ± 1
		39 ± 1	55 ± 4	k. A.	6 ± 4		
Fe9Cr	100 h	*Fe ₂ O ₃	Fe _{3,27} O ₄	(Fe,Cr) _{0,84} S	(Fe,Cr) _{3,5} O ₄	Rohröfen	46 ± 5
		12 ± 4	60 ± 5	1 ± 1	27 ± 3		
Fe9Cr	250 h	Fe _{2,2} O ₃	Fe _{3,28} O ₄	(Fe,Cr) _{0,79} S	(Fe,Cr) _{3,23} O ₄	Rohröfen	100 ± 7
		29 ± 2	37 ± 2	6 ± 1	28 ± 3		
Fe9Cr	500 h	Fe _{2,08} O ₃	Fe _{3,23} O ₄	(Fe,Cr) _{0,83} S	(Fe,Cr) _{3,17} O ₄	Rohröfen	105 ± 4
		13 ± 2	51 ± 2	3 ± 1	33 ± 2		
Fe13Cr	6h	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ und FeS (röntgenographisch bestimmt)				IR-Lichtofen	4,3 ± 0,2
Fe13Cr	12 h	Fe _{1,89} O ₃	-	-	*(Fe,Cr) ₃ O ₄	Rohröfen	7 ± 4
		56 ± 3	-	-	44 ± 3		
Fe13Cr	100 h	Fe _{1,93} O ₃	Fe _{2,84} O ₄	*(Fe,Cr)S	*(Fe,Cr) ₃ O ₄	Rohröfen	26 ± 3
		54 ± 8	12 ± 4	9 ± 3	24 ± 2		
Fe13Cr	250 h	Fe _{1,89} O ₃	Fe _{2,88} O ₄	*(Fe,Cr)S	*(Fe,Cr) ₃ O ₄	Rohröfen	30 ± 4
		44 ± 3	23 ± 3	5 ± 1	28 ± 1		
Fe13Cr	500 h	Fe _{1,84} O ₃	Fe _{2,91} O ₄	(Fe,Cr) _{0,81} S	(Fe,Cr) _{2,85} O ₄	Rohröfen	44 ± 11
		43 ± 7	27 ± 5	2 ± 1	28 ± 1		

* Keine ESMA Punktanalysen möglich, Annahme der idealen Zusammensetzung

Anhang H: Phasenanalyse der Probe Fe-650°C-10min über die Software Match 3



Anhang I: Probentabelle der zusätzlichen Proben zur Beschreibung der Wachstumskinetik Kapitel 4.4

Material:	Auslagerungszeit	Ofen	Schichtdicke in μm (Layers)
Fe	2 min	IR-Lichtofen	$4,0 \pm 0,4$
Fe	1 h	IR-Lichtofen	93 ± 3
Fe	12 h	IR-Lichtofen	237 ± 3
Fe ₂ Cr	5 min	IR-Lichtofen	$3,5 \pm 0,4$
Fe ₂ Cr	30 min	IR-Lichtofen	24 ± 1
Fe ₂ Cr	4 h	IR-Lichtofen	130 ± 7
Fe ₂ Cr	12 h	IR-Lichtofen	198 ± 3
Fe ₉ Cr	12h	IR-Lichtofen	11 ± 1
Fe ₁₃ Cr	3h	IR-Lichtofen	$2,5 \pm 0,3$
Fe ₁₃ Cr	12 h	IR-Lichtofen	8 ± 2

Anhang J: Berechnung des Fe-Verbrauchs am Beispiel Fe13Cr-250h

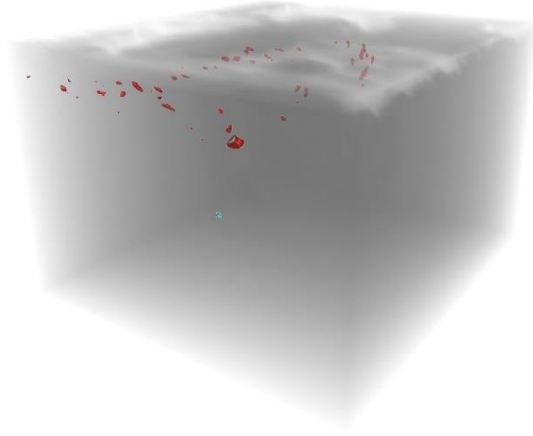
Verbrauch Fe - Bsp. Fe13Cr-250h

T [°C] 650

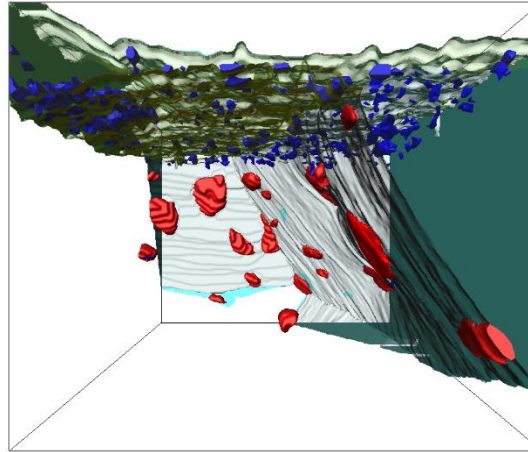
	Anteil %	Dichte RT [g/cm ³]	M [g/mol]	α [K ⁻¹]	Dichte HT [g/cm ³]	Molvolumen [cm ³ /mol]			
Fe ₂ O ₃	44,23	5,25	159,687	1,00E-06	5,240	30,474			
Fe ₃ O ₄	23,00	5,2	231,531	3,90E-05	4,846	47,781			
FeS	4,83	4,6	87,905		4,600	19,110			
(Fe,Cr) ₃ O ₄	27,93	5,2	223,833		5,200	43,045			
Fe13Cr		7,2	55,345	1,09E-05	7,056	7,844			
Fe13Cr	11,83								
V (Fe13Cr)									
[mm ³]	3,55								
cm ³ Fe13Cr	3,55E-03								
mol Fe13Cr	4,52E-04								
	Fe mol-Anteil	Mol der Phase	cm ³	mm ³	Schicht [mm]	Schicht [μ m]	Füllgrad [%]	inkl. Füllgrad	
Fe ₂ O ₃	2,00E-04	1,00E-04	3,05E-03	3,0492	0,010	10,16	0,95	10,70	
Fe ₃ O ₄	1,04E-04	3,47E-05	1,66E-03	1,6574	0,006	5,52	0,85	6,50	
FeS	2,19E-05	2,19E-05	4,18E-04	0,4176	0,001	1,39	0,5	2,78	
(Fe,Cr) ₃ O ₄	1,26E-04	4,21E-05	1,81E-03	1,8132	0,006	6,04	0,6	10,07	
						23,12		30,06	

Anhang K: Rekonstruierte Kornnetzwerke der Cr₅S₆-Ausscheidungen und Größenverteilung je Auslagerungszeit

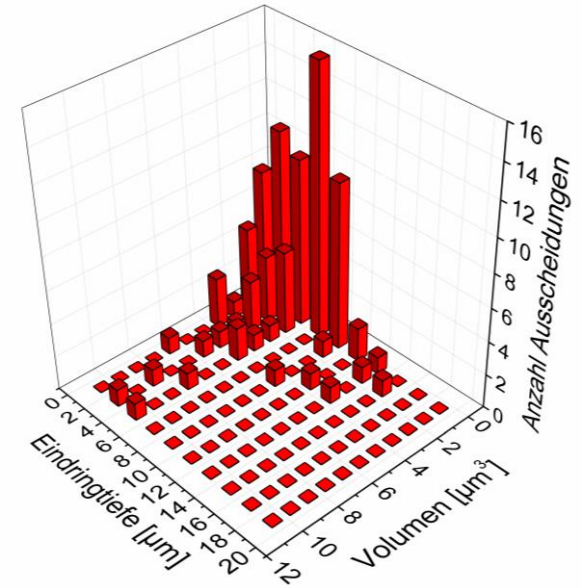
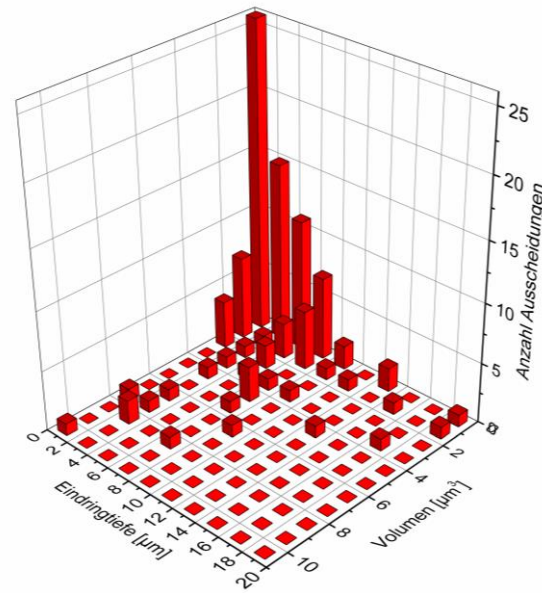
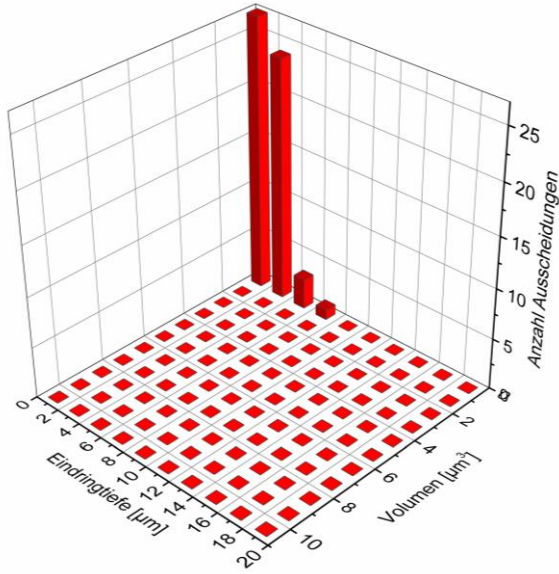
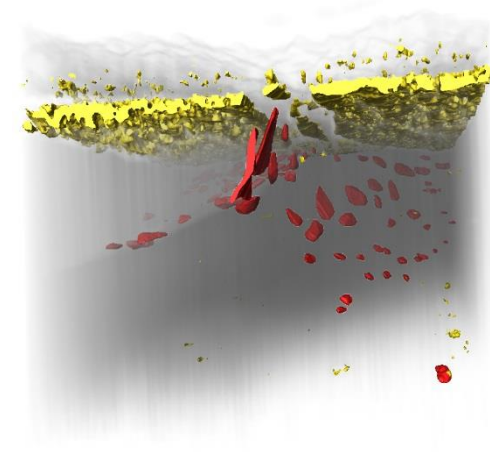
3 h



6 h



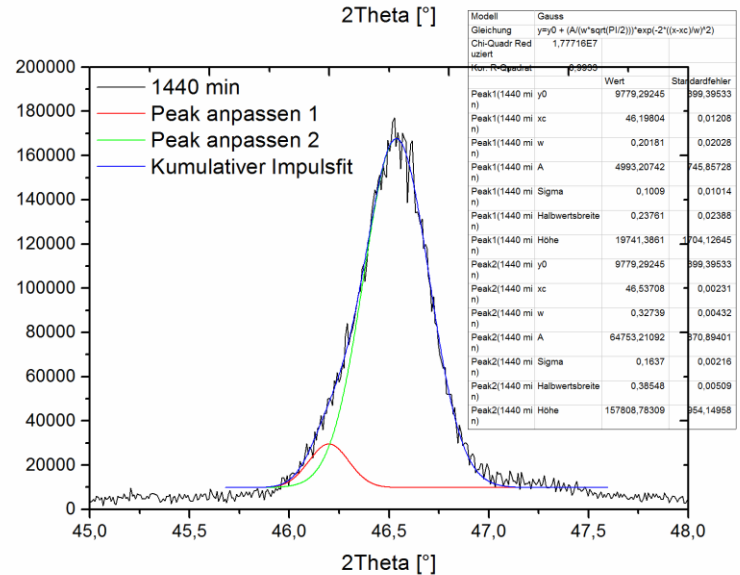
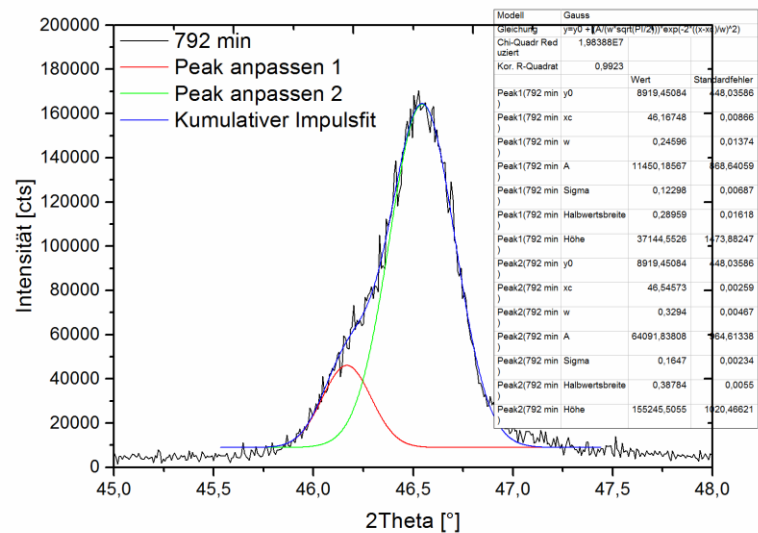
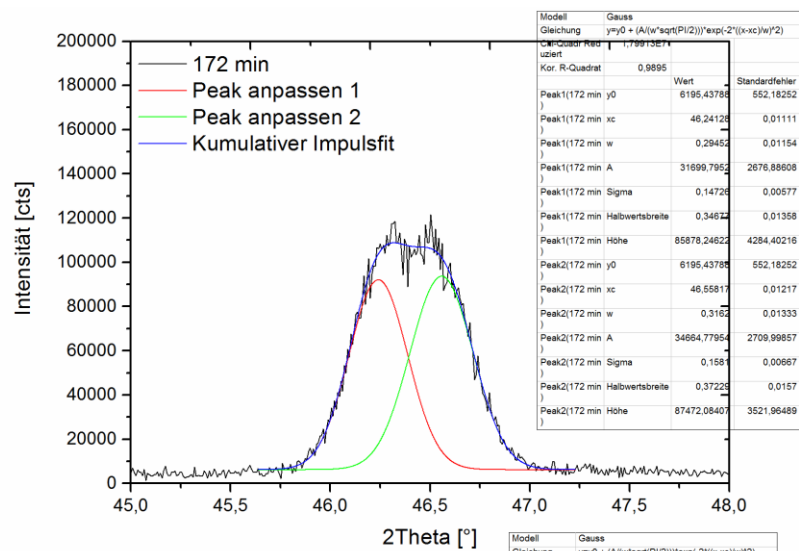
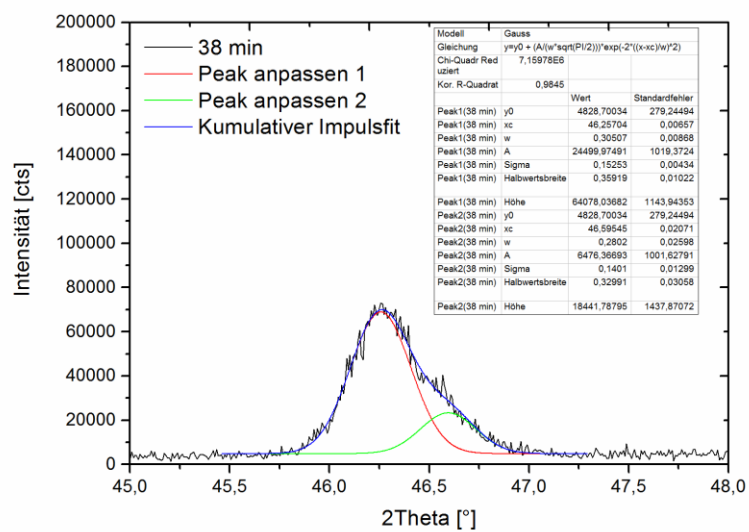
12 h



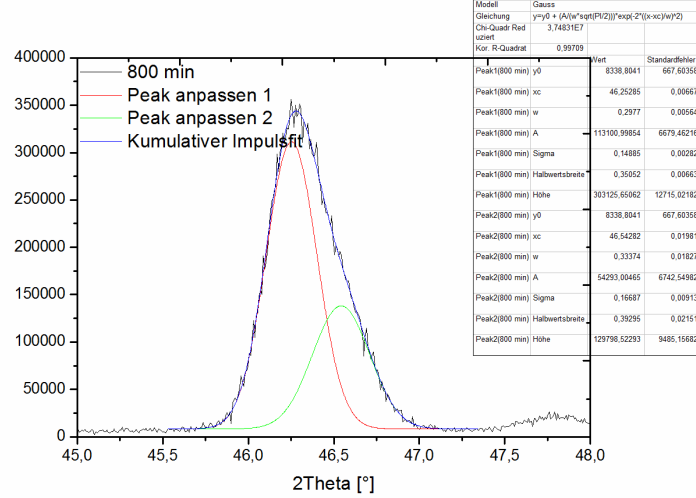
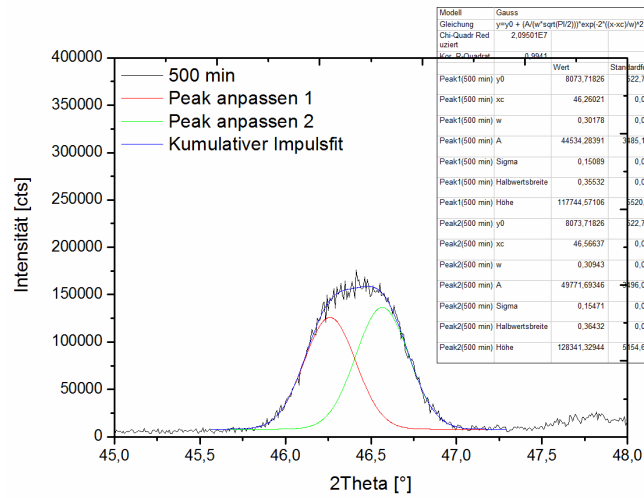
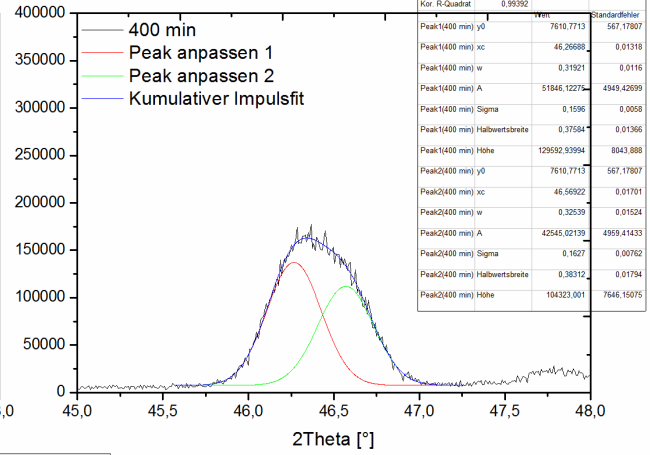
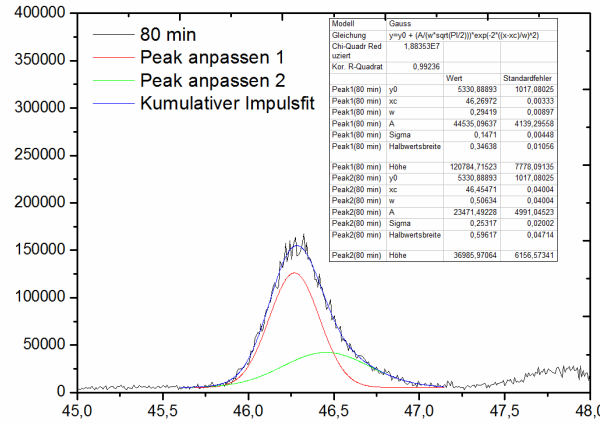
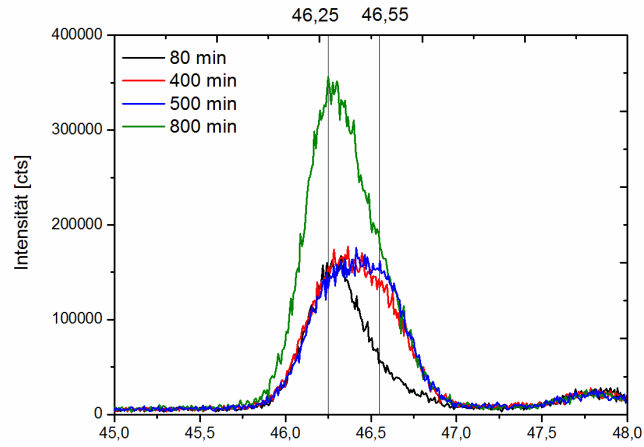
Anhang L: Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten

keV	μ Fe ₃ O ₄ in cm ⁻¹	μ Fe ₂ O ₃ in cm ⁻¹	μ FeO in cm ⁻¹	μ FeS in cm ⁻¹	μ ges. cm ⁻¹
20,11	90,97	88,08	97,41	72,43	83,91
21,50	75,53	73,13	80,86	60,08	69,64
22,98	62,74	60,75	67,17	49,86	57,83
24,57	52,15	50,50	55,82	41,41	48,06
26,26	43,38	42,01	46,42	34,41	39,96
28,08	35,95	34,82	38,46	28,49	33,11
30,01	29,79	28,86	31,85	23,58	27,42
32,09	24,63	23,87	26,33	19,49	22,67
34,30	20,36	19,73	21,75	16,10	18,73
36,67	16,85	16,34	17,99	13,32	15,50
39,20	13,98	13,56	14,91	11,05	12,86
41,90	11,62	11,27	12,39	9,18	10,69
44,79	9,68	9,40	10,31	7,65	8,91
47,88	8,09	7,86	8,61	6,40	7,44
51,19	6,79	6,60	7,21	5,36	6,24
54,72	5,72	5,56	6,06	4,52	5,25
58,49	4,83	4,70	5,12	3,82	4,44
62,53	4,11	4,00	4,34	3,24	3,77
66,84	3,51	3,42	3,70	2,77	3,22
71,46	3,01	2,94	3,17	2,38	2,77
76,39	2,61	2,55	2,73	2,06	2,39
81,66	2,27	2,22	2,37	1,79	2,08
87,29	1,98	1,94	2,07	1,57	1,82
93,31	1,74	1,71	1,81	1,38	1,60
99,75	1,55	1,52	1,61	1,23	1,42
106,64	1,39	1,37	1,43	1,10	1,28

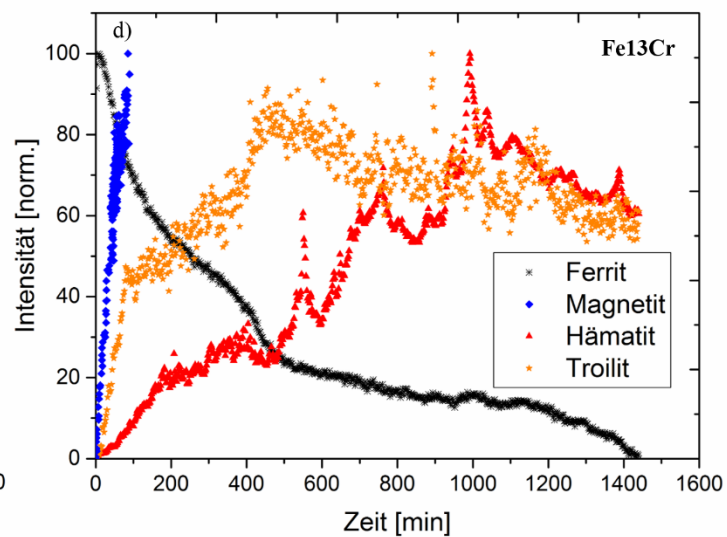
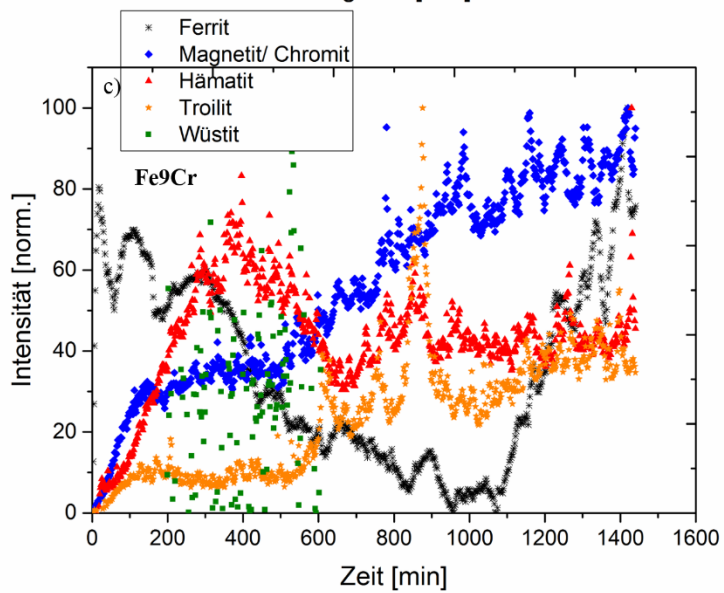
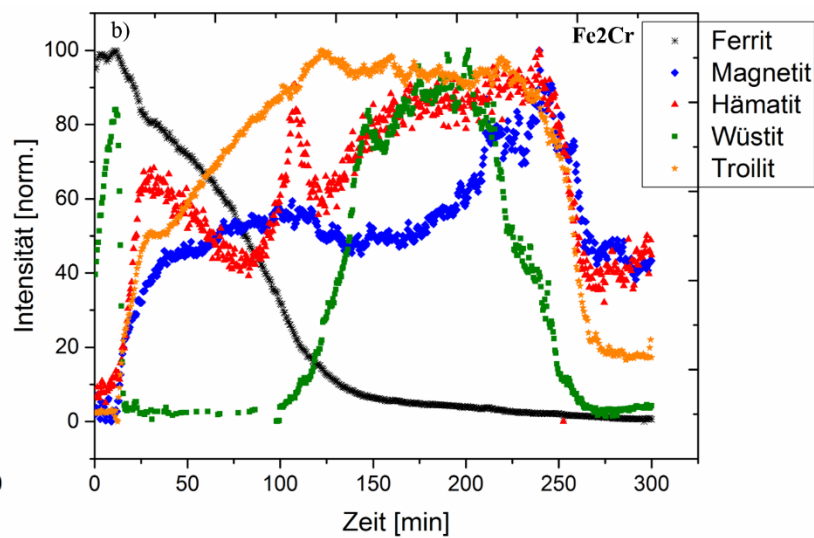
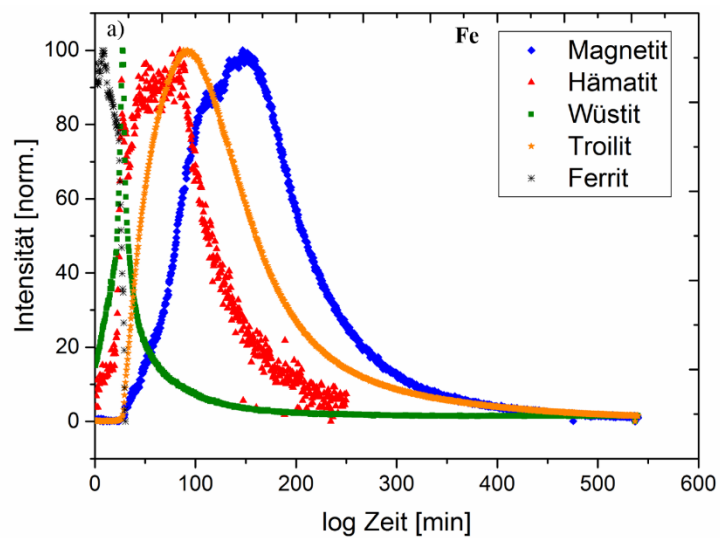
Anhang M: Doppelreflexlage auf Fe13Cr



Anhang N: Doppelreflexlage auf Fe9Cr



Anhang O: Intensitätsverläufe über logarithmierter Zeitachse



Publikationsliste

Veröffentlichungen in Journalen:

1. K. Nützmann, A. Kranzmann, and C. Stephan-Scherb, "The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂ atmosphere," *Materials at High Temperatures*, 1-11 (2018)
2. K. Nützmann, N. Wollschläger, C. Rockenhäuser, A. Kranzmann, and C. Stephan-Scherb, "Identification and 3D Reconstruction of Cr₅S₆ Precipitates Along Grain Boundaries in Fe₁₃Cr," *JOM*, 1-6 (2018)
3. C. Stephan-Scherb, K. Nützmann, A. Kranzmann, M. Klaus, and C. Genzel, "Real time observation of high temperature oxidation and sulfidation of Fe-Cr model alloys," *Mater Corros* 69 (6), 678-689 (2018)
4. K. Nützmann, A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz and C. Stephan, "A μ XANES study of the combined oxidation/sulfidation of Fe-Cr model alloys," *Materials and Corrosion*, accepted (2018)

Konferenzvorträge:

1. K. Nützmann, „Korrosionsmechanismen von Fe-Cr-Modelllegierungen in SO₂-haltiger Atmosphäre“, DMG Workshop Bad Windsheim (2016)
2. K. Nützmann, T. Frank, „Influence of Chromium on Orientation Dependent High Temperature Corrosion“, Junior EuroMat Lausanne (2016)
3. K. Nützmann, M. Mosquera Feijoo, „Nucleation and Growth of Sulfur Phases in Grain Boundaries“, *Materials Science and Engineering*, Darmstadt (2016)
4. K. Nützmann, „Tiefenabhängige Phasenanalyse von Korrosionsschichten mittels μ Xanes“, DMG Workshop Bad Windsheim (2017)
5. K. Nützmann, M. Menneken, L. Agudo Jacome, C. Stephan-Scherb, „Orientation Dependent Corrosion, Topotactical Relationships of Ferrite and Oxides“, EFC-Workshop Dechema (2018)

Posterbeiträge:

1. K. Nützmann, A. Göbel, A. Kranzmann, C. Stephan-Scherb, „Light Furnace for Fast Phase Formations in Growing Scales“, *Materials, Science & Technology*, Columbus, OH, USA (2015)
2. K. Nützmann, W. Schulz, R. Saliwan Neumann, N. Wollschläger, C. Stephan, A. Kranzmann, „The influence of sulfur on initial high temperature corrosion of Fe-Cr model alloys“, HTCPM Ile des Embiez, Frankreich (2016)
3. C. Stephan-Scherb, K. Nützmann, A. Göbel, A. Kranzmann, „In-Situ Monitoring of High Temperature Corrosion Mechanisms using Energy Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD)“, Bessy II User Meeting Berlin (2016)
4. K. Nützmann, A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, C. Stephan-Scherb, F. Emmerling, „Depth dependent phase identification of corrosion zones in ferritic alloys by micro-X-ray absorption near edge structure spectroscopy“, Anakon (2017)
5. N. Wollschläger, K. Nützmann, „What happens during S-corrosion in Fe₁₃Cr in the early stage?“, FIB User Meeting Berlin (2017)