

OB 1 - Elektrochemische Diagnose der Beständigkeit von Hochtemperatur-oxiden

Projektleitung

Prof. Dr. Sannakaisa Virtanen

Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg

Fragestellungen des Projekts

Viele hochbeständige Metalle und Legierungen bilden in der Atmosphäre, in wässrigen Lösungen und bei erhöhten Temperaturen spontan eine Oxidschicht, die die Reaktivität der Oberfläche mit der Umgebung stark (mehrere Größenordnungen) vermindern kann. Die Schutzeigenschaften dieser Oxidschichten sind entscheidend von den elektronischen und ionischen Eigenschaften der Oxide abhängig.

Obwohl die Passivierung und die Eigenschaften von Passivfilmen, die auf Metallen und Legierungen in wässrigen Lösungen gebildet werden, seit langem ausführlich mit modernen elektrochemischen und oberflächenanalytischen Methoden untersucht wurden, konnten viele wichtige Fragen nicht eindeutig geklärt werden. Dies liegt zum einen an der Komplexität des Systems - insbesondere im Fall von technischen Werkstoffen mit oft heterogenen Oberflächen, andererseits ist das Verhalten der Passivfilme mit den Eigenschaften des darunterliegenden Substrats eng verknüpft, und damit hängt der Aufbau des Passivfilms sehr stark von den konkreten experimentellen Parametern ab. Bis heute werden daher immer noch verschiedene konkurrierende Modelle zur Erklärung der detaillierten Mechanismen der Passivität herangezogen.

Bei Raumtemperaturen erfolgt das Oxidwachstum nach dem Hochfeldmechanismus, welcher zu einem selbstlimitierenden Schichtwachstum führt. Dadurch sind natürlich gebildete Passivfilme typischerweise <10 nm dick, was die experimentelle Untersuchung der Oxideigenschaften erschwert. Bei erhöhten Temperaturen werden wesentlich dickere Oxidschichten gebildet, welche bei Degradationsmechanismen von Hochtemperaturwerkstoffen eine wesentliche Rolle spielen können. Für die Praxis wichtig sind schützende Oxide wie Cr_2O_3 und Al_2O_3 , welche aus den entsprechenden Legierungselementen der Legierungen gebildet werden können. Transportvorgänge im Oxidfilm können stark von der Stöchiometrie (Defektstruktur/Dotierung) des Oxids abhängen, jedoch kann auch die Korngrenzendiffusion eine dominante Rolle spielen. Bei schlechtschützenden Oxidschichten können innere Spannungen zum

Abplatzen der Schichten oder zur Rissbildung in den Schichten führen – die Rolle der inneren Spannungen beim Oxidwachstum steht jedoch nicht im Vordergrund der geplanten Arbeiten.

Im vorliegenden Forschungsvorhaben soll eine systematische Hochtemperaturoxidation von Legierungsserien (Ni-Cr und Ni-Cr-Ru) unter kontrollierten Bedingungen detailliert untersucht werden. Die erzielten Oxidschichten werden anhand der ionischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert, um Rückschlüsse auf die kritischen Faktoren der Schutzwirkung von Oxidschichten zu bestimmen.

Einen Schwerpunkt der geplanten Forschungsaktivitäten stellen Untersuchungen an vereinfachten Modellsubstraten. Dazu soll thermische Oxidation an Ni-Cr und Ni-Cr-Ru Legierungsserien unter kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck und unterschiedlichen Oxidationstemperaturen und Zeiten untersucht werden. Abgesehen von der Variation der Zusammensetzung sollen einzelne Untersuchungen an Einkristallen und mit Substraten mit unterschiedlichen Korngrößen durchgeführt werden. Wachstumsgesetze für die verschiedenen Legierungen als Funktion der Oxidationsparameter werden mit konventionellen gravimetrischen Methoden bestimmt und mit Literaturdaten verglichen. Parallel dazu werden *in situ* Röntgenbeugungsuntersuchungen als Funktion der Oxidationsparameter durchgeführt. Hauptziel ist dabei aber definierte Oxidproben für weitergehende Untersuchungen zu erhalten.

Die durch Hochtemperaturoxidation erhaltenen Oxidschichten werden morphologisch, chemisch, und strukturell ausführlich charakterisiert. Die Ionenleitfähigkeit und die chemische/elektrochemische Stabilität der Oxidschichten wird elektrochemisch untersucht. Information über die elektronischen Eigenschaften der Oxidschichten wird mit Hilfe von Kapazitätsmessungen (Mott-Schottky Analyse) und photoelektrochemischen Techniken erhalten. Von großem Interesse und mitunter entscheidend bei den Schutzeigenschaften ist die lokale Verteilung der Oxideigenschaften, weshalb Untersuchungen mit einer lateralen Auflösung einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit darstellen. Hierzu werden auch mikroelektrochemische Methoden eingesetzt, um eventuelle lokale Unterschiede in der elektrochemischen Reaktivität zu detektieren. Lokale Variationen in den Halbleitereigenschaften können mit Hilfe einer "LASER-Spot-Scanning" Anlage untersucht werden.

Zusätzlich zu diesen grundlagenorientierten Studien sollen einige Versuche an komplexeren technischen Legierungen durchgeführt werden. Hierbei soll der Einfluss von Legierungselementen, z.B. Re und Ru (in Zusammenarbeit mit Projekt MW2), welche wichtig für die mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen sind, auf die Oxidationsbeständigkeit untersucht werden.

Stand der Forschung

Bedingt durch die hohe Bedeutung von Ni-Basis Legierungen als Hochtemperaturwerkstoffe ist auch das Oxidationsverhalten von Ni und Ni-Legierungen intensiv untersucht worden [1]. Der Einfluss des Cr-Legierens in Ni auf die Hochtemperaturoxidation ist schon in 1947 von Wagner experimentell und theoretisch beschrieben worden [2]. Danach steigt die Oxidationsrate von Ni bei kleinen Zugaben von Cr (bis ca. 5%) kontinuierlich. Dies kann durch die Betrachtung der Defektgleichgewichte und damit durch die Ionenleitfähigkeit der Oxide erklärt werden. Auch neueste Untersuchungen bestätigen dieses Verhalten [3]. Bei höheren Cr-Gehalten werden jedoch entweder Mischoxide von Ni und Cr (NiCr_2O_3) oder Cr_2O_3 gebildet, welche eine höhere Oxidationsbeständigkeit als dotiertes Ni-Oxid haben [2,4]. Umfangreiche Literatur ist auch über den Einfluss von reaktiven Elementen (z.B. seltene Erden) auf das Oxidationsverhalten von Ni-Cr Legierungen zu finden. Die bisherigen Kenntnisse über die Hochtemperaturoxidation von Ni-Cr Legierungen bilden eine solide Datenbasis für die hier geplanten Arbeiten.

Technische Hochtemperaturwerkstoffe sind Legierungen mit bis zu 10 Elementen. Auch das Oxidationsverhalten von Ni-Basis Superlegierungen ist wegen der hohen technischen Signifikanz in mehreren Arbeiten untersucht worden [z.B. 5,6]. Die Wechselwirkungen zwischen der Hochtemperaturstabilität und des Oxidationsverhaltens mit der Legierungszusammensetzung sind wesentlich komplexer als bei binären Legierungen. Jedoch kann ein detailliertes Verständnis des Oxidationsverhaltens von binären und ternären Modell-Legierungen auch bei der Abklärung von Oxidationsmechanismen an technischen Legierungen behilflich sein.

Passivfilme, die auf Ni, Cr und Ni-Cr Legierungen bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungen wachsen sind elektrochemisch und oberflächenanalytisch untersucht worden (z.B. [7-10] für Ni-Cr Legierungen). In Übereinstimmung berichten verschiedene Autoren über eine starke Cr-Anreicherung im Passivfilm für Ni-Legierungen mit über 15% Cr. Unterschiede existieren jedoch in der detaillierten Beschreibung der Zusammensetzung und des Aufbaus des Passivfilmes, wie beispielsweise betreffend dem Verhältnis Cr-Oxid/Ni-Oxid oder dem Hydroxid-Gehalt im Oxid. Mit Hilfe von X-ray Absorptionsuntersuchungen (XANES) konnte die Bildung, die Stabilität und die Auflösung von Passivfilmen auf Ni und Ni-Cr *in situ* verfolgt werden [11]. Die Halbleitereigenschaften von Passivfilmen auf Ni-Cr Legierungen wurden mit Hilfe von photoelektrochemischen Methoden untersucht [12,13].

Eine Verknüpfung des elektrochemischen und photoelektrochemischen Verhaltens mit den Eigenschaften, der Schutzwirkung und der Stabilität von Hochtemperaturoxidschichten fehlt noch weitgehend. Relativ wenig erforscht ist auch die lokale Verteilung der Oxideigenschaften. Ein Beispiel solcher Untersuchungen ist in [14] zu finden; hier konnte durch lateral aufgelöste Auger Elektronenmikroskopie gezeigt werden, dass die Cr-Oxid-Verteilung auf der

Oberfläche einer Ni-20Cr Legierung im Anfangsstadium der Oxidationsreaktion sehr heterogen ist. Für Rein-Ni wurden laterale Inhomogenitäten in der Sauerstoffkonzentration auf thermisch oxidierten Proben mit Hilfe von SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) Abbildungen detektiert [15]. Interessant für die hier geplanten Arbeiten sind Beobachtungen über laterale Heterogenitäten im μm -Bereich in der Zusammensetzung (mit Hilfe von Mikro-Raman-Spektroskopie) und in den elektronischen Eigenschaften (mit Hilfe von lokaler Photoelektrochemie) in thermischen Oxidschichten auf einer Fe-15Cr Legierung [16].

Eigene Vorarbeiten

Die Antragstellerin hat eine langjährige (ca. 20 Jahre) Forschungstätigkeit auf dem Gebiet von dünnen Metall-Oxid-Schichten (natürliche und künstliche Passivfilme) auf Metallen [z.B. 17,18]. Schwerpunkte der Arbeiten waren Passivierungsmechanismen und Kinetik des Oxidschichtwachstums sowie Charakterisierung der ionischen und elektronischen (halbleitenden) Eigenschaften dieser Passivfilme. Dabei wurde die Passivierung und die Stabilität der Passivfilme auf Fe, nichtrostenden Stählen (Fe-Cr und Fe-Cr-Ni), amorphen Fe-Basis Legierungen, Cu-Legierungen, Al- und Mg-Legierungen, sowie biokompatiblen Co-Cr und Ti-Legierungen untersucht. Die Methoden, die in diesem Projekt Einsatz finden sollten, sind an anderen Systemen eingeführt (z.B.: Mikroelektrochemie [19], Photoelektrochemie [20], Oberflächenanalytik [21,22]).

Die bisherigen Kenntnisse über Passivität und Oberflächenchemie sollen nun gezielt auf die Charakterisierung von Hochtemperaturoxiden angewandt werden. Am Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik stehen zusätzlich zu elektrochemischen Methoden vielseitige Möglichkeiten zur Charakterisierung der Morphologie (FE-SEM), der chemischen Zusammensetzung (EDX, XPS, AES), und der Kristallstruktur (XRD) zur Verfügung. Die Auger-Elektronenspektroskopie erlaubt auch Untersuchungen mit einer hohen lateralen Auflösung durchzuführen, um chemische Inhomogenitäten auf Oberflächen zu detektieren [20]. Weiter stehen Hochtemperatur-Oxidations-Anlagen zur Verfügung, welche es erlauben, Oxidationsprozesse unter kontrollierten Atmosphären zu untersuchen.

Hochtemperaturoxidation und –korrosion waren Schwerpunkte bei früheren Forschungsaktivitäten des Lehrstuhls. Das vorliegende Forschungsvorhaben wird von diesen Erkenntnissen und vorhandener Methodik profitieren können. Die Kompetenz auf dem Gebiet der Hochtemperaturoxidation soll am Lehrstuhl durch das Projekt weiter verstärkt werden.

Ziele des Projekts

Durch systematische Untersuchungen an Modellsystemen mit einer kontrollierten Variation der chemischen und strukturellen Parametern soll

- i) die Rolle des Substratmaterials, dessen chemischer Zusammensetzung, Korngröße, Kristallorientierung und Oberflächenbeschaffenheit, auf die ionischen und elektronischen Eigenschaften von Oxidschichten vertieft untersucht werden, sowie
- ii) die Verknüpfung der ionischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Oxide mit der Schutzwirkung und Stabilität der Oxidschichten abgeklärt werden.

Die Kenntnisse aus den Untersuchungen an Hochtemperatur-Oxidschichten sollen auf die natürlich gebildeten dünnen Passivfilmen auf Metalloberflächen übertragen werden. Dies führt zu einem vertieften Verständnis über die kritischen Faktoren der Schutzeigenschaften von Oxidfilmen. Weiter können die Erkenntnisse aus der Oxidation an Modellsystemen dabei behilflich sein, das Verhalten von komplexen technischen Legierungen besser zu verstehen.

Schließlich können die Erkenntnisse über die Rolle der Mikrostruktur und Chemie auf die ionischen und elektronischen Eigenschaften von Hochtemperaturoxidschichten überall Bedeutung haben, wo Materialien bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden. Als Beispiele sollen thermische Oxidation von Halbleitern, Hochtemperaturkorrosion von neuen Hochtemperaturwerkstoffen, Festkörperbrennstoffzellen, und Sensoren erwähnt werden. Somit könnten die grundlegenden Kenntnisse, die in diesem Projekt ausgearbeitet werden, neue Lösungsansätze für verschiedene technologisch wichtige Fragestellungen bringen.

Literatur zum Thema

- [1] P. Kofstad: High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988)
- [2] C. Wagner, K.E. Zimes; Acta Chem. Scand. A (1947) 547
- [3] S. Mrowec, Z. Grzesik, B. Rajchel, A. Gil, J. Dabek: J. Physics and Chemistry of Solids **66** (2005) 115
- [4] F. Pedraza, M. Reffass, J. Balmain, G. Bonnet, J.F. Dinhut: Materials Science and Engineering **A357** (2003) 355
- [5] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu: Materials Science and Engineering **A348** (2003) 327
- [6] M.J. Pomeroy: Materials and Design (in press, 2004)
- [7] S.-P. Jeng, P.H. Holloway, C.D. Batich: Surface Science **227** (1990) 278
- [8] T. Jabs, P. Barthen, H.-H. Strehblow: J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 1231
- [9] S. Boudin, J.-L. Vignes, G. Lorang, M. da Cunha Belo, G. Blondiaux, S.M. Mikhailov, J.P. Jacobs, H.H. Brongersma: Surface and Interface Analysis **22** (1994) 462
- [10] M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm: J. Electroanalytical Chemistry **504** (2001) 29

- [11] L.J. Oblonsky, M.P. Ryan: J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B405
- [12] M. da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira: Electrochim. Acta **44** (1999) 2473
- [13] S. Fujimoto, H. Tsuchiya, M. Sakamoto, T. Shibate, K. Asami, in Proc. Electrochem. Soc., PV 2002-13 (2002) p. 198
- [14] J.F. Schmitt, N. Pagia, P. Pigeat, B. Weber: Surface and Interface Analysis **18** (1992) 789
- [15] S. Perusin, B. Viguier, D. Monceau, E. Andrieu: Materials Science Forum Vols. **461-464** (2004) 123
- [16] J.P. Petit, M. Mermoux, Y. Wouters, A. Galerie, C. Chemarin: Materials Science Forum Vols. **461-464** (2004) 681
- [17] S. Virtanen, P. Schmuki, H. Böhni, P. Vuoristo, T. Mäntylä: J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 3067
- [18] S. Virtanen, P. Schmuki, A. J. Davenport, C.M. Vitus: J. Electrochem. Soc. **44** (1997) 198
- [19] Y. Kobayashi, S. Virtanen, H. Böhni: J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 155
- [20] A. W. Hodgson, Y. Müller, D. Forster, S. Virtanen: Electrochimica Acta **47** (2002) 1913
- [21] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O. A. Olsson, S. Mischler: Electrochimica Acta **49** (2004) 2167
- [22] P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen: Corrosion Science (in press, 2004)

Dissertationsthemen

Arbeitstitel 1: „Elektrochemische Charakterisierung von ionischen und elektronischen Eigenschaften von Hochtemperaturoxiden an Ni-Cr Legierungen“

Arbeitstitel 2: „Lateral aufgelöste Untersuchungen an thermischen Oxidschichten auf Ni-Cr Legierungen“

Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten

Die hier geplanten Arbeiten können unterstützt werden durch folgende Projekte:

- **MM1**: Lokale Analyse von Spannungen in den Oxidschichten
- **MM3** und **MM4**: Thermodynamische Betrachtungen von Oxidationsgleichgewichten bei hohen Temperaturen als Funktion der Legierungszusammensetzung
- **MW2**: Ru-Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit