

Das Oxidationsverhalten und die elektrochemische Charakterisierung von Stählen in Nitratschmelzen bei hohen Temperaturen

Von der Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dagmar Christine Rückle
aus Herzogenaurach

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Harald Garrecht
Mitberichterin:	Prof. Dr. Sannakaisa Virtanen
Mitberichter:	Prof. Dr. Burkhard Heine

Tag der mündlichen Prüfung: 10.01.2019

Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart

2019

Ich versichere, dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat und von dieser als Teil einer Prüfungsleistung angenommen wurde. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Stuttgart, den 23.04.2019

Dagmar Rückle

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Garrecht, mir die Möglichkeit zu geben an der MPA Universität Stuttgart an meinem Promotionsthema zu arbeiten sowie für seine unermüdliche Unterstützung, sein andauerndes Vertrauen, für seine hervorragende Betreuung und wertvollen Ratschläge.

Frau Prof. Dr. Sannakaisa Virtanen von der Universität Erlangen-Nürnberg und Herrn Prof. Dr. Burkhard Heine von der Hochschule Aalen möchte ich neben der Übernahme des Mitberichts besonders für die wertvollen Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit und den Betreuungen meiner Bachelor- und Masterarbeit danken. Ohne Sie beide hätte ich den Weg der Promotion wahrscheinlich nicht eingeschlagen.

Frau Dr. Stefanie Kaesche danke ich herzlich für die Übernahme der Projektleitung des Verbundprojektes in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, die ausgezeichnete fachliche und persönliche Betreuung und Unterstützung während meiner Promotion und darüber hinaus sowie die wertvollen fachlichen Diskussionen und persönlichen Gespräche, die substantiell zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Projektkooperationspartner DLR (Dr. Thomas Bauer, Dr. Alexander Bonk, Markus Braun, Ulrike Kroener und Nils Breidenbach) danke ich für die Unterstützung und Durchführung bei Versuchen und Analysen, die wertvollen Diskussionen und Erfahrungen im Rahmen der regelmäßigen Projekttreffen sowie die erfolgreiche gemeinsame Bearbeitung des Verbundprojekts MS-Store.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Dr. Friedrich Grüner und Herrn Willibald Beul und den Kolleginnen und Kollegen des Referats „Korrosion im Bauwesen“ für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft, das gute Arbeitsklima und die Bereitstellung von Gerätschaften zur Versuchsdurchführung danken. Für die Unterstützung bei der Durchführung von Laborversuchen bedanke ich mich bei Herrn Mirko Salowsky, Herrn Stefan Kracht und Frau Isabell Kowalczyk und für die Beratung und Durchführung von metallographischen, elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen möchte ich mich bei Herrn Stefan Raitzig, Frau Sabine Sturm, Herrn Dieter Willer, Frau Jutta Hüter, Herrn Florian Kauffmann, Frau Dr. Magdalena Speicher und Frau Corinna Luz bedanken. Herrn Harald Strobel danke ich herzlich für die Aufnahme und Bearbeitung von Bildern im Salzschnelzenlabor und von den verwendeten Utensilien.

Besonders dankbar bin ich meinen Eltern und meiner gesamten Familie, die mir meine Ausbildung und meinen beruflichen Werdegang erst ermöglichten sowie ihre finanzielle und persönliche Unterstützung.

Die der Dissertation zugrundeliegende Forschungsarbeit wurde anhand des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages geförderten Verbundprojekts MS-Store – Flüssigsalzspeicher-Testanlage und neue Fluide durchgeführt und die Ergebnisse der Arbeitspakete 2.3 und 2.4 des Teilvorhabens „Korrosionsverhalten“ in einem Projektschlussbericht [1] veröffentlicht. Unterstützt wurde diese Arbeit ebenfalls vom Projektkooperationspartner DLR.

Gefördert durch:



**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Kurzfassung

Thermische Energiespeicher werden häufig in solarthermischen Kraftwerken eingesetzt und basieren auf der Verwendung von Salzschnelzen als Speichermedium. Zur Steigerung der Energieeffizienz sind kontinuierliche Weiterentwicklungen der Technik sowie das Einführen neuer Prozessparameter, wie z.B. höhere Prozesstemperaturen, notwendig. Diese Änderungen wirken sich jedoch häufig auch auf die Anforderungen an die einzusetzenden Werkstoffe aus. Ziel dieser Arbeit war es, die veränderten Anforderungen an die Werkstoffe hinsichtlich des Korrosionsverhaltens zu untersuchen, um die Lebensdauer solcher Kraftwerke zu erhöhen und substantielle wissenschaftliche Ergebnisse in diesem Anwendungsgebiet zu erhalten.

Das Korrosionsverhalten der Stähle wurde mittels Oxidationsversuchen und gravimetrischer Auswertung bei 560°C untersucht, um die Abtragsraten für verschiedene nichtrostende Stähle und einen hochwarmfesten Stahl in unterschiedlichen Nitratsalzmischungen in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer isotherm und zyklisch bestimmen zu können. Im Anschluss wurden mittels diverser elektronenmikroskopischer und röntgenografischer Untersuchungsmethoden (FIB, REM, EDX; XRD) die Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten hinsichtlich Beschaffenheit, Haftfestigkeit, chemischer Zusammensetzung und der vorliegenden Phasen untersucht, das Wachstumsverhalten der Oxidschichten analysiert sowie der erfolgte korrosive Angriff begutachtet. Weiterhin wurden durch TEM-Untersuchungen die Einflüsse der Nitratsalzschnelze auf die Struktur des Grundwerkstoffs identifiziert. Mittels zwei verschiedener elektrochemischer Prüfmethoden, Stromdichte-Potential-Kurven (I/E) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), wurde das Korrosionsverhalten der Stähle in-situ bei Temperaturen zwischen 410 und 560 °C und in Abhängigkeit von der Reinheit der Salzschnelze analysiert sowie die Stabilität und Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten evaluiert.

Die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Cr,Ni-Stähle erwies sich gegenüber der des hochwarmfesten Cr-Stahls speziell in Salzschnelzen, die Chloridgehalte über 0,5 Gew.-% aufweisen, deutlich überlegen. Der Effekt der Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens vom Chloridgehalt ist der Ausbildung von Fe- bzw. Cr-Chloriden und deren unterschiedlichem Einfluss auf die Stabilität der Oxidschichten zuzuschreiben. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oxidschichten ergab für alle untersuchten Stähle Cr,Fe-reiche Oxide, die sowohl als vorwiegend Cr-reiche oder Fe-reiche Oxide sowie als Mischoxide vorkommen. Die Schichten weisen außerdem eine hohe Porosität und eine schlechte Haftung auf dem Grundmaterial auf. Bei längeren Auslagerungszeiten (3000 h) wurden Auswirkungen der natriumhaltigen Schnelze, sowohl auf das Grundmaterial als auch auf die Oxidschicht,

beobachtet. Es entstehen zum einen zusätzlich Na,Fe- reiche Oxidschichten, die aus einer Reaktion mit der Schmelze resultieren und zum anderen wurden im Grundwerkstoff Gefügeveränderungen identifiziert. Beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 bildeten sich in der kompletten Matrix nadelförmige Cr-Nitride, während bei 1.4404 in Ni-reichen Körnern an der Grenze zwischen Oxid und Grundwerkstoff Cr,N-reiche runde Ausscheidungen beobachtet wurden. 1.4571 zeigt nach den Auslagerungen eine Sensibilisierung der Korngrenzen, obwohl dieser Stahl mit Titan stabilisiert ist. Durch den zusätzlichen Stickstoffeintrag aus der Schmelze können sich direkt sensibilisierend wirkende Chromnitride an der Korngrenze bilden oder alternativ ist durch die Bildung von Titannitriden nicht mehr genug ungebundenes Titan vorhanden und es bilden sich trotz der Stabilisierung Chromkarbide.

Weiterhin wurde die Stabilität der Salzschnmelze untersucht. Es wurden Änderungen des Nitrat/Nitrit-Verhältnisses, bedingt durch Zersetzungsreaktionen der Salzschnmelze beobachtet und die Tendenz von Chrom zur Lösung in der Salzschnmelze festgestellt. Diese unerwünschten Effekte können zu veränderten Eigenschaften der Salzschnmelze hinsichtlich ihrer Wärmespeicherkapazität, ihrer generellen Stabilität und ihrer Korrosivität führen.

Durch elektrochemische Untersuchungen konnte die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit vom Cl⁻-Gehalt bestätigt werden sowie eine eindeutige Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens von der gewählten Temperatur nachgewiesen werden. Die Beständigkeit ist bei 410°C deutlich höher als bei 560°C. Sie sinkt also mit zunehmender Temperatur. Sowohl durch Aufnahme von I/E-Kurven als auch mittels EIS war keine bedeutende Unterscheidung der Werkstoffe unter den gleichen Bedingungen möglich. Allerdings konnte mittels EIS erstmalig die Stabilität und Beständigkeit der Werkstoffe in Nitratsalzschnmelzen bei 560°C abhängig von der Dicke und Beschaffenheit der Oxidschichten sowohl qualitativ als auch quantitativ dargestellt werden. Das vorgeschlagene Ersatzschaltbild ermöglicht trotz der Komplexität der Bedingungen eine gute Adaptierung der berechneten Kennwerte auf das vorliegende Korrosionssystem. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass auch andere physikalische Prozesse, die in dieser Arbeit nicht bedacht wurden, eine Rolle spielen könnten. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie eignet sich daher prinzipiell sehr gut, um bei hohen Temperaturen auch in komplexen Elektrolyten einen ersten Eindruck vom jeweiligen Korrosionssystem zu erhalten, sollte aber grundsätzlich durch mikroskopische Analysen ergänzt werden um eine vollständige Aussage treffen zu können.

Die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse erweitern den bisher in der Fachliteratur präsentierten Kenntnisstand des Korrosionsverhaltens von verschiedenen anwendungsrelevanten Stählen in Nitratsalzschnmelzen und ermöglichen damit für Planer und Konstrukteure eine gezieltere Materialauswahl.

Abstract

Thermal energy storage systems are often integrated into solar thermal power plants and utilize molten salt as storage medium. To enhance energy efficiency, continuous further development of technology as well as the application of new process parameters, such as higher process temperatures, is necessary. However these modifications often influence the requirements for applied materials. The aim of this work was to investigate these new conditions for materials, concerning the corrosion behaviour, to increase endurance and life expectancy of power plants as well as gathering substantial scientific results in this specific field of power plant technology.

The corrosion behaviour of steels was characterized by performance of isothermal and cyclic oxidation tests at 560°C and subsequent gravimetric evaluation. The corrosion rates for different stainless steel grades and temperature resistant steel 1.4309/T91 were evaluated in different molten nitrate salt mixtures in dependence of the oxidation duration. The properties of formed oxide layers were analysed using different electron microscopy and X-ray techniques (FIB, REM, EDX, XRD), regarding constitution, composition and adhesion. Furthermore the corrosive attack at the material and the growth behaviour of oxide layers were investigated. Using TEM, the effect of the molten nitrate salt to the structure and composition of the bulk material was studied. By performance of electrochemical test methods (Current-density-Potential-curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) the corrosion behaviour of different steels was characterized in situ in the temperature range between 410 and 560°C in dependence of the purity of molten salt, as well as the stability and properties of the formed oxide layers.

The corrosion resistance of the studied Cr,Ni-steels turned out to be superior compared to the temperature resistant steel. In particular in molten salt containing more than 0.5 wt.-% chloride impurities this behaviour was pronounced. This effect can be traced back to the formation of Fe, or Cr-chlorides and their different influence on the stability of the oxide layers.

For all investigated materials the analysis of the composition of oxide layers showed Cr,Fe-rich oxides, which appeared as predominant Cr-rich or Fe-rich oxides, as well as Fe-Cr-spinel's. For all layers poor adherence to the bulk material and high porosity were found. After longer oxidation durations (3000 h) effects of the sodium containing molten salt on the bulk material as well as on the oxide layers were observed. Additionally, on top of the other oxides, a Na,Fe-rich oxide is formed, resulting from a reaction with the molten salt. Further, microstructural changes in the bulk material were identified. In the entire matrix of the temperature resistant steel

1.4903/T91 Cr,Mn-nitrides were formed, while in 1.4404 (AISI 316L) Ni-rich grains, containing Cr-nitrides, were found at the interface between bulk and oxide.

1.4571 (AISI 316Ti) showed a sensitized structure after oxidation, although this grade is a Ti-stabilized steel. Presumably, additional nitrogen intrusion to the bulk material, originating from the molten salt, leads to the formation of sensitizing chromium nitrides, which can form at grain boundaries. Another option is, that because of titanium nitride formation there is not enough free titanium left, to act as stabilising element and hence nevertheless chromium carbides can form.

Additionally the stability of molten salt was investigated. Variations in nitrate / nitrite content were found, due to decomposition reactions of the molten salt. Further, a tendency of chromium dissolution, coming from the alloy, was identified in the molten salt. Unfortunately, these undesired effects can on the one hand lead to changed characteristics of molten salt, regarding heat storage capacity and toxicity, and on the other hand to general instabilities and higher aggressiveness.

Electrochemical characterisation verified the dependence of the corrosion resistance of the investigated materials from the chloride content in molten salt, as well as a dependence of the corrosion behaviour from test temperature. Corrosion resistance is definitely higher at 410°C than at 560°C. Hence the corrosion resistance increased with decreasing temperature. For both, recording current-density-potential-curves and the performance of electrochemical impedance spectroscopy, no considerable difference between the tested materials was found for similar conditions. However, with EIS for the first time, stability and behaviour of materials in nitrate molten salt was investigated at 560°C in dependence of thickness and constitution of the formed oxide layers. Results were evaluated qualitatively and quantitatively. The proposed equivalent circuit enables a good adaption of calculated values to the present corrosion system despite of the complexity of the system. Yet, there is still a possibility that physical processes, which were not considered in this work, play an important role. Hence, electrochemical impedance spectroscopy is a proper and quick method to get a first impression on the corrosion system at high temperatures, even in complex electrolytes, like molten salt. However, to gain a complete view of the system, additional microscopic analysis is necessary.

The results, gathered in this work, enhance the level of knowledge about the corrosion behaviour of application-relevant steels in molten nitrate salt, which is already presented in technical literature, and therefore enables a more specific and easy material selection for designers and constructing engineers.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
2	<u>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u>	<u>4</u>
2.1	SOLARTHERMISCHE KRAFTWERKE UND ENERGIESPEICHER	4
2.2	METALLISCHE WERKSTOFFE	8
2.2.1	NICHTROSTENDE EDELSTÄHLE	8
2.2.2	NIEDRIGLEGIERTE STÄHLE FÜR HOCHTEMPERATURANWENDUNGEN / WARMFESTE STÄHLE.....	10
2.3	KORROSION	10
2.3.1	HOCHTEMPERATURKORROSION IN GASEN	11
2.3.1.a	Hochtemperaturoxidation von austenitischen nichtrostenden Stählen	15
2.3.1.b	Hochtemperaturoxidation von niedriglegierten Stählen	16
2.3.1.c	Heißgaskorrosion	17
2.3.2	ELEKTROLYTISCHE KORROSION	20
2.3.2.a	Flächige Korrosion	23
2.3.2.b	Lochkorrosion.....	24
2.3.2.c	Interkristalline Korrosion	25
2.3.3	KORROSION IN SALZSCHMELZEN	26
2.3.4	ELEKTROCHEMIE	27
2.3.4.a	Referenzelektroden für elektrochemische Messungen in Salzschnmelzen	27
2.3.4.b	Polarisationskurven.....	28
2.3.4.c	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	30
3	<u>EXPERIMENTELLES VORGEHEN</u>	<u>37</u>
3.1	SALZSCHMELZEN	37
3.2	UNTERSUCHTE WERKSTOFFE	38
3.2.1	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER WERKSTOFFE	39
3.2.2	AUSGANGSZUSTAND DER WERKSTOFFE	39
3.3	PROBENPRÄPARATION	41
3.3.1	PROBEN FÜR ISOTHERME AUSLAGERUNGSVERSUCHE	41
3.3.1.a	Bestimmung der Abtragsraten	41
3.3.1.b	Elektronenmikroskopische und röntgenografische Analyse.....	41
3.3.1.c	Goldmarker zur Untersuchung des Oxidschichtwachstums.....	41

XIV

3.3.2	PROBEN FÜR ZYKLISCHE AUSLAGERUNGSVERSUCHE	42
3.3.3	PROBEN FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	42
4	<u>OXIDATIONSVERSUCHE UND MIKROSKOPISCHE ANALYSE</u>	43
4.1	VERSUCHSAUFBAU UND –DURCHFÜHRUNG	43
4.1.1	ISOTHERME OXIDATIONSVERSUCHE	44
4.1.2	ZYKLISCHE OXIDATIONSVERSUCHE.....	44
4.1.3	PROBEN OHNE SALZ	45
4.2	VERSUCHSAUSWERTUNG UND DOKUMENTATION.....	45
4.2.1	GRAVIMETRISCHE AUSWERTUNG	45
4.2.2	MIKROSKOPISCHE UND ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG	47
4.2.2.a	Lichtmikroskopie	47
4.2.2.b	REM- und EDX – Analyse	47
4.2.2.c	REM mit Focused Ion Beam (FIB).....	47
4.2.2.d	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	48
4.2.3	RÖNTGENBEUGUNG (XRD).....	48
4.2.4	SALZANALYSEN	48
4.3	ERGEBNISSE OXIDATIONSVERSUCHE	49
4.3.1	GRAVIMETRISCHE AUSWERTUNG	49
4.3.1.a	Abhängigkeit von der Reinheit der Salzschnmelze.....	49
4.3.1.b	Abhängigkeit von der Art der Temperaturbelastung	55
4.3.2	ISOTHERME OXIDATION - CHARAKTERISIERUNG DER OXIDSCHICHTEN	56
4.3.2.a	Bedeckungsgrad und Schichtdicke	56
4.3.2.a	Elementare Verteilung und chemische Zusammensetzung (EDX)	61
4.3.2.b	Phasenzusammensetzung (XRD)	68
4.3.2.c	Wachstumsanalyse der Oxidschichten (Goldmarker)	70
4.3.2.d	Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von der Atmosphäre (Proben ohne Salz)	72
4.3.3	ZYKLISCHE OXIDATION - CHARAKTERISIERUNG DER OXIDSCHICHTEN	74
4.3.4	CHARAKTERISIERUNG DER MIKROSTRUKTUR IM GRUNDWERKSTOFF	76
4.3.4.a	Charakterisierung von 1.4404	76
4.3.4.b	Charakterisierung von 1.4571	78
4.3.4.c	Charakterisierung von 1.4903/T91	80
4.3.5	ANALYSE DER OBERFLÄCHEN NACH DEM ENTFERNEN DER OXIDSCHICHT.....	81
4.4	ZUSAMMENFASSUNG OXIDATIONSVERSUCHE	83

5	<u>ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG.....</u>	<u>86</u>
5.1	VERSUCHSAUFBAU UND –DURCHFÜHRUNG.....	86
5.1.1	RUHEPOTENTIAL – MESSUNGEN.....	87
5.1.2	STROMDICHT – POTENTIAL – KURVEN	87
5.1.3	ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	88
5.2	ERGEBNISSE DER ELEKTROCHEMISCHEN CHARAKTERISIERUNG.....	88
5.2.1	ENTWICKLUNG EINER REFERENZELEKTRODE	88
5.2.2	VERGLEICH DER UNTERSUCHTEN WERKSTOFFE.....	92
5.2.3	ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.....	94
5.2.4	ABHÄNGIGKEIT VOM CHLORIDGEHALT IN DER SALZSCHMELZE.....	97
5.2.5	ABHÄNGIGKEIT VON DER VOROXIDATIONSZEIT / OXIDSCHICHTDICKE UND BESCHAFFENHEIT	99
5.2.6	QUANTITATIVE AUSWERTUNG – FITTEN DER ELEKTROCHEMISCHEN IMPEDANZSPEKTREN	102
5.3	ZUSAMMENFASSUNG ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	108
6	<u>DISKUSSION.....</u>	<u>111</u>
7	<u>FAZIT & AUSBLICK.....</u>	<u>129</u>
8	<u>LITERATURVERZEICHNIS.....</u>	<u>131</u>

XVI

Nomenklatur und Abkürzungen

PBV	=	Pilling – Bedworth – Verhältnis
CSP	=	Concentrated Solar Power
SpRK	=	Spannungsrissskorrosion
LK	=	Lochkorrosion
HT – Korrosion	=	Hochtemperaturkorrosion
REM	=	Rasterelektronenmikroskop
EDX	=	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	=	„Focused Ion Beam“ – REM mit fokussiertem Ionenstrahl
TEM	=	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	=	Röntgenspektroskopie
AE	=	Arbeitselektrode
GE	=	Gegenelektrode
BE/RE	=	Bezugselektrode / Referenzelektrode
OCP	=	freies Korrosionspotential / Ruhepotential
I/E - Kurve	=	Stromdichte – Potential – Kurve
EIS	=	Elektrochemische – Impedanz - Spektroskopie

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Solarthermisches Turm-Kraftwerk (a) Ivanpah, Kalifornien [48] (b) Anlagenschema [49].....	4
Abbildung 2-2: Parabolrinnen-Kraftwerk (a) Andasol, Spanien [50] (b) Kuraymat Parabolrinnen, Ägypten [51].....	5
Abbildung 2-3: Spezifische thermische Energieinhalte verschiedener flüssiger Speichermedien [46]	6
Abbildung 2-4: Gegenüberstellung von Parabolrinnen-Kraftwerken mit (a) Zwei Kreisläufen (b) Flüssigsalz-Anlage mit einem Kreislauf [47,49]	7
Abbildung 2-5: Ellingham / Richardson Diagramm für die wichtigsten Oxide [67].....	12
Abbildung 2-6: Kinetik des Oxidschichtwachstums [69].....	13
Abbildung 2-7: Modell der Oxidschichtbildung für (a) $PBV < 1$ und (b) $PBV > 1$ [73]	15
Abbildung 2-8: Position der Marker nach der Oxidation bei diffusionskontrollierter Schichtbildung: (a) Wachstum durch nach außen gerichtete Diffusion von Metallkationen, (b) Wachstum durch nach innen gerichtete Sauerstoffdiffusion, (c) Wachstum durch Diffusion in beide Richtungen [67].....	15
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Heißgaskorrosion - Typ I an einer Ni-Cr-Legierung [73]	18
Abbildung 2-10: Heißgaskorrosion, Typ II - sulfatinduzierter Korrosionsangriff bei 700°C [75].....	20
Abbildung 2-11: Pourbaix-Diagramm von Eisen in Wasser bei 25°C [80]	22
Abbildung 2-12: Stromdichte-Potential-Kurve für eine Gleichgewichtsreaktion [80]	23
Abbildung 2-13: Mechanismus der Lochkorrosion bei passiven Werkstoffen [64].....	25
Abbildung 2-14: Vergleichende Darstellung einer (a) linearen und (b) logarithmischen Stromdichte-Potential-Kurve [80]	29
Abbildung 2-15: Schematische Stromdichte-Potential-Kurve eines passiven Werkstoffs [64].....	30
Abbildung 2-16: Nyquist- (a) und Bode-Plot (b) einer vereinfachten Randles Zelle (c) [94]	33
Abbildung 3-1: Ausgangszustand der Werkstoffe	40
Abbildung 4-1: (a) Salzsäurelabor und (b) Detail Auslagerungssofen mit Gaswaschflasche	43
Abbildung 4-2: Vorbereitung und Start eines Oxidationsversuches	44
Abbildung 4-3: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 168, 432, 1008 und 3000 h Auslagerung in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C	49
Abbildung 4-4: Gewichtszuwachs in [mg/cm^2] in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer	51
Abbildung 4-5: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 168, 432 und 1008 h Auslagerung in kommerziellem Solarsalz (geringer Cl^- -Gehalt) bei 560 °C.....	52
Abbildung 4-6: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 1008 h Auslagerung in reinem Solarsalz, kommerziellem Solarsalz und in mit 0,5 Gew.-% Cl^- verunreinigtem Solarsalz bei 560°C	53
Abbildung 4-7: Probe von 1.4903/T91 nach 1008 h Auslagerung bei 560°C in mit 0,5 Gew.-% Cl^- verunreinigtem Solarsalz	54
Abbildung 4-8: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 1008 h isothermer Auslagerung, 895 h zyklischer Auslagerung und einer Kombination aus 1008 h isotherm und 895 h zyklisch in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C	55

Abbildung 4-9: Oxidschichtentwicklung von 1.4404 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.....	57
Abbildung 4-10: Oxidschichtentwicklung von 1.4404 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt.....	58
Abbildung 4-11: Oxidschichtentwicklung von 1.4571 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.....	58
Abbildung 4-12: Oxidschichtentwicklung von 1.4571 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt.....	59
Abbildung 4-13: Oxidschichtentwicklung von 1.4903 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.....	60
Abbildung 4-14: Oxidschichtentwicklung von 1.4903 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt.....	60
Abbildung 4-15: 1.4404 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	61
Abbildung 4-16: 1.4404 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	62
Abbildung 4-17: EDX-Punktanalysen an 1.4404 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	63
Abbildung 4-18: 1.4571 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	64
Abbildung 4-19: 1.4571 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	64
Abbildung 4-20: EDX-Punktanalysen an 1.4571 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	65
Abbildung 4-21: 1.4903/T91 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	66
Abbildung 4-22: 1.4903/T91 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	66
Abbildung 4-23: EDX-Punktanalysen an 1.4903/T91 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	67
Abbildung 4-24: XRD von 1.4404 nach 168 h Oxidation in 60% NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit)	68
Abbildung 4-25: XRD von 1.4404 nach 1008 h Oxidation in 60% NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit).....	69
Abbildung 4-26: XRD von 1.4404 nach 3000 h Oxidation in 60% NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit).....	69
Abbildung 4-27: 1.4404 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C.....	70
Abbildung 4-28: 1.4571 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C.....	71
Abbildung 4-29: 1.4903/T91 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C.....	71
Abbildung 4-30: 1.4404 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft.....	72
Abbildung 4-31: 1.4571 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft.....	73
Abbildung 4-32: 1.4903/T91 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft	73
Abbildung 4-33: Oberflächen von 1.4301, 1.4307, 1.4404, 1.4541, 1.4571 und 1.4903/T9, zyklisch ausgelagert zwischen 350 und 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)	75
Abbildung 4-34: EDX-Mapping der Phasengrenze Oxid/Grundwerkstoff an 1.4404 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	76
Abbildung 4-35: EDX-Mapping der Nickelreichen Körner mit Ausscheidungen an 1.4404.....	77
Abbildung 4-36: EDX Mapping der Phasengrenze Oxid/Grundwerkstoff an 1.4571 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C.....	78
Abbildung 4-37: EDX-Mapping der Ni- reichen Ausscheidungen an 1.4571	79
Abbildung 4-38: Linienförmige EDX-Analyse über die Korngrenze an 1.4571	79
Abbildung 4-39: TEM-Aufnahme an 1.4903/T91 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C - nadelförmige Ausscheidungen	80
Abbildung 4-40: EDX-Mapping der nadelförmigen Ausscheidungen an 1.4903/T91	81

Abbildung 4-41: Oberflächen von 1.4301, 1.4307, 1.4404, 1.4541, 1.4571 und 1.4903/T9, ausgelagert für 1008 h bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) nach dem Entfernen der Oxidschicht	82
Abbildung 5-1: Aufbau des elektrochemischen Messplatzes mit Aufbau der Messzelle	86
Abbildung 5-2: Ag/AgNO ₃ Referenzelektrode	88
Abbildung 5-3: Eichung nach Nernst [102]	90
Abbildung 5-4: Vergleich berechnete und gemessene Eichkurve nach Nernst (a) in Solarsalz bei 560°C und (b) in wässriger Nitratsalzlösung bei Raumtemperatur	90
Abbildung 5-5: I/E - Kurven bei (a) 410, (b) 470, (c) 520 und (d) 560 °C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)	92
Abbildung 5-6: EIS von 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)	93
Abbildung 5-7: I/E - Kurven von (a) 1.4404, (b) 1.4571 und (c) 1.4903/T91 jeweils bei 410, 470, 520 und 560 °C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)	94
Abbildung 5-8: EIS von 1.4404 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit)	95
Abbildung 5-9: EIS von 1.4571 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit)	95
Abbildung 5-10: EIS von 1.4903 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO ₃ + 40 % KNO ₃ (99,5 % Reinheit)	96
Abbildung 5-11: EIS von 1.4404 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%	97
Abbildung 5-12: EIS von 1.4571 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%	98
Abbildung 5-13: EIS von 1.4903 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%	98
Abbildung 5-14: EIS von 1.4404 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C	100
Abbildung 5-15: EIS von 1.4571 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C	100
Abbildung 5-16: EIS von 1.4903 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C	101
Abbildung 5-17: Ersatzschaltbild zum Fitten der elektrochemischen Impedanzspektren	103
Abbildung 5-18: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4404 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)	105
Abbildung 5-19: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4571 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)	106
Abbildung 5-20: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4903/T91 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)	107
Abbildung 6-1: Oxidschichtbildung - Cr-reiche Oxidschicht	115
Abbildung 6-2: (a) Lokales Aufreißen und Abplatzen der Oxidschicht aufgrund von Wachstumsspannungen sowie beginnender Korrosionsangriff, (b) Breakaway - Mechanismus	116
Abbildung 6-3: Bildung einer Na,Fe-reichen Oxidschicht	117

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 2-1: Elektrische Elemente für Ersatzschaltbilder [94]</i>	<i>34</i>
<i>Tabelle 3-1: Chemische Analyse des kommerziellen Salzes</i>	<i>37</i>
<i>Tabelle 3-2: Elementare Zusammensetzung der Werkstoffe in Massen-%.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabelle 4-1: Messgrößen zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit / Abtragsrate</i>	<i>46</i>
<i>Tabelle 4-2: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in Solarsalz (99,5 % Reinheit)</i>	<i>50</i>
<i>Tabelle 4-3: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in kommerziellem Solarsalz</i>	<i>52</i>
<i>Tabelle 4-4: Anionen-Gehalte im Salz nach der Auslagerung bei 560°C in mit 0,5 Gew.-% Cl⁻ verunreinigtem Solarsalz [49]</i>	<i>54</i>
<i>Tabelle 5-1: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach OCP, IE und EIS bei 410, 470, 520 und 560 °C.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabelle 5-2: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach OCP, IE und EIS bei Cl⁻ -Gehalten in der Salzschnmelze von 0,5 / 3 und 10 Gew.-%.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabelle 5-3: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach der Voroxidation für 168, 1008 und 3000 h nach OCP und EIS</i>	<i>102</i>
<i>Tabelle 5-4: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4404 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit</i>	<i>104</i>
<i>Tabelle 5-5: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4571 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit</i>	<i>105</i>
<i>Tabelle 5-6: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4903/T91 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit</i>	<i>106</i>

1 Einleitung

Im Verlauf des 21sten Jahrhunderts wurde aufgrund von stark steigenden Energiepreisen, schwindenden Ressourcen, anspruchsvolleren Sicherheitsaspekten und wachsender Bedenken aufgrund negativer Einflüsse für die Umwelt, die Suche nach Möglichkeiten zur alternativen Energieerzeugung kontinuierlich forciert. Die kontinuierliche Entwicklung und Weiterentwicklung sauberer und verlässlicher Energieerzeugungsmethoden ist eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit. [2] "Erneuerbare Energien" werden von der Gesellschaft als wichtiger Beitrag zur zukünftigen Energie- und Klimapolitik gesehen. Eine aufgrund ihres Wirkungsgrades und Leistungsvermögens vielversprechende Kraftwerkstechnologie sind solarthermische Kraftwerke. Ihre nutzbare Leistung hängt jedoch wesentlich vom Angebot der verfügbaren solaren Strahlung ab und ist daher eher für Regionen mit kontinuierlich hoher Sonneneinstrahlung geeignet oder muss durch zusätzliche technische Erweiterungen optimiert werden. [3]

Durch den Einsatz von Energiespeichern in solarthermischen Kraftwerken können Diskrepanzen zwischen Energieerzeugung und Energieverwendung oder auch Tag-und Nachtschwankungen kompensiert werden. Wesentliche Vorteile gegenüber Kraftwerken ohne Energiespeicher sind daher die höhere Wirtschaftlichkeit, eine gesteigerte Energieeffizienz, weniger negative Umweltbelastung sowie eine allgemein bessere Leistung und Betriebssicherheit. Zur Energiespeicherung werden enorme Mengen an Wärmespeicher- und Transportmedien benötigt und deren Stabilität und Dauerhaftigkeit sind damit aufgrund der hohen Kosten, die bei einem Austausch dieser Medien notwendig wären, von großer Bedeutung. [4]

Bereits 1983 untersuchten Nissen und Meeker [5] und 1985 Picard [6] die Stabilität von Nitratsalzschmelzen zur Anwendung als Energiespeichermedium. Aufgrund der hohen Eignung von Nitratsalzschmelzen wurden seitdem das Korrosionsverhalten und die zugehörigen Abtragsraten von verschiedenen Stählen und Nichteisen-Legierungen in diesen Schmelzen und deren Stabilität in verschiedenen Temperaturbereichen von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht [7–18]. Besonders intensiv beschäftigten sich jedoch die Sandia National Laboratories mit dem Korrosionsverhalten verschiedener Materialien zwischen 400 und 680 °C unter isothermer sowie zyklischer Temperaturbelastung, variierenden Salzreinheiten und konstruktionstechnischen Aspekten für thermische Speicher [19–22].

Die Eignung elektrochemischer Messmethoden für die Untersuchung des Korrosionsverhaltens in Salzschnmelzen wurde bereits 1966 durch Hart et al. [23] bestätigt. In den folgenden Jahren setzen sich Rahmel et al. [24–26] intensiv mit der elektrochemischen Charakterisierung mittels

Potentialmessungen und der Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven bei hohen Temperaturen in Alkalisulfatschmelzen auseinander. Anhand der anodischen Teilkurven sowie der Lage des Ruhepotentials ließen sich Aussagen über den sauren oder basischen Charakter der Salzschnelzen treffen. Weiterhin wurde schlussgefolgert, dass eine direkte Messung des Polarisationswiderstandes nur bei redoxfreien Systemen anwendbar ist. Parallel wurden ebenfalls an anderen Stellen [27,28] elektrochemische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von Werkstoffen in Salzschnelzen oder zur Analyse der Salzschnelze selbst durchgeführt.

Die Korrosion in sulfathaltigen Schnelzen bei hohen Temperaturen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurde zu Beginn der 90er Jahre in verschiedenen Forschergruppen untersucht [29–31]. Als Referenzelektroden wurden Systeme aus $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ sowie Yttrium-stabilisiertes Zirkon verwendet. Die EIS-Messungen gaben zudem einen Einblick über die stattfindenden Transportvorgänge. Zeng et al. [32] publizierten im Jahr 2000 vier verschiedene mögliche Ersatzschaltbilder zum Auswerten der gemessenen elektrochemischen Impedanzspektren in Salzschnelzen. Dabei standen die Beständigkeit und die Eigenschaften der Oxidschicht im Vordergrund und unterschiedliche Transportvorgänge wurden ebenfalls beschrieben. Die Beständigkeit von unter Hochtemperaturbedingungen gewachsenen Oxidschichten auf nichtrostenden Stählen wurde bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungen mittels EIS untersucht und abhängig von den gebildeten Oxidschichten anschließend mittels fitten mit verschiedenen Ersatzschaltbildern quantitativ ausgewertet [33,34]. Wu und Rapp [35] untersuchten 1991 das Korrosionsverhalten von Nickel unter Sulfatschnelzenfilmen in Abhängigkeit davon, ob passives, pseudo-passives oder aktives Verhalten des Werkstoffs vorlagen. Dafür wurden Nickeldrähte bei 1200 K in Sauerstoff oder an Luft für unterschiedliche Zeiten voroxidiert und während der Messung um die ZrO_2 -Referenzelektrode gewickelt.

In verschiedenen anderen Salzschnelzen wurden bei hohen Temperaturen in-situ-EIS-Messungen an Ni-Basis Legierungen und nichtrostenden Stählen durchgeführt. [36–39] In diesen Publikationen lag der Fokus ebenfalls auf der Untersuchung und quantitativen Auswertung der EIS-Spektren hinsichtlich der Transportvorgänge zur Oxidschichtbildung. Als Referenzelektroden wurden dünne Drähte aus Platin verwendet. Die gebildeten Schichten wurden zusätzlich durch bildgebende Verfahren untersucht.

Die elektrochemischen Untersuchungen von Fernández et al. [40] zum Korrosionsverhalten eines austenitischen nichtrostenden Stahls, der eine Al-haltige Oxidschicht bildet, im Vergleich zu 1.4301 und T22 in Solarsalz waren bisher einzigartig. Die gemessenen Kurven wurden im Anschluss ebenfalls gefittet, allerdings wurden die EIS-Messungen bei einer maximalen

Temperatur von 390°C durchgeführt. Polarisationskurven wurden von Summers [41] in Solarsalz bei 300°C an Ni-Basis-Legierungen und Cr,Ni-Stählen durchgeführt.

Bei Antragstellung und Projektbeginn wurden in den meisten existierenden solarthermischen Parabolrinnen-Kraftwerken zwei getrennte Kreisläufe, in denen zwei verschiedene Medien als Transport- bzw. Speichermedium verwendet wurden, zur Energiespeicherung eingesetzt. Als Speichermedium wurden Nitratsalzschnmelzen (Solarsalz) verwendet, während als Transportmedium ein synthetisches Thermoöl fungierte. Allerdings limitiert dieses Thermoöl die Prozesstemperatur auf maximal 400°C, da es oberhalb dieser Temperatur nicht mehr thermisch stabil ist. Werden nun anstelle des Thermoöls Nitratsalzschnmelzen, die eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen, ebenfalls als Transportmedium in einem einzigen Energiespeicherkreislauf eingesetzt, ist eine Temperatursteigerung auf bis zu 600°C möglich. Der Vorteil der Anwendung von Salzschnmelzen sowohl als Transport- als auch als Speichermedium ist also eine gesteigerte Effizienz des Energiespeicherprozesses und eine Reduktion der Kosten. [42] Kearney et al. [43] beschreiben in einer Publikation die positiven Aspekte, die durch den Einsatz von Solarsalz oder einer Ca-haltigen Nitratsalzmischung als Transportmedium für Energiespeicher in solarthermischen Kraftwerken, entstehen. Eine Übersicht zu verschiedenen Transportmedien und den eingesetzten Werkstoffen in solarthermischen Kraftwerken ist in der Publikation von Vignarooban [44] zusammengestellt. Der aktuelle Stand der Technik solarthermischer Kraftwerke sowie Vergleiche hinsichtlich unterschiedlicher Bauformen sind in [45] publiziert.

Mit Erhöhung der Prozesstemperatur und in Kombination mit der als Elektrolyt fungierenden Salzschnmelze verändern sich allerdings auch die Anforderungen an die Beständigkeit der Werkstoffe, aus denen Tanks, Rohrleitungen und andere Komponenten des Kraftwerks gefertigt werden. Höhere Temperaturen können in Kombination mit der Aggressivität der Salzschnmelze oder auch in Kombination mit mechanischer Spannung fatale Folgen für die Beständigkeit gegenüber korrosiven Angriffen auf die Werkstoffe haben. Ziel der Arbeit war es daher, das Korrosionsverhalten verschiedener Stähle in heißen Nitratsalzschnmelzen bei hohen Temperaturen hinsichtlich der Beschaffenheit und Beständigkeit der sich ausbildenden Oxidschichten zu charakterisieren sowie die Einflüsse der Salzschnmelze auf die Werkstoffe mittels gravimetrischer und mikroskopischer Untersuchungsmethoden und elektrochemischer Messmethoden zu analysieren. Durch diese Ergebnisse können Ingenieuren und Planern von solarthermischen Kraftwerken mit Energiespeichern wertvolle Hinweise hinsichtlich auftretender Korrosionsrisiken und den damit zusammenhängenden abzuleitenden Anforderungen an die Werkstoffe zur Verfügung gestellt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Solarthermische Kraftwerke und Energiespeicher

Solarthermische Kraftwerke erzeugen Energie, indem die Solarstrahlung der Sonne indirekt in solare Prozesswärme umgewandelt wird. Ein Vorteil dieser Kraftwerkstechnologie ist, dass durch den Einsatz thermischer Speicher überschüssige Energie zwischengespeichert werden kann. Prinzipiell lässt sich diese Kraftwerkstechnologie in linien- und punktkonzentrierte Systeme unterteilen. Als linienförmiges System zählen Parabolrinnen-Kraftwerke, während Turm-Kraftwerke als punktkonzentriert bezeichnet werden. Solarthermische Turm-Kraftwerke bestehen aus einem Spiegelfeld, dessen Spiegel die Sonnenstrahlung auf die Spitze eines Turmes fokussieren. Die dort entstandene Wärme wird über ein Transportmedium abgeführt und an den Kraftwerksprozess oder thermischen Speicher abgegeben. [46,47] In Abbildung 2-1a ist als Beispiel das Ivanpah-Solarkraftwerk dargestellt, während in Abbildung 2-1b der schematische Aufbau dieses Kraftwerktyps wiedergegeben wird.

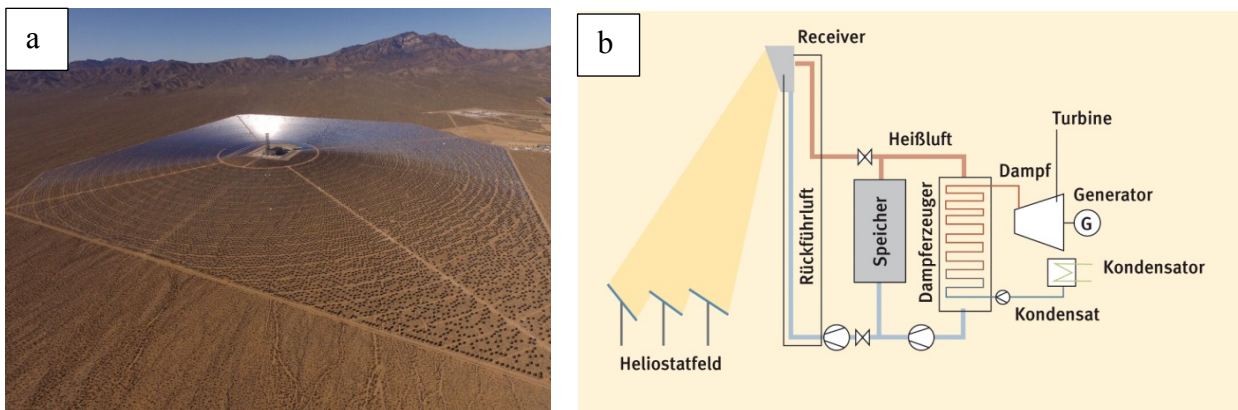


Abbildung 2-1: Solarthermisches Turm-Kraftwerk (a) Ivanpah, Kalifornien [48] (b) Anlagenschema [49]

In Parabolrinnen-Kraftwerken wird die Solarstrahlung mithilfe von Parabolspiegeln konzentriert und auf linienförmige Receiver fokussiert. Diese Receiver bestehen aus einem Stahlrohr, das von einem Wärmeträgermedium durchströmt ist, auf das die Wärmeenergie übertragen wird. Die solarthermischen Kraftwerke mit Parabolrinnen-Kollektoren sind bislang die kommerziell erfolgreichste und am häufigsten eingesetzte CSP Kraftwerkstechnologie. [46,47] In Abbildung 2-2a ist das Parabolrinnen-Kraftwerk Andasol zu sehen, während in Abbildung 2-2b eine Nahaufnahme der Parabolrinnen, die zu dem Kuraymat CSP Kraftwerk in Ägypten gehören, dargestellt sind.

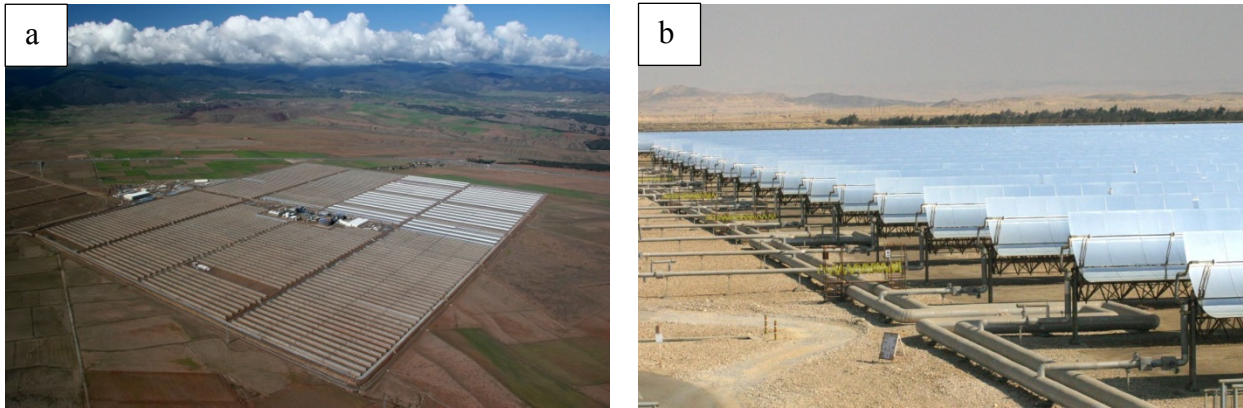


Abbildung 2-2: Parabolrinnen-Kraftwerk (a) Andasol, Spanien [50] (b) Kuraymat Parabolrinnen, Ägypten [51]

Durch den Einsatz thermischer Energiespeicher wird bereits produzierte Energie gespeichert, um sie zu einem späteren Zeitpunkt verwenden zu können. Mit dieser Technologie kann die Leistung solarthermischer Kraftwerke, die extrem an die äußeren Einflüsse, wie die Verfügbarkeit von Sonnenlicht, gebunden sind, verbessert werden. Entscheidende Anforderungen an diese Systeme sind hohe Speicherkapazitäten des Speichermaterials, eine gute Wärmeübertragung zwischen dem Transportmedium und dem Speichermaterial bei Speichern mit zwei verschiedenen Kreisläufen, mechanische und chemische Stabilität des Speichermaterials, Kompatibilität der verwendeten Materialien untereinander, eine Reversibilität über mehrere Zyklen, geringe Wärmeverluste während der Speicherperiode sowie eine gute und einfache Kontrollierbarkeit. In solarthermischen Turmkraftwerken wird die verhältnismäßig kalte Salzschnmelze (ca. 290°C) in den Receiver des Turms gepumpt, dort durch die Sonnenstrahlung weiter aufgeheizt und anschließend als heißes Salz in einem Tank zwischengespeichert. Wird Energie benötigt, fließt dieses heiße Salz um Dampf zu erzeugen, aus dem Tank durch einen Wärmetauscher, der anschließend mittels Turbinen Energie erzeugt. In Parabolrinnen-Solarthermie-Kraftwerken fließt das Transportmedium durch das Solarfeld, wird dort durch die Kollektoren erhitzt und anschließend durch einen Wärmetauscher, der gleichzeitig von kaltem Speichermaterial durchflossen wird, geleitet. Das Speichermaterial wird auf diese Weise erhitzt in einem „heißen Tank“ gespeichert und steht für Zeiten, in denen Energie benötigt wird, zur Verfügung. Dazu wird das System dann in umgekehrter Richtung betrieben und ebenfalls über eine Turbine mittels Dampf Energie erzeugt. [4,46,52]

Die Menge an Wärme, Q [J], die durch den Einsatz dieser Technologie gespeichert werden kann sowie die Energiedichte E [J/m^3], die mit diesem Prozess verknüpft ist, kann anhand der Gleichungen (2-1) und (2-2) berechnet werden: [4]

$$Q = m * C_p * (T_{Out} - T_{In}) = m * C_p * \Delta T \quad (2-1)$$

$$E = \rho * C_p * (T_{Out} - T_{In}) = \rho * C_p * \Delta T \quad (2-2)$$

Aus diesen Gleichungen kann schlussgefolgert werden, dass ein optimales Wärmeübertragungsmedium eine hohe Wärmekapazität C_p aufweisen muss und über einen weiten Temperaturbereich ΔT stabil sein sollte. [4] Als Vergleich ist in Abbildung 2-3 die speicherbare Energie verschiedener Wärmespeichermedien in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

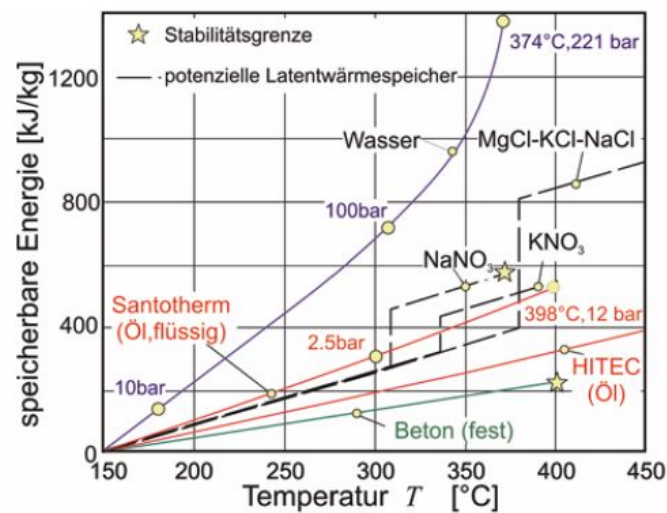


Abbildung 2-3: Spezifische thermische Energieinhalte verschiedener flüssiger Speichermedien [46]

Salzschmelzen sind sowohl als Wärmeüberträgermedium als auch als Wärmespeichermedium bestens geeignet. Derzeit werden Nitratsalzschmelzen vorwiegend als Wärmespeichermedium in Parabolrinnen-Solarthermie-Kraftwerken verwendet. Als Wärmeüberträgermedium werden synthetische Öle verwendet, die aber auf eine maximale Temperatur von ca. 400 °C limitiert sind. Dieses Konzept nennt sich indirektes Speicherkonzept, da zwei unterschiedliche Medien zum Transport und als Speichermedium verwendet werden. Durch den Einsatz von Nitratsalzschmelzen in beiden Bereichen, also sowohl als Speicher-, als auch als Wärmeüberträgermedium, kann die Temperatur auf bis zu 600 °C angehoben werden. Die Effizienz der Energiespeicherung steigt und ermöglicht höhere Speicherkapazitäten bei gleichem Speichervolumen. [46,47,49]

Ein Vergleich beider Systeme ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

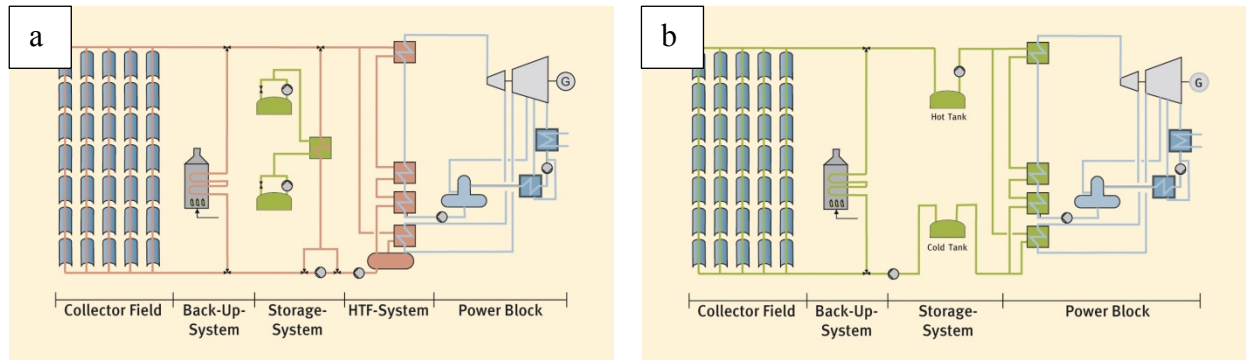


Abbildung 2-4: Gegenüberstellung von Parabolrinnen-Kraftwerken mit (a) Zwei Kreisläufen (b) Flüssigsalz-Anlage mit einem Kreislauf [47,49]

Das bislang nur als Speichermaterial verwendete Solarsalz besteht aus 60 % NaNO_3 und 40 % KNO_3 , hat einen Schmelzpunkt von ca. 220 °C und kann bis ca. 600 °C eingesetzt werden. Allerdings ist die Mischung brandfördernd und demnach sind entsprechende Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Der hohe Schmelzpunkt der Salzmischung ist als kritisch zu erachten, da in sonnenarmen Zeiten besondere Vorkehrungen nötig sind, um ein Einfrieren des Salzes zu verhindern. Zusätzlich können durch die Zersetzungsreaktionen nach [53] (Gleichungen (2-3) und (2-4)) der Salzschnmelzen giftige und umweltgefährdende Produkte (Stickoxide) entstehen.



Die Korrosivität der Salzschnmelzen stellt die Kraftwerkstechnologie vor weitere Herausforderungen, da in den Schnmelzen viele oxidierend wirkende Spezies, wie z.B. NO_3^- und NO_2^- sowie der Sauerstoff O_2 aus der Luft, vorhanden sind. Die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe ist in diesem Fall komplett abhängig von der Stabilität und den Eigenschaften der sich ausbildenden Oxidschichten, also ob diese schützend wirken oder keinen Schutz gegen weitere Oxidation bzw. Korrosion darstellen. [7,46,47] Weiterhin variieren die Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Spannung, Atmosphäre, etc. für unterschiedliche Bauteile in solarthermischen Kraftwerken extrem, sodass komplett unterschiedliche Korrosionsmechanismen auftreten können und hohe Anforderungen an die einzusetzenden Werkstoffe gestellt werden.

2.2 *Metallische Werkstoffe*

Generell sind für die Auswahl von Werkstoffen für spezifische Anwendungen viele Faktoren von Bedeutung: Die Werkstoffe müssen sowohl chemische Beständigkeit, mechanische Belastbarkeit und besondere physikalische Eigenschaften unter den Umgebungsbedingungen bei oft hohen Temperaturen oder auch in einem breiten Temperaturbereich aufweisen. [54] In den stark oxidierenden Nitratschmelzen ist eine hohe Beständigkeit gegen externe und interne Oxidation sowie die Ausbildung einer schützenden Deckschicht notwendig. Da sich die hochtemperaturbeständigen Nickel-Basis-Legierungen für den Einsatz in kilometerlangen Rohrleitungen in Parabolrinnen-Solarthermie-Kraftwerken aufgrund ihres hohen Preises nur bedingt eignen, soll in dieser Arbeit der Fokus auf dem Einsatz von den kostengünstigeren austenitischen nichtrostenden Stählen sowie hochwarmfesten Fe,Cr-Stählen liegen.

2.2.1 Nichtrostende Edelmähle

Nichtrostende Edelmähle sind Fe-basierte Legierungen, die mindestens 10,5 % Chrom und unter 1,2 % Kohlenstoff enthalten müssen. [55–57] Die Unterscheidung der verschiedenen Stähle hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung sowie die Einteilung in verschiedene Gruppen ist in DIN EN 10088-1 [57] genormt. Durch den Chromanteil bilden sie in vielen Medien spontan eine Cr- Oxidschicht, die vor weiterer Oxidation und flächigem Korrosionsangriff in natürlicher Atmosphäre schützt. Der Begriff „nichtrostend“ wurde durch diese Eigenschaft geprägt. Die sich bildende schützende Cr-Oxidschicht wird auch als Passivschicht bezeichnet; sie regeneriert sich im Fall einer Schädigung durch mechanischen oder korrosiven Angriff in einer Vielzahl von Medien von selbst. [58] Diese Stahlorte wurde in den Jahren zwischen 1910 und 1915 entwickelt. Seitdem wurden bedingt durch wechselnde Anforderungen an die Werkstoffe konstant neue nichtrostende Stähle entwickelt, sodass heutzutage eine Vielzahl verschiedener Legierungen zur Verfügung steht. Sie können abhängig von ihrem Gefüge und den damit verbundenen variierenden Eigenschaften in vier unterschiedliche Arten unterteilt werden: [56,58–60]

Ferritische nichtrostende Stähle haben eine kubisch-raum-zentrierte (krz) Kristallstruktur. Diese Legierungen sind magnetisch und weisen eine gute Beständigkeit gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion, atmosphärischer Korrosion und Oxidation bei gleichzeitig relativ geringen Kosten auf. Allerdings sind sie anfällig für Sensibilisierung und weisen eine geringe Zähigkeit sowie nicht besonders gute Festigkeit auf. Weiterhin ist ihre Hochtemperaturfestigkeit deutlich schlechter als die der austenitischen nichtrostenden Stähle.

Austenitische nichtrostende Stähle haben eine kubisch-flächen-zentrierte (kfz) Kristallstruktur und können nicht durch Wärmebehandlung gehärtet werden. Sie sind nicht magnetisch und zeichnen sich durch exzellente Duktilität, Zähigkeit, Festigkeit und Formbarkeit aus. Durch das Legieren mit Nickel wird die austenitische Gefügestruktur erzielt und stabilisiert. Mangan und Stickstoff werden ebenfalls zu diesem Zweck hinzulegiert. Die mechanischen Eigenschaften dieser Gruppe können durch Hinzufügen von Kombinationen verschiedener Elemente, wie Chrom, Nickel, Kohlenstoff und Stickstoff beeinflusst werden. Um die Korrosionsbeständigkeit gezielt zu steuern, werden Zusätze von Molybdän oder Stickstoff für wässrige Lösungen verwendet, während Silizium und seltene Erden für die Hochtemperaturbeständigkeit eingesetzt werden.

Martensitische nichtrostende Stähle haben eine tetragonal verzerrte Kristallstruktur und sind magnetisch. Die Festigkeit dieser Werkstoffe ist abhängig vom Kohlenstoffgehalt in der Legierung. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt auch die Festigkeit; Duktilität und Zähigkeit sinken aber. Molybdän und Nickel werden hinzulegiert um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Allerdings ist die Zugabe dieser beiden Elemente limitiert, da ansonsten kein vollständiges martensitisches Gefüge mehr vorliegen würde.

Nichtrostende Stähle mit Duplex-Gefüge sind Chrom-Nickel-Molybdän Legierungen, die sowohl austenitische als auch ferritische Gefügeanteile aufweisen. Dadurch wird eine verbesserte Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion gegenüber den rein austenitischen Stählen und eine erhöhte Zähigkeit und Duktilität gegenüber den rein ferritischen Stählen erzielt. Diese Gruppe der nichtrostenden Stähle vereint also die Vorteile von den austenitischen mit denen der ferritischen Legierungen.

Durch Zugabe einzelner Legierungselemente, können die Eigenschaften der nichtrostenden Stähle entsprechend der jeweiligen Umgebungsbedingungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit oder mechanischer Belastbarkeit beeinflusst werden: [56,58,61]

Chrom sorgt für eine gute Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit und -festigkeit, da sich das beständige Cr-Oxid bildet.

Nickel fördert die Korrosionsbeständigkeit unter Hochtemperatur-Bedingungen, sowie die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion.

Stickstoff erhöht die Festigkeit austenitischer nichtrostender Stähle und kann die Lochkorrosionsbeständigkeit erhöhen, sofern sich keine Nitride ausbilden.

Molybdän erhöht die Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit in wässrigen Medien sowie die Beständigkeit gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion.

Titan und **Niob** werden zur Stabilisierung und zum Schutz vor Sensibilisierung und interkristalliner Korrosion eingesetzt. Ihre Wirkung beruht auf ihrer hohen Affinität sich mit Kohlenstoff und Stickstoff zu Karbiden und Nitriden zu verbinden.

2.2.2 Niedriglegierte Stähle für Hochtemperaturanwendungen / Warmfeste Stähle

Als niedriglegierte Stähle werden Fe-basierte Werkstoffe bezeichnet, die insgesamt nicht mehr als 12 % anderer Legierungselemente aufweisen. Diese Stahlgruppe wird oft in Anwendungen, in denen gute mechanische Eigenschaften benötigt werden, eingesetzt. Bei höheren Temperaturen und gleichzeitig oxidierenden Bedingungen ist jedoch ihre Lebensdauer deutlich reduziert. Durch Zugabe von Legierungselementen wie Silizium, Aluminium oder Chrom kann die Beständigkeit unter diesen Bedingungen verbessert werden, auch wenn aufgrund der 12 % Grenze nicht die beständigsten Oxide wachsen können. Zugaben von Molybdängehalten zwischen 0,5 und 5,6 % reduzieren die Oxidationsrate von Eisen deutlich. Zusätzlich unterstützt Molybdän die Bildung einer Duplex-Spinell-Magnetit-Schicht. Ab einem Anteil von ca. 11 % Chrom in der Legierung kann sich eine durchgängige, schützende Cr-Oxidschicht ausbilden. Bei Chromgehalten unter 11 % wird ebenfalls durch die Ausbildung von Fe,Cr-Spinellen die Oxidationsgeschwindigkeit vermindert. [62] Als warmfeste Stähle werden Werkstoffe bezeichnet, die einen Mindestchromgehalt von 8 % enthalten und sich durch eine hohe Zeitstandfestigkeit und Zeitdehngrenze bei mechanischer Langzeitbeanspruchung oberhalb von 500°C auszeichnen. Sie werden nach DIN EN 10302 [63] klassifiziert.

2.3 *Korrosion*

Unter Korrosion versteht man die Reaktion eines Metalls oder einer Legierung mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs beinhaltet oder zu einer Funktionsbeeinträchtigung eines Bauteils oder vollständigen Systems führen kann. Man unterscheidet elektrochemische, Hochtemperatur-, chemische oder physikalische Korrosion. [64]

2.3.1 Hochtemperaturkorrosion in Gasen

Hochtemperaturkorrosion ist ein komplexes und stark unterschiedlich auftretendes Korrosionsphänomen, da es sich abhängig von den vorliegenden Bedingungen, als Oxidation mit Deckschichtbildung, Aufkohlen, Sulfidierung oder Aufstickung auswirken kann. In den meisten Systemen ist die Sauerstoffaktivität hoch genug, sodass Sauerstoff im Korrosionsprozess involviert ist; d.h. es liegen dann oxidierende Bedingungen vor. [54]

Die Oxidationsreaktion zwischen einem Metall (M) und Sauerstoff (O₂) kann nach Gleichung (2-5) ablaufen: [65]



Um das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von Werkstoffen voraussagen zu können, sind die thermodynamischen und kinetischen Aspekte von entscheidender Bedeutung. Über die Thermodynamik lassen sich Aussagen über das sich wahrscheinlich bildende Oxidationsprodukt treffen, sofern die dafür notwendigen Bedingungen, also sobald der Sauerstoffpartialdruck größer ist als der Bildungsdruck des Oxids, vorliegen. [65,66]

Dieser Bildungsdruck kann für die Oxidation reiner Metalle über die Thermodynamik nach den Gleichungen (2-6), (2-7) und (2-8) berechnet werden: [66]

$$P_{O_2} = \exp(\Delta G^\circ / RT) \quad (2-6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2-7)$$

$$\ln p_{O_2} = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2-8)$$

ΔG° ist der Standardwert der Gibbs'schen freien Enthalpie, ΔH° die Enthalpie der Reaktion und ΔS° der Standardwert der Entropie der Oxidationsreaktion.

Werden Legierungen oxidiert und bilden Mischoxide aus, ist die Aktivität der beteiligten Metalle $a_M < 1$ und die Aktivität des Oxids $M_xO_y < 1$. Dann müssen die geltenden thermodynamischen Formeln zu den Gleichungen (2-9) und (2-10) umgeschrieben werden: [66]

$$\exp(-\Delta G^\circ/RT) = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} p_{O_2}} \quad (2-9)$$

$$p_{O_2} = a_M^{-2x/y} a_{M_xO_y}^{2/y} \exp(\Delta G^\circ/RT) \quad (2-10)$$

In sogenannten Ellingham/Richardson Diagrammen (Abbildung 2-5) werden die Gibbs'schen freien Enthalpien für verschiedene Oxide in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Dadurch können vereinfacht Informationen über den Sauerstoffpartialdruck, der zur Oxidschichtbildung bei einer bestimmten Temperatur notwendig ist, sowie über die Stabilität der sich bildenden Oxide abgelesen und miteinander verglichen werden. Je niedriger die Position der Linie im Diagramm ist, also je niedriger der Wert für ΔG° ist, desto stabiler ist das Oxid. [65–68]

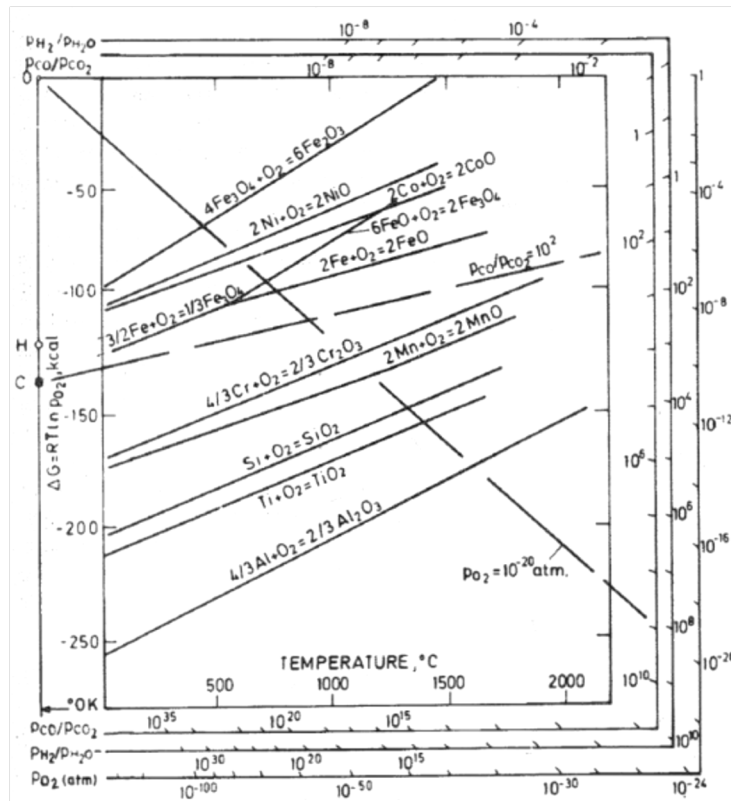


Abbildung 2-5: Ellingham / Richardson Diagramm für die wichtigsten Oxide [67]

Über die Kinetik der Schichtbildung können Wachstumsraten abgeschätzt werden. Ob sich jedoch die thermodynamisch vorhergesagten Schichten mit den kinetisch vorhergesagten Wachstumsraten ausbilden und inwiefern diese schützendes und haftendes Verhalten aufweisen, ist von verschiedenen anderen Faktoren, wie z.B. von den Legierungskomponenten im Werkstoff und der chemischen Zusammensetzung des umgebenden Mediums abhängig. [65,66]

Alle Oxidbildungsreaktionen weisen spezielle Wachstumsbedingungen, also unterschiedliches kinetisches Verhalten auf. Man unterscheidet prinzipiell zwischen parabolischen, linearen oder logarithmischen Wachstumsraten; dieses unterschiedliche Verhalten ist in Abbildung 2-6 veranschaulicht.

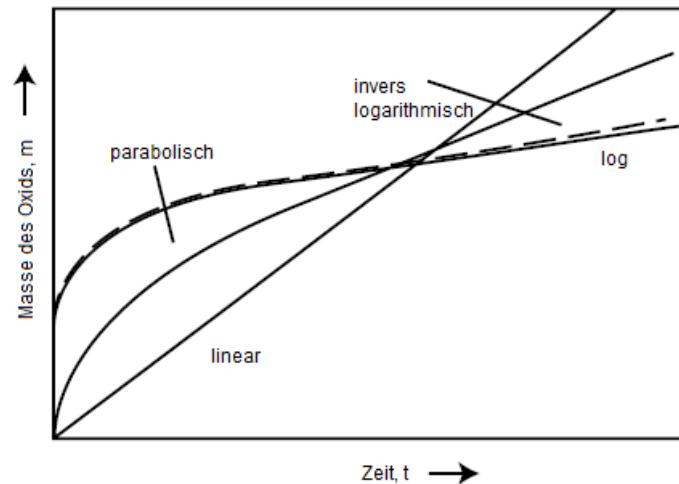


Abbildung 2-6: Kinetik des Oxidschichtwachstums [69]

Wird die weitere Oxidation nicht durch eine schützende Oxidschicht behindert, da die Schicht abplatzt, aufreißt oder im korrosiven Medium aufgelöst wird, liegt lineares Schichtwachstum vor. Das bedeutet, dass die Schicht mit zunehmender Zeit konstant an Dicke zunimmt. Das entsprechende Gesetz für die lineare Oxidation ist in Gleichung (2-11) wiedergegeben.

$$X = k_l \cdot t \quad (2-11)$$

Läuft die Bildung von Oxidschichten diffusionskontrolliert (abhängig vom Gradient des chemischen Potentials als Antriebskraft) ab, spricht man von parabolischem Schichtwachstum. Die meisten Metalle weisen ein parabolisches Schichtwachstum bei der Hochtemperaturoxidation auf. Die Oxidationsrate kann dann nach Gleichung (2-12) berechnet werden:

$$X^2 = k_p \cdot t \quad (2-12)$$

Dabei ist X jeweils die Oxidschichtdicke, t die Auslagerungszeit und k_l bzw. k_p die lineare oder parabolische Konstante. [66,67,69,70]

Metallische Oxide weichen meist von ihrer stöchiometrischen chemischen Formel ab, sind also nicht-stöchiometrisch. Zusätzlich besteht in jeder festen Verbindung, also auch in Oxiden, eine

gewisse Fehlordnung durch Zwischengitteratome und Leerstellen im Gitter, worüber dann Transportvorgänge möglich werden. Wäre das Oxidgitter völlig starr und geordnet, wäre kein Transport von Teilchen möglich und somit auch kein Wachstum der Oxidschichten. Damit ergeben sich zudem über eine Dotierung Möglichkeiten, Einfluss auf die Diffusions- und Oxidationsgeschwindigkeit zu nehmen. Die Fehlordnung von Oxiden sowie deren Wachstumsmechanismen wurden von C. Wagner bereits ab 1933 [71] und in den Folgejahren untersucht. Transportprozesse können sowohl die Diffusion von Metallkationen durch die wachsende Oxidschicht hindurch zur Oberfläche Oxid/Medium sein, Diffusion der gasförmigen Komponenten, wie z.B. Sauerstoff, durch das Oxid zum Oxid/Metall-Grenzschicht als auch die Diffusion von durch Reduktion an der Grenzfläche Oxid/Gas erzeugter Sauerstoffanionen durch die Gitterstruktur. Grundsätzlich ist das Oxidschichtwachstum abhängig von der Kinetik der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse, also z.B. der Geschwindigkeit von Phasengrenzreaktionen oder möglichen Diffusionsprozessen über Korngrenzen, Versetzungen oder Gitterleerstellen sowie Porenbildung. [66,67,69,70,72]

Bei Abplatzen oder Aufreißen der gebildeten Schicht, ist das darunter liegende Material nicht weiter geschützt und wird weiter oxidiert oder auch lokal angegriffen. Daher ist es von Interesse, vorab Aussagen über die Beständigkeit von Oxidschichten treffen zu können. Eine Möglichkeit ist die Berechnung des Pilling-Bedworth-Verhältnisses nach Gleichung (2-13), das das Verhältnis zwischen Oxid- und Metallvolumen angibt.

$$PBV = \frac{V_{Ox}}{V_{Me}} = \frac{M_{Ox}\rho_{Ox}}{M_{Me}\rho_{Me}} \quad (2-13)$$

Bei Werten < 1 (Abbildung 2-7a) entstehen Zugspannungen beim Schichtwachstum, die die Festigkeit des Oxids überschreiten können und somit zu Rissen führen. Ist der Wert des $PBV > 1$ (Abbildung 2-7b) haben die Oxidschichten zunächst schützenden Charakter, können aber durch Druck-Wachstumsspannungen lokal abheben und reißen. Der Wert des PBV 's für Cr_2O_3 liegt bei 2,07, der für Fe,Cr-Mischoxide bei 2,1. In Cr_2O_3 -Deckschichten können Anionen und Kationen etwa gleich schnell entlang der Korngrenzen diffundieren und somit ein Wachstum innerhalb der Schicht bewirken. Dies erzeugt ebenfalls Spannungen und Rissbildung. [67,73]

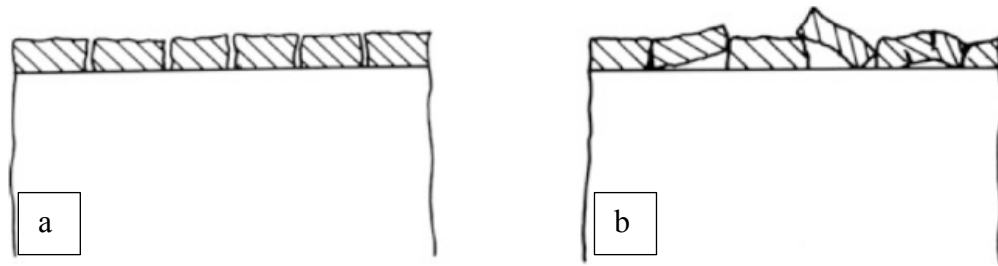


Abbildung 2-7: Modell der Oxidschichtbildung für (a) $PBV < 1$ und (b) $PBV > 1$ [73]

Um die Reaktionsmechanismen, die zur Oxidschichtbildung unter Hochtemperaturbelastung führen, identifizieren und verstehen zu können, können sogenannte Markerversuche durchgeführt werden. Dazu wird ein inerter Marker, der weder mit dem Metall, noch mit der Oxidschicht oder dem Medium reagiert, auf der Metalloberfläche aufgebracht und anschließend werden die Proben oxidiert. Danach kann anhand der Lage der Marker, Wissen über das Wachstumsverhalten der Oxide gesammelt werden. Wenn der Marker nach dem Versuch an der Grenze zwischen Metall und Oxid liegt, ist die nach außen gerichtete Diffusion von Metallkationen dominant (siehe Abbildung 2-8a). Befindet sich der Marker allerdings auf der Oxidaußenseite, wird die Schichtbildung durch nach innen gerichtete Sauerstoffdiffusion bestimmt (Abbildung 2-8b). Läuft die Schichtbildung durch gleichwertige Diffusion von Metallionen und Sauerstoff ab, liegt der Marker nach der Oxidation innerhalb der Schicht (Abbildung 2-8c). [67]

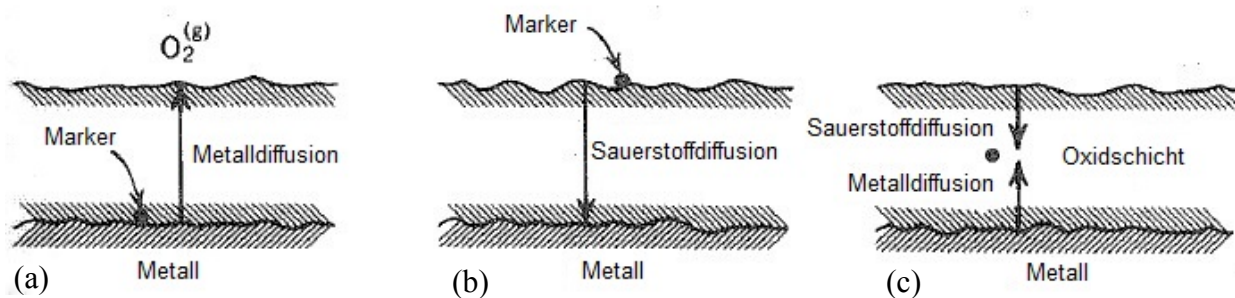


Abbildung 2-8: Position der Marker nach der Oxidation bei diffusionskontrollierter Schichtbildung: (a) Wachstum durch nach außen gerichtete Diffusion von Metallkationen, (b) Wachstum durch nach innen gerichtete Sauerstoffdiffusion, (c) Wachstum durch Diffusion in beide Richtungen [67]

2.3.1.a Hochtemperaturoxidation von austenitischen nichtrostenden Stählen

Bei der Hochtemperaturoxidation von nichtrostenden Cr,Ni-Stählen an Luft bildet sich die Cr-haltige Oxidschicht Cr_2O_3 . Diese Schicht behindert die Oxidation anderer

Legierungsbestandteile, wie Eisen, indem sie als eine Barriere für den Sauerstoff der Umgebung wirkt. Damit sich eine schützende Cr-Oxidschicht bildet, wird ein minimaler Chromgehalt von ca. 13-14% in Fe-basierten Legierungen benötigt. Allerdings ist der benötigte Chromgehalt stark abhängig vom Sauerstoffpartialdruck, der Temperatur sowie von Oberflächenbehandlungen und Korngrößen des verwendeten Werkstoffs. Um den Schutz aufrecht zu erhalten, muss die Cr-Oxidschicht kompakten und haftenden Charakter aufweisen. Kann dieser Schutz aufgrund von Abplatzungen, Aufreißen oder sonstigen Gründen nicht aufrechterhalten werden, ist der darunterliegende Werkstoff aufgrund von Cr-verarmten Zonen unterhalb der Oxidschicht nicht vor weiterer Oxidation geschützt. In diesem Fall bildet sich durch die schnellere Oxidbildungskinetik des Fe-Oxids ein Spinell aus mit Chrom angereichertem Magnetit, was einen deutlich geringeren Schutz als reines Chromoxid mit sich bringt. Sie ermöglicht auswärts gerichtete Diffusion von Eisen aus dem Grundwerkstoff und nach innen gerichtete Diffusion von Sauerstoff und führt dann zu einem zweilagigen Aufbau aus einer äußeren chromfreien Magnetit- oder Hämatit-Schicht und einem innenliegenden Fe,Cr-Spinell des Typs FeCr_2O_4 führt. [61,74] Die nach AISI benannte 300-Serie der austenitischen nichtrostenden Stähle wurde bereits in weiten Bereichen der Hochtemperatur-Anwendungen eingesetzt [56]. Bei Temperaturen unterhalb von 800°C werden vorwiegend 1.4301 (304) und 1.4541(321) verwendet. [61] Werden austenitische nichtrostende Stähle hohen Temperaturen ausgesetzt, können sich verschiedene Ausscheidungen bilden. [58] Nichtrostende Stähle sind grundsätzlich anfällig für einen Angriff durch Stickstoff (Aufsticken/Nitridieren), wenn sie stickstoffhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Während der Aufstickung wird Stickstoff aus der Umgebung an der Oberfläche der Legierung absorbiert, diffundiert ins Innere und bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze werden Nitride in der Matrix oder an den Korngrenzen ausgeschieden und das Material versprödet. Zulegieren von Nickel erhöht die Beständigkeit gegen Nitridierung. [56]

2.3.1.b Hochtemperaturoxidation von niedriglegierten Stählen

Wird Eisen bei hohen Temperaturen an Luft oxidiert, bilden sich zunächst Oxide auf der Werkstoffoberfläche. Die weitere Oxidation ist dann abhängig von der Stabilität der zuerst gebildeten Phasen. Unter 570°C entstehen Fe_3O_4 (Magnetit) oder Fe_2O_3 (Hämatit). Oberhalb von 570°C kann die dritte mögliche Fe-reiche Phase FeO (Wüstit) gebildet werden. Zuerst bildet sich Magnetit und wächst auf der gesamten Oberfläche bis die vollständige Bedeckung erreicht ist und nimmt dann über parabolisches Schichtwachstum an Dicke zu. Anschließend startet die

Keimbildung von Hämatit oben auf dem Magnetit. Dadurch wird die Wachstumsrate des Magnetits verlangsamt. [62] Durch die Zugabe verschiedener Legierungselemente, wie Chrom, Aluminium, Silizium oder Molybdän lässt sich das Hochtemperaturverhalten dieser Werkstoffe maßgeblich beeinflussen. Es werden dann z.B. bei Zugabe von Chrom, statt reiner Eisenoxide, Fe,Cr-Spinelle gebildet, die die Oxidationsbeständigkeit gegenüber den reinen Fe-Oxiden erhöhen, aber dennoch weniger Schutz bieten, als reines Cr-Oxid. [62] Bei Oxidation in stickstoffhaltigen Medien, besteht immer die Möglichkeit des Eindringens von Stickstoff in das Material und der Bildung innerer Nitride, insbesondere in Verbindung mit Chrom. Stickstoff kann vermutlich nicht durch eine schützende, geschlossene, deckende Oxidschicht diffundieren, vielmehr sind zum Eindringen Wachstumsspannungen in der Oxidschicht nötig, die zu Rissbildung und Abplatzen der Oxidschicht führen. [66] Da bei niedriglegierten Stählen nur die bedingt schützende Fe,Cr-Schicht vorhanden ist, ist ein Eindringen des Stickstoffs vermutlich möglich und als Folge könnten sich Nitride z.B. in Form von Chromnitriden im Grundmaterial bilden

2.3.1.c Heißgaskorrosion

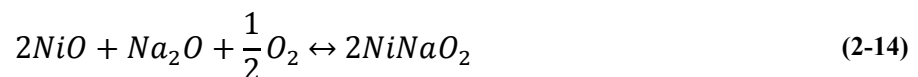
Bei dieser Art von Korrosion handelt es sich um Hochtemperaturkorrosionsformen in Gegenwart von Salzschnmelzen. Der grundlegende Mechanismus, Einflussfaktoren und verschiedene Formen werden in diesem Kapitel dargestellt: [54,67,73,75]

Die flüssigen Salze können direkt aus dem Prozess stammen oder auch erst bei Verbrennungsvorgängen aus den Bestandteilen der Luft und des Brennstoffs gebildet werden. So tritt diese Korrosionsform z.B. in Gasturbinen, die mit Brennstoffen, die Schwefel enthalten, betrieben werden, bzw. allgemein bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe vorwiegend im Temperaturbereich zwischen 550 und 950°C auf. Bei höheren Temperaturen ist der Dampfdruck unter stationären Bedingungen zu hoch, sodass die Sulfate nicht mehr auf den heißen Oberflächen kondensieren. Bei Temperaturen unterhalb von 550°C liegen die kondensierten Sulfate in fester Form vor und sind damit vorwiegend wirkungslos. Aus natriumhaltigen Luftbestandteilen und Schwefel, der aus den Verbrennungsprodukten des schwefelhaltigen Brennstoffs stammt, entsteht Natriumsulfat (Na_2SO_4), das auf den Komponenten kondensiert und sich dort ablagert. Dabei werden die schützenden Schichten der Materialien aufgelöst und Heißgaskorrosion entsteht. Im Vergleich zu reiner, trockener Oxidation wird bei der Heißgaskorrosion ein beschleunigter Angriff durch die Salzschnmelzen verzeichnet. Der Angriff kann dabei sowohl äußerlich durch voluminöse, poröse und nicht schützende Mischoxide gekennzeichnet sein, als auch durch innere Korrosion, wie z.B. durch Aufkohlung. Mit

steigendem Schwefel-Gehalt der Brennstoffe verstärkt sich ebenfalls die Heißgaskorrosion. Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Arten:

Heißgaskorrosion – Typ I

Diese Form der Heißgaskorrosion tritt bei hohen Temperaturen auf. Dabei wird die Hauptdeckschicht durch großflächigen basischen Aufschluss aufgelöst und eine exzessive innere Korrosion ermöglicht. Dabei wird aus den Salzschnmelzen hauptsächlich elementarer Schwefel freigesetzt und verursacht nach Diffusion in die Legierung innere Sulfidierung. Zwischen 800 und 900 °C ist sie am schwerwiegendsten und wird auch als basischer Aufschluss bezeichnet, da bei der Auflösung der Oxideckschicht ein negativ geladenes Oxid-Ion erzeugt. Am Beispiel einer Nickellegierung läuft dieser Aufschluss nach Gleichung (2-14) ab:



Bei einer Ni-Cr-Al-Legierung entstehen außen dicke und poröse Schichten aus erstarrten Ablagerungen mit darin ausgefällten Oxiden und Sulfiden (siehe Abbildung 2-9). Zusätzlich entsteht innen eine Sulfidierung unter Beteiligung von Cr, Al und Ti mit mehreren Sulfidarten.

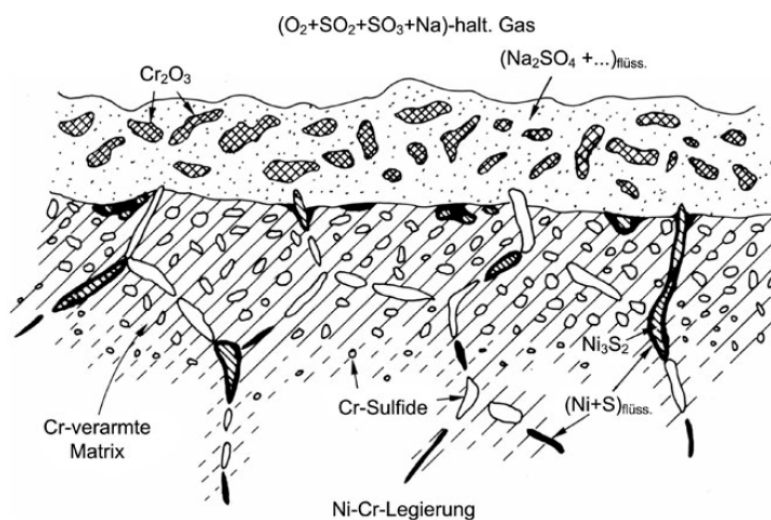


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Heißgaskorrosion - Typ I an einer Ni-Cr-Legierung [73]

Über die thermodynamische Stabilität der Sulfide entscheidet der Schwefelpartialdruck unterhalb der äußeren Korrosionsschicht. Bei der Bildung von Ni₃S₂ kann oberhalb der eutektischen Temperatur zusätzlich die flüssige Phase Ni-S entstehen. Der Cr-Gehalt spielt aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Chromsulfide beim Abbinden von Schwefel eine

entscheidende Rolle. Ein höherer Chromgehalt führt daher nicht durch die Bildung der Cr-Oxidschicht zu einer höheren Beständigkeit gegen Heißgaskorrosion, sondern eher durch die Bildung von stabilen CrS.

Heißgaskorrosion – Typ II

Diese Form tritt bei niedrigeren Temperaturen zwischen 600 und 800°C und hohen SO₃-Partialdrücken auf und weist dabei keine interne Sulfidierung auf, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels in der Legierung bei diesen Temperaturen zu niedrig ist. Sie wird aufgrund der Entstehung des positiv geladenen Metall-Ions als saurer Aufschluss bezeichnet. Der Aufschluss am Beispiel NiO läuft nach den Gleichungen (2-15) und (2-16) ab:



Damit der Aufschlussmechanismus stattfinden kann ist eine Inkubationsperiode notwendig, um eine ausreichende Bildung von NiSO₄ zu ermöglichen. Ihre Bildung erfolgt dabei aus dem betreffenden Oxid und SO₃. Für die Heißgaskorrosion Typ II muss ein kritischer SO₃-Partialdruck überschritten werden.

Die Morphologie des Korrosionsangriffs unter saurem Aufschluss unterscheidet sich dabei deutlich von der des basischen Aufschlusses bei der Heißgaskorrosion Typ I. An Legierungen die reine Cr- oder Al-Oxide aufweisen kann es aufgrund der vorliegenden SO₃-Partialdrücke nicht zur Sulfatbildung kommen. Dafür ist es notwendig, dass sich auf den Oberflächen Spinelle oder Mischoxide aus Ni-, Co-, Cr- und Al-Oxiden bilden. Dadurch kommt es zu selektiven Aufschlussreaktionen und zum charakteristischen, ungleichmäßigen und pustelartigen Korrosionsangriff, wie er am Beispiel einer NiCr-Legierung mit Na₂SO₄-NiSO₄ - Schmelze in Abbildung 2-10 dargestellt ist.

Nach lokalem Durchdringen der Cr₂O₃-Deckschicht kann die Salzschnmelze die Legierung darunter angreifen. SO₃ und Sauerstoff diffundieren durch die Salzschnmelze und bilden vorwiegend mit Nickel zusammen Oxide und Sulfide. An der Grenze zwischen der Legierung und den Korrosionsprodukten wird ein dünner Film aus schmelzflüssigem Ni-Ni₃S₂ gebildet, der gelöste Chromsulfide enthält.

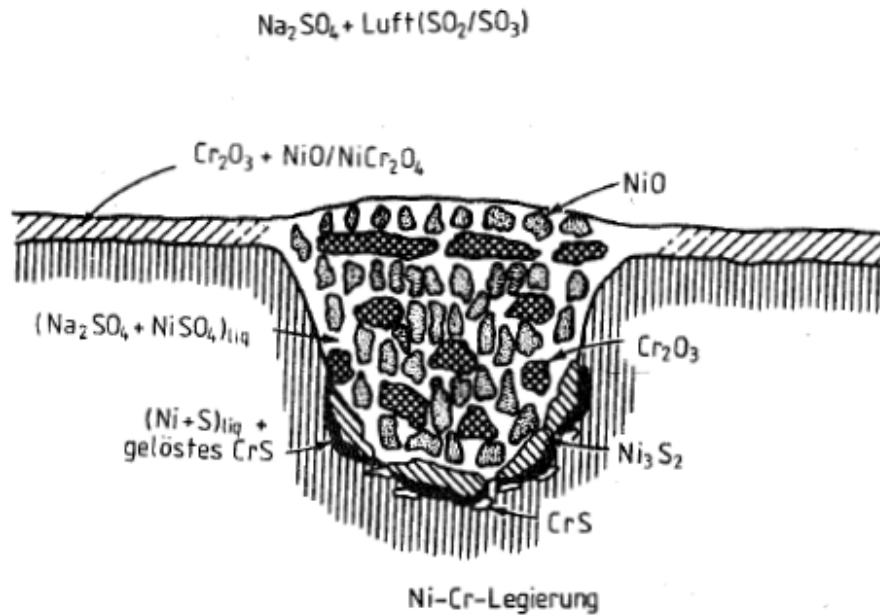
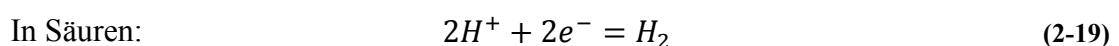
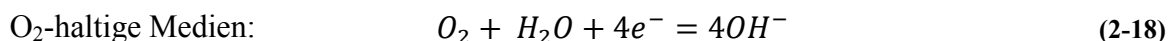


Abbildung 2-10: Heißgaskorrosion, Typ II - sulfatinduzierter Korrosionsangriff bei 700°C [75]

2.3.2 Elektrolytische Korrosion

Die Korrosion von Metallen oder Legierungen in Elektrolyten ist elektrochemischer Natur; sie findet statt, wenn sowohl die anodische als auch die kathodische Teilreaktion auf einer Metalloberfläche stattfinden. Das Ergebnis dieser Reaktionen können gelöste Ionen oder feste Korrosionsprodukte sein. [76] Die Thermodynamik des Systems beeinflusst dabei maßgeblich, welche Reaktionen stattfinden und in welche Richtung sie ablaufen. [77] Zusätzlich zur anodischen Teilreaktion der Metallauflösung in (2-17) muss auch eine Reduktionsreaktion nach Gleichung (2-18) oder (2-19), die abhängig vom Elektrolyten ist, ablaufen. [64]



Die treibende Kraft der Korrosion ist die Spannungsdifferenz zwischen den anodischen und kathodischen Bereichen auf der Metalloberfläche, also den Bezirken, in denen Oxidation und Reduktion örtlich getrennt voneinander ablaufen. Das Elektrodenpotential eines Redox-Paares

kann nach der Nernst'schen Gleichung (2-20) berechnet werden. E_0 ist das Standardelektrodenpotential aus der elektrochemischen Spannungsreihe, und a_{Ox} sowie a_{Red} , die Aktivitäten der oxidierten oder reduzierten Spezies. Die Faraday'sche Konstante ist F und z ist die Zahl der Ladungen der gebildeten Metallionen. [64,76]

$$E = E_0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2-20)$$

Die elektromotorische Kraft (*EMK*) gibt an, ob Reaktionen freiwillig oder nur durch Zugabe von Energie ablaufen und kann nach Gleichung (2-21) berechnet werden. ΔG ist die freie Reaktionsenthalpie, die bei freiwillig ablaufenden Reaktionen stets negativ ist. [64,78]

$$EMK = \frac{-\Delta G}{z \cdot F} \quad (2-21)$$

Die thermodynamischen Daten finden Anwendung in Pourbaix-Diagrammen, die 1945 von Marcel Pourbaix [79] entwickelt wurden. Sie geben in Abhängigkeit von Potential und pH-Wert, Auskunft über die thermodynamische Stabilität aller verschiedenen Phasen, die sich im vorliegenden System bilden können. Sie enthalten die thermodynamisch berechneten Gleichgewichtspotentiale der möglichen Elektrodenreaktionen. Diese Diagramme weisen allerdings auch diverse Grenzen der Aussagefähigkeit auf. Zum einen sind keine Informationen bezüglich praxisrelevanter Potentiale, die meistens von den thermodynamischen abweichen, gegeben. Zum anderen fehlen jegliche Angaben über die Reaktionskinetik. Beispielsweise bilden sich manche Produkte derart langsam, dass sie keinerlei Korrosionsgefährdung darstellen. Weiterhin fehlen Informationen über Elektrolyte, die Komplexbildner enthalten, oder über Elektrolyte, die aggressive Ionen enthalten und somit selbst bei passiven Werkstoffen zu lokalen Korrosionserscheinungen führen. [64,78] In Abbildung 2-11 ist als Beispiel ein Pourbaix-Diagramm für Eisen in Wasser bei 25°C dargestellt. Darin ist bspw. erkennbar, dass reines Eisen nicht oberhalb von einem Potential von -0,6 V immun ist. Weiterhin ist die Ausbildung unterschiedlicher Fe-Oxide in Abhängigkeit vom pH-Wert und Potential erkennbar. [80]

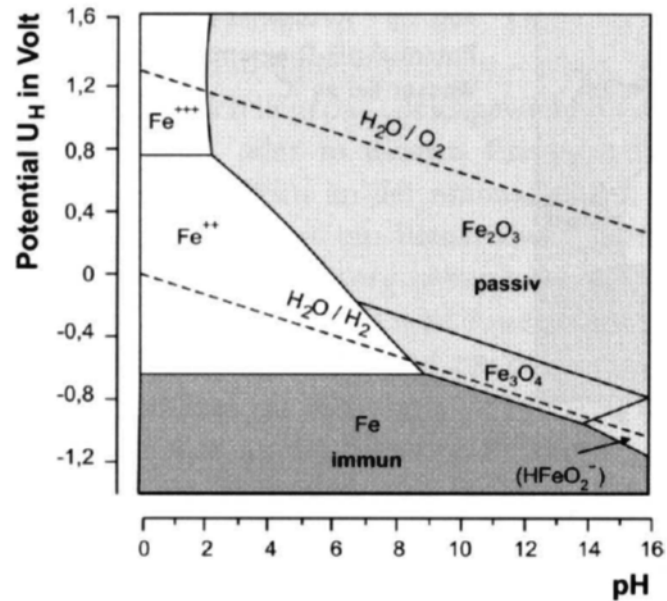


Abbildung 2-11: Pourbaix-Diagramm von Eisen in Wasser bei 25°C [80]

Die Kinetik der Korrosionsvorgänge beschreibt notwendige Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse sowie die Art des stattfindenden Massentransports und soll im Folgenden genauer beschrieben werden [64,77,80]: Taucht ein Metall in eine elektrolytische Lösung, gehen bei der stattfindenden Reaktion Metallionen in Lösung. Wenn anschließend als Rückreaktion wieder eine Abscheidung stattfindet, entsteht kein Stoffumsatz, sondern es läuft eine elektrochemische Reaktion mit Ladungsdurchtritt ab. Das dabei aufgebaute Potential wird als Gleichgewichts- oder Ruhepotential bezeichnet. Die anodische und kathodische Teilreaktion sind gleich groß und es fließt kein messbarer Strom. Laufen die beiden Teilreaktionen nahe am Gleichgewicht ab, kann der Strom über die Butler-Volmer-Gleichung (2-22) berechnet werden:

$$i = i_0 \left[\exp \left\{ \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\} - \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\} \right] \quad (2-22)$$

Dabei ist i_0 die Austauschstromdichte und α der Ladungsdurchtrittsfaktor. Der vordere Teil der Gleichung beschreibt die Vorgänge an der Anode und der hintere Gleichungsanteil die Teilreaktion an der Kathode. Trägt man sowohl die einzelnen Teilreaktionen, als auch die Gesamtreaktion graphisch auf (Abbildung 2-12), ist ersichtlich, dass beim Ruhepotential U_R die anodische Auflösung und kathodische Abscheidung gleich groß sind und damit die Gesamtstromdichte gleich Null ist.

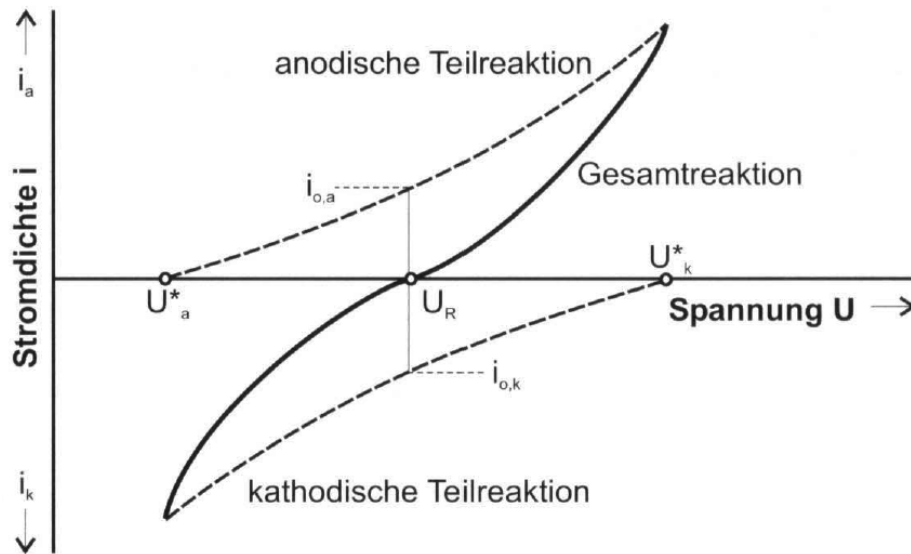


Abbildung 2-12: Stromdichte-Potential-Kurve für eine Gleichgewichtsreaktion [80]

Bei Korrosionsvorgängen liegt jedoch kein Gleichgewichtspotential vor, vielmehr unterscheiden sich die anodische und kathodische Teilreaktion voneinander und beim Ruhepotential (oder auch freies Korrosionspotential) findet ein Stoffumsatz statt. Die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Ruhepotential wird als Polarisierung bezeichnet. Der Quotient aus der Polarisierungsspannung U und dem Summenstrom I der Mischelektrode wird Polarisationswiderstand genannt und gibt Auskunft über die Korrosionsgeschwindigkeit des Systems. Durch Messung von Stromdichte-Potential-Kurven können generelle Aussagen über die Beständigkeit und Korrosionsgeschwindigkeit von Werkstoffen getroffen werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messmethode befindet sich in Abschnitt 2.3.4.b.

In wässrigen Medien kann eine Vielzahl unterschiedlicher Korrosionsmechanismen auftreten. Diese werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.3.2.a Flächige Korrosion

Gleichmäßige Flächenkorrosion ist eine Korrosionsform, bei der durch gleichmäßigen flächigen Abtrag auf der gesamten Oberfläche aktive Metallauflösung stattfindet. Niedriglegierte Stähle weisen vorwiegend flächigen Korrosionsabtrag in wässrigen Medien auf, da sie im Gegensatz zu nichtrostenden Stählen keine passivierende Schicht aufweisen und damit aktiver Korrosion unterliegen. Bei den austenitischen nichtrostenden Stählen tritt diese Korrosionsform in wässrigen Lösungen nur bei Verlust der Passivschicht oder im aktiven Zustand auf. Tendenziell

sind die Stähle aber durch diese Schicht geschützt und nur lokal durch Fehlstellen in der Oxidschicht korrosiven Angriffen ausgesetzt. [64] In der Realität ist ein vollständig gleichmäßiger flächiger Abtrag jedoch selten, da aufgrund geometrischer, werkstoffseitiger oder medienbedingter Unregelmäßigkeiten oder auch durch die Ausbildung von Deckschichten unterschiedliche Korrosionsraten auftreten und in eher ungleichmäßiger Flächenkorrosion resultieren. [80]

2.3.2.b Lochkorrosion

Der Begriff Lochkorrosion, wird vielfach ausschließlich mit der lokalen Korrosionserscheinung bei nichtrostenden passiven Stählen in Verbindung gebracht. Allerdings ist dieser Korrosionstyp nach DIN EN ISO 8044 [81] durch sein Erscheinungsbild, also den kraterförmigen, die Oberfläche unterhöhenden Löchern, definiert und kann auch bei niedriglegierten Stählen durch einen anderen Mechanismus auftreten. Im Folgenden [64,80,82,83] soll dennoch nur der Mechanismus der Lochkorrosion bei nichtrostenden Stählen beschrieben werden. Lochkorrosion wird in Anwesenheit von aggressiven Spezies, wie z.B. Chloriden, durch lokale Beschädigung der Passivschicht initiiert, da Chlorid Ionen aufgrund ihrer kleinen Größe und ihres hohen Diffusionspotentials die Passivschicht durchdringen und zur Ausbildung lokaler Anoden führen können. Prinzipiell gibt es verschiedenen Theorien, inwiefern die Initiierung dieser Korrosionsform stattfindet. Störstellen im Passivfilm und heterogene Einschlüsse fungieren bevorzugt als Startplatz. Als Mechanismen zur Lochkorrosionsbildung existieren Penetrations-, Adsorptions- oder Schichtrissmechanismus. In der Realität trägt vermutlich eine Mischung aller Faktoren zur Initiierung der Lochkorrosion bei. Sobald die Löcher beginnen zu wachsen, werden die lokalen Bedingungen in der Art verändert, dass weiteres Lochwachstum gefördert wird. Es entstehen zwei Bereiche: Die Reduktionsreaktion läuft vorwiegend an der Oberfläche außerhalb des Lochs ab, während die Umgebung im Loch bedingt durch die Auflösung mit Metallkationen angereichert wird. Aufgrund von Ladungsausgleich werden kontinuierlich Chlorid-Ionen aus der Lösung in das Loch nachgeliefert. Der pH-Wert im Loch sinkt bedingt durch die Hydrolyse der Metallkationen und fördert durch die aggressiven sauren Bedingungen das Voranschreiten des Lochwachstums. Der Mechanismus der Lochkorrosion ist schematisch in Abbildung 2-13 dargestellt.

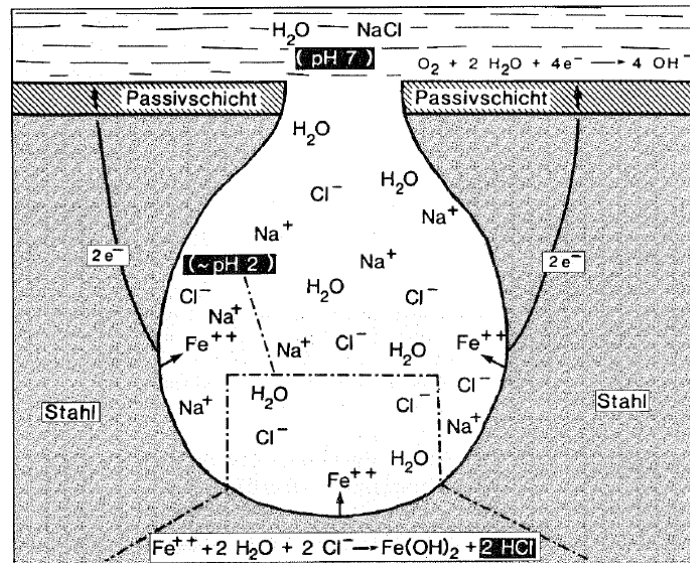


Abbildung 2-13: Mechanismus der Lochkorrosion bei passiven Werkstoffen [64]

Im Vergleich zum Gleichgewichtspotential der aktiven Metallauflösung kann das Elektrodenpotential des passiven Werkstoffs stark positiv sein. Bei lokaler Aktivierung und dem Verhindern von Repassivierung, unterliegt die aktive Metallauflösung einer hohen Überspannung, die dann zu einer sehr hohen lokalen Stromdichte im Loch und einer gesättigten Ionenkonzentration führt. Auf dem Loch kann dann ein fester Salzfilm wachsen, wodurch dann die Lochwachstumsrate durch den Massentransport aus dem Loch begrenzt wird. Allerdings ist wissenschaftlich nicht geklärt, ob dieser Salzfilm weiteres Lochwachstum verhindert, oder eher fördert, indem es den Übergang von metastabilen zu stabilen Löchern ermöglicht. Bei nichtrostenden Stählen, bei denen die Passivschicht genügend elektronenleitend ist, wird die passive Fläche als Kathode fungieren und das Loch bildet die Lokalanode, wodurch das Flächenverhältnis Anode / Kathode sehr ungünstig (kleine Anode, sehr große Kathode) ist und demnach das Lochwachstum ebenfalls beschleunigt [84].

2.3.2.c Interkristalline Korrosion

Nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle sind generell anfällig für interkristalline Korrosion. Bei niedriglegierten Stählen tritt sie nicht auf. Durch Temperatureintrag in den Werkstoff diffundieren Kohlenstoff und Stickstoff an die Korngrenzen und reagieren dort mit Chrom zu Karbiden, Nitriden oder Karbonitriden. Dadurch entsteht ein Cr-Konzentrationsabfall im Umgebungsbereich der Korngrenzen, durch den in diesen Bereichen, der Cr-Gehalt nicht mehr ausreicht, um die Passivität des Werkstoffs aufrecht zu erhalten. Dadurch sind die Werkstoffe in

diesen Bereichen besonders anfällig für Korrosionsangriffe; interkristalline Korrosion entsteht. Durch diese Art der Korrosion kommt es zum Herauslösen einzelner Körner oder auch zum Zerfall des kompletten Gefüges in einzelne Körner. Zum Schutz vor interkristalliner Korrosion bilden sich durch Zulegieren von Titan, Niob oder Tantal bereits beim Lösungsglühen fein verteilte Karbide und binden somit den Kohlenstoff ab und stabilisieren den Werkstoff. [78,82]

2.3.3 Korrosion in Salzschnmelzen

Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen in Salzschnmelzen ist selten gezielt vorhersehbar, da sehr unterschiedliche Arten des Korrosionsangriffs, bedingt durch die oftmals hohen Temperaturen in Kombination mit der Aggressivität der Salzschnmelzen und eventuell vorliegender mechanischer Spannungen, auftreten können. Beispielsweise können sich dicke, nicht haftende Oxidschichten ausbilden, Reaktionen der Salzschnmelze mit dem jeweiligen Werkstoff auftreten oder auch selektive Angriffe in Form von Lochkorrosion, Spannungsrisskorrosion oder Ausscheidungsbildung stattfinden. Grundsätzlich unterscheidet man jedoch, ob der Werkstoff in der Schmelze löslich ist oder ob der Werkstoff durch die Schmelze oxidiert wird. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen sind Salzschnmelzen komplett ionischer Natur. Die am meisten verwendeten Salzsysteme sind Nitrat- oder Halogenidsalze; zusätzlich gibt es aber auch Systeme aus Karbonat-, Sulfat-, Hydroxid- oder Oxidsalzen. Der Sauerstoffpartialdruck sowie die Konzentration und Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Schmelze oder Atmosphäre sind von entscheidender Bedeutung für den Korrosionsangriff in Salzschnmelzen. [85–87]

Da das Korrosionsverhalten in Salzschnmelzen extrem von den vorliegenden Bedingungen, also Einsatztemperatur, chemische Zusammensetzung der Salzschnmelzen, vom einzusetzenden Material sowie weiterer Einflussfaktoren abhängt, kann an dieser Stelle kein allgemein gültiger Korrosionsmechanismus beschrieben werden. Bedingt durch den flüssigen Zustand der Salzschnmelzen und den hohen Temperaturen zwischen 410 °C - und 560°C ist in dieser Arbeit ein kombiniertes Korrosionsverhalten der Stähle sowohl durch elektrolytische Korrosion, als auch durch Hochtemperaturkorrosion zu erwarten. Welcher Korrosionsmechanismus überwiegt, bzw. stärker ausgeprägt ist, werden die im Folgenden dargestellten Ergebnisse klären. Einen Überblick über möglicherweise auftretende Korrosionsmechanismen in Salzschnmelzen gibt eine Publikation von Walczak [88].

2.3.4 Elektrochemie

Die in dieser Arbeit als Elektrolyt fungierenden Salzschnelzen verfügen über hohe Ionenkonzentrationen und damit über eine hohe elektrische Leitfähigkeit, was für die elektrochemischen Messungen einen Vorteil mit sich bringt. Im Gegensatz dazu, stellen die hohen Messtemperaturen und die sehr korrosiven Salzschnelzen, andere und komplexere Anforderungen an den Versuchsaufbau und die verwendeten Materialien, verglichen mit den Anforderungen für herkömmliche Messungen in wässrigen Systemen. [89]

Daher ist für die Durchführung elektrochemischer Messungen in Salzschnelzen bei hohen Temperaturen eine Anpassung bereits etablierter elektrochemischer Messmethoden und der zu verwendenden Referenzelektroden an diese speziellen Bedingungen notwendig.

2.3.4.a Referenzelektroden für elektrochemische Messungen in Salzschnelzen

Zur Aufnahme elektrochemischer Messungen, bei denen den Werkstoffen ein Potential aufgeprägt werden soll, werden in Korrosionssystemen grundsätzlich drei Elektroden benötigt. Zur Bestimmung des Potentials einer stromdurchflossenen Elektrode (Arbeitselektrode bzw. der zu untersuchende Werkstoff) wird eine zusätzliche dritte Elektrode, die keiner Strombelastung unterliegt (Bezugs-, oder Referenzelektrode), verwendet, da die Gegenelektrode ebenfalls stromdurchflossen ist. [90,91] Um elektrochemische Messungen in Salzschnelzen bei hohen Temperaturen durchführen zu können, ist der Einsatz spezieller Referenzelektrodensysteme, die verlässliche und genaue Werte liefern, nötig. Grundsätzliche Anforderungen an Referenzelektroden, die für elektrochemische Messungen in Salzschnelzen verwendet werden sollen, sind: [89]

- die Stabilität des Potentials der Elektrode über die Zeit, also keine oder nur eine sehr geringe Potentialverschiebung ($< 10 \text{ mV pro Tag}$)
- Stabilität der chemischen Zusammensetzung im gewünschten Temperaturbereich
- Reproduzierbarkeit der Werte über die Nutzungsdauer

Grundsätzlich können für die Untersuchung in Salzschnelzen Referenzelektroden erster und zweiter Art sowie sogenannte Quasi-Referenzelektroden verwendet werden. Vorteile der letzteren sind ihre einfache Anwendbarkeit, da sie direkt in die Salzschnelze eintauchen, dass keine aufwendige Präparation notwendig ist und dass der Messelektrolyt nicht durch Ionen, die aus der Referenzelektrode stammen, verunreinigt werden kann. Beispiele für diesen

Referenzelektrodentyp sind Platin- oder Silber-Drähte. Der Nachteil von Quasi-Referenzelektroden-Systemen besteht darin, dass kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt und damit ebenfalls keine Potentialverschiebung zum Vergleichsnormal, der Standard-Wasserstoffelektrode, deren Standardpotential definitionsgemäß gleich null ist, berechenbar ist. [89,90] Damit ist ein Vergleich zu anderen Systemen bzw. eine eindeutige Quantifizierung von Potentialen nicht möglich, ein Vergleich von Messungen im selben System allerdings schon.

Elektrochemische Messungen in Salzschnmelzen ermöglichen jedoch durch die anspruchsvollen Bedingungen, selten den Einsatz von Referenzelektroden erster oder zweiter Art. Ein Ausweichen auf Pseudo-Referenzelektroden ist notwendig.

2.3.4.b Polarisationskurven

Durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (Polarisationskurven) können gezielt Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen in verschiedenen Medien getroffen werden. Dabei werden über eine äußere Stromquelle, in der Regel ein Potentiostat, dem Werkstoff Potentiale aufgeprägt und jeweils dessen Stromantwort gemessen. Das Potential wird dabei entweder schrittweise in kleinen Stufen (quasi-potentiostatisch) oder kontinuierlich (potentiodynamisch) erhöht. Bei langen Verweilzeiten bei einzelnen Potentialen zeichnet man nahezu stationäre Stromdichte-Potential-Kurven auf, während bei einer zu schnellen Vorschubgeschwindigkeit die Möglichkeit besteht, bestimmte Prozesse aufgrund der zu schnellen Potentialänderung nicht mit aufzuzeichnen. [82]

Für die Auswertung aufgenommener Stromdichte-Potential-Kurven existieren zwei verschiedene Auftragungsvarianten. Diese sind für ein aktivierungskontrolliertes System, d.h. der Durchtritt an Ladungsträgern bestimmt die Geschwindigkeit, in Abbildung 2-14 dargestellt. Ist der Stofftransport zu oder von der Elektrode weg geschwindigkeitsbestimmend, spricht man von einer Diffusionskontrolle. [78,80]

Über die lineare Auftragung (Abbildung 2-14a) können u.a. Aussagen über die Wirkung von Oxidations- oder Reduktionsmitteln getroffen werden. Werden die Absolutwerte der Stromdichte logarithmisch gegenüber dem Potential aufgetragen (Abbildung 2-14b) erhält man einen sogenannten „Tafel-Plot“. Durch Anlegen von Tangenten (gestrichelte Linien), sowohl an den anodischen, als auch den kathodischen Kurvenast, kann grafisch über die Schnittpunkte der Tangenten die Korrosionsstromdichte i_{korr} , in Abhängigkeit vom Korrosionspotential E_{korr} bestimmt werden.

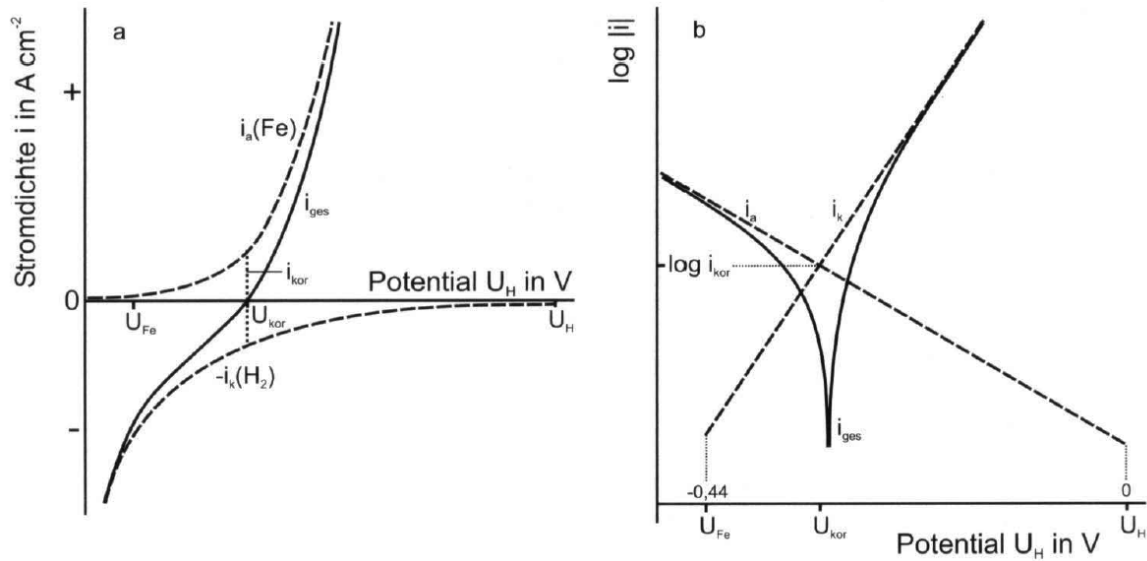


Abbildung 2-14: Vergleichende Darstellung einer (a) linearen und (b) logarithmischen Stromdichte-Potential-Kurve [80]

Alternativ lässt sich die Korrosionsgeschwindigkeit ebenfalls rechnerisch nach der Stern und Geary Gleichung (2-23) bestimmen, wobei b_a und b_k die Steigungen der Tafelgeraden sind und der Quotient aus (di/dU) die Steigung der Stromdichte-Potential-Kurve beim Korrosionspotential darstellt.

$$i_{kor} = \frac{1}{2,3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right)} \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=1} = b \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0} \quad (2-23)$$

Allerdings beschränkt sich die Berechnung auf gleichförmige Korrosionsprozesse, da ansonsten die Konstante b eine zeitliche Änderung ihres Wertes zeigt. Bei lokal auftretenden Korrosionsmechanismen ist die Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit dieser Art demnach ohne Bedeutung. [64,78,80]

Wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten eingehend dargestellt, hängen das Korrosionsverhalten und die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen maßgeblich von der Ausbildung der jeweiligen Deckschichten ab. Bilden sich also schützende Deckschichten, so ist der weitergehende Korrosionsvorgang dadurch gehemmt bzw. unterbunden. Ein wichtiges Beispiel solches Verhaltens sind nichtrostende Stähle. Ab einem Chromgehalt von ca. 11 % bildet sich eine dünne, aber schützende Cr-Oxidschicht auf dem Material, die auch als Passivschicht bezeichnet wird. In Abbildung 2-15 ist die schematische Stromdichte-Potential-Kurve eines solchen Werkstoffs dargestellt. Zu Beginn ist der Werkstoff aktiv, die Stromdichte

steigt an. Ab dem Passivierungspotential U_P sinkt die Stromdichte auf sehr kleine Werte ab und bleibt über einen weiten Potentialbereich konstant. Die Passivschicht hat sich gebildet und das Material zeigt passives Verhalten, ist also gegenüber flächiger Korrosion geschützt. Lokale Korrosionsmechanismen, wie bspw. Lochkorrosion (Abschnitt 2.3.2.b) können jedoch in diesem Bereich auftreten und würden sich durch einen spontanen schnellen Anstieg der Stromdichte im Passivbereich erkennen lassen. Das entsprechende Potential nennt sich Lochkorrosionspotential U_L und ist unter bestimmten Betriebsbedingungen ein entscheidendes Kriterium für die Werkstoffauswahl. In Anwesenheit stark oxidierender Spezies kann sich die Passivschicht auflösen, was in einem Anstieg der Stromdichte resultiert (Transpassivität). [64,82]

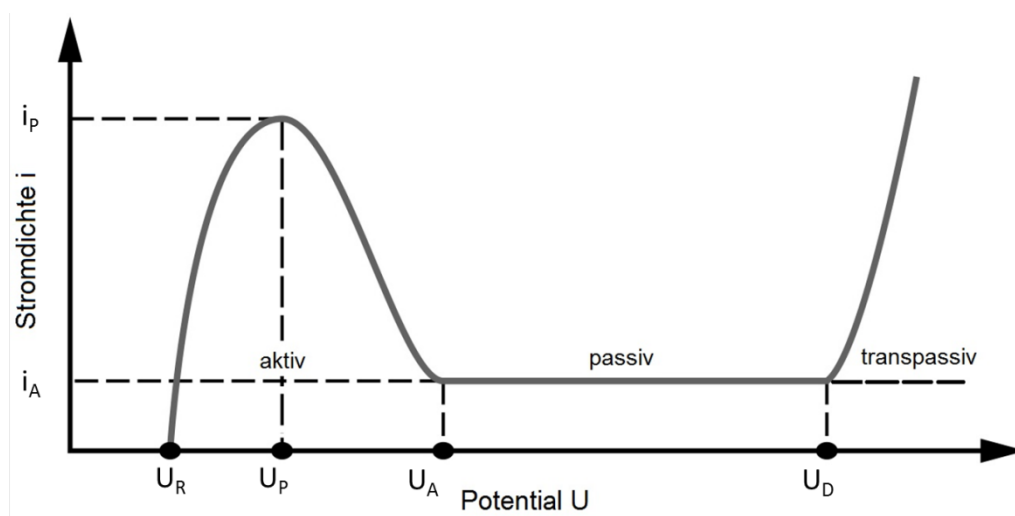


Abbildung 2-15: Schematische Stromdichte-Potential-Kurve eines passiven Werkstoffs [64]

Nicht passivierende Werkstoffe weisen keinen Passivbereich auf. Ihre Stromdichte steigt je nach Stärke der Oxidation bzw. abhängig von der Ausbildung hemmender Schichten kontinuierlich flacher oder steiler an. [64]

2.3.4.c Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie unterscheidet sich von anderen elektrochemischen Prüfmethode vorwiegend dadurch, dass die Werkstoffeigenschaften lediglich an einem festen Potential, z.B. dem Ruhepotential, allerdings in Abhängigkeit der Frequenz eines kleinen Wechselstrom-Signals, untersucht werden. [92] Ein entscheidender Vorteil der Methodik der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist, dass einfach und schnell eine vielfältige Menge an Informationen über das vorliegende System, wie z.B. der in dieser Arbeit untersuchten Beständigkeit, Haftfestigkeit und Strukturen von Oxidschichten in Korrosionssystemen, vorliegt.

Weiterhin bietet diese Messmethode den Vorteil, dass sie „nicht zerstörend ist“, da bedingt durch die kleine Anregungsamplitude das System tendenziell im Gleichgewicht bleibt. Allerdings besteht durch die enorme Komplexität des zum Fitten der Daten verwendeten Ersatzschaltbildes und der hohen Gefahr durch Verwendung fehlerhafter Ersatzschaltbilder Impedanzmessungen falsch zu interpretieren auch ein deutlicher Nachteil. [90] Generell ist also bei dieser Messmethode ein möglichst ausgeprägtes Wissen über das vorliegende System nötig, um solche Fehlinterpretation zu vermeiden.

Die physikalischen Grundlagen dieser Messmethode werden in den folgenden Abschnitten dargestellt [82,90,92–94]:

Gemessen wird die Antwort des Polarisationsstromes, bzw. des Elektrodenpotentials des untersuchten Systems, auf eine äußere Polarisation mit einem sinusförmigen Wechselstrom in Abhängigkeit der Frequenz. Das Anregungssignal kann durch Gleichung (2-24) und der Zusammenhang zur Frequenz mit Gleichung (2-25) beschrieben werden:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2-24)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (2-25)$$

Dabei ist E_0 die Signalamplitude, ω die radiale Frequenz, E_t die Spannung zur Zeit t und f die Frequenz.

Das Anregungssignal wird möglichst klein gewählt, um eine Pseudo-Linearität des Systems zu erzeugen, wobei zu bedenken ist, dass Korrosionsprozesse normalerweise keine Linearität aufweisen. Meist werden sinusförmige Wechselspannungs-Signale im Bereich von 10 mV verwendet. Dadurch ist die Antwort des Stroms auf das sinusförmige Potential ebenfalls sinusförmig, jedoch im Bezug dazu phasenverschoben (Gleichung (2-26)):

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2-26)$$

I_t ist der Strom zur Zeit t , I_0 die Signalamplitude und ϕ die Phasenverschiebung.

EIS-Messungen können in einem weiten Frequenzbereich durchgeführt werden, sehr geringe und sehr hohe Frequenzen verursachen jedoch häufig Probleme. Bei hohen Frequenzen ist der Einsatz von Pseudo-Referenzelektroden, wie z.B. Platin, zu empfehlen, um die

Phasenverschiebung verursacht durch die Referenzelektrode zu eliminieren. Bei sehr kleinen Frequenzen muss ein Kompromiss zwischen einer hohen Messungsgenauigkeit und einer zeitintensiven Messung gefunden werden.

Das Ohm'sche Gesetz definiert den Widerstand R nach Gleichung (2-27) als Verhältnis zwischen der Spannung E und dem Strom I :

$$R = \frac{E}{I} \quad (2-27)$$

Allerdings ist die Anwendbarkeit dieser Gleichung nur auf ideale Widerstände beschränkt. Liegt kein ideales Verhalten vor, wird die Impedanz verwendet, um den Widerstand eines Systems gegen den Stromfluss zu beschreiben und kann dann nach Gleichung (2-28) berechnet werden:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2-28)$$

Mit Hilfe der Euler'schen Beziehung (Gleichung (2-29)) ist es möglich, die Impedanz als komplexe Funktion darzustellen,

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (2-29)$$

wobei das Potential nach Gleichung (2-30) beschrieben werden kann

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2-30)$$

und der Strom nach Gleichung (2-31).

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (2-31)$$

Somit ist die Impedanz dann nach Gleichung (2-32) als komplexe Zahl darstellbar:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (2-32)$$

Die mittels EIS gemessenen Werte können in zwei verschiedenen Auftragungen grafisch ausgewertet werden: Nyquist- und Bode-Plot. Im Nyquist-Plot (Abbildung 2-16a) wird der imaginäre Impedanzanteil Z'' gegenüber dem realen Impedanzanteil Z' aufgetragen. Der reale Anteil entspricht dabei (2-33) und der imaginäre Anteil Gleichung (2-34).

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2-33)$$

$$Z''(\omega) = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2-34)$$

Diese Auftragung enthält jedoch keinerlei Frequenzinformation. Im Bode-Plot (Abbildung 2-16b) ist dagegen auf der X-Achse die Frequenz logarithmisch aufgetragen und auf den Y-Achsen der Phasenwinkel sowie die logarithmierte Gesamtimpedanz des Systems. [91,94]

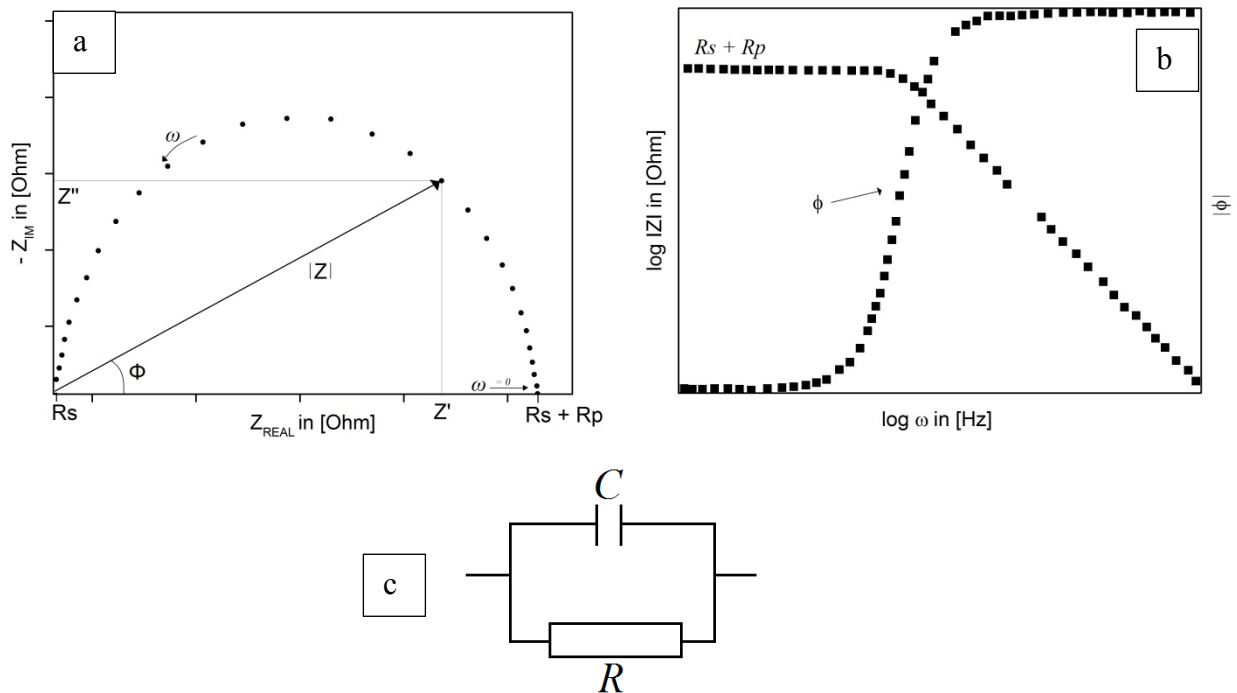


Abbildung 2-16: Nyquist- (a) und Bode-Plot (b) einer vereinfachten Randles Zelle (c) [94]

Bereits anhand der Ausbildung der Halbkreise können Aussagen über das vorliegende System getroffen werden. Ist im Nyquist-Plot ein perfekter Halbkreis zu sehen, entspricht die Impedanz einem einzigen Prozess, der über eine Aktivierungsenergie kontrolliert wird. Ein flacherer Halbkreis deutet darauf hin, dass ein aufwändigeres Ersatzschaltbild notwendig ist, während mehrere Halbkreise hintereinander bedeuten, dass mehrere Zeitkonstanten den Prozess beschreiben, bzw. mehrere Schichten vorliegen. Der erste Schnittpunkt des Halbkreises mit der X-Achse gibt den Elektrolytwiderstand R_s an. Der zweite Schnittpunkt ist die Summe aus Elektrolytwiderstand und Polarisationswiderstand. Bei mehreren Halbkreisen wird der Polarisationswiderstand am letzten Schnittpunkt des Halbkreises mit der X-Achse abgelesen. Es gilt dann also z.B. bei zwei Halbkreisen $R_p = R_s + R_1 + R_2$. Die Werte im rechten Bereich des

Nyquist-Plots entsprechen niedrigen Frequenzbereichen, während die Kurve im linken Bereich dem hochfrequenten Bereich zuzuordnen ist. [94]

Im Bode-Plot kann der Übergang zwischen niederfrequentem und hochfrequentem Bereich Informationen über das Verhalten der Impedanzantwort und somit dem vorliegenden System liefern. Äquivalent zum Nyquist-Plot sind ebenfalls die Werte des Polarisationswiderstandes ablesbar. Der Verlauf des Phasenwinkels ist sehr abhängig von den Systemparametern und kann daher sehr hilfreich bei der Interpretation der Ergebnisse sein. Liegt der Peak des Phasenwinkels bspw. bei 45° , lässt sich ein diffusionskontrollierter Stofftransport ableiten. Liegen mehr als ein Peak für den Phasenwinkel vor, ist das ein Hinweis auf mehrere Zeitkonstanten im System. [94]

Der entscheidende Vorteil der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist jedoch, dass durch die Verwendung von elektrischen Ersatzschaltbildern, wie z.B. die in Abbildung 2-16c dargestellte Randles-Zelle, quantitativ Kennwerte berechnet bzw. „gefittet“ werden können. Die im Ersatzschaltbild verwendeten Elemente sind gewöhnliche elektrische Bauteile, wie z.B. Widerstände, Kondensatoren oder induktive Spulen. Die gebräuchlichen Elemente eines Ersatzschaltbildes sind zusammen mit ihren jeweiligen Formeln für die Impedanz bzw. Strom-Spannungs-Beziehung in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Elektrische Elemente für Ersatzschaltbilder [94]

Komponente	Kurz- bezeichnung	Strom vs. Spannung	Impedanz
Widerstand	$R [\Omega]$	$U = I \cdot R$	R
Kondensator	$C [F]$	$I = C \cdot dV/dt$	$1/j\omega C$
Induktion	$L [H]$	$V = L \cdot di/dt$	$j\omega L$
Infinite Diffusion	$Z_W [\Omega]$		$R_W / \sqrt{j\omega}$
Finite Diffusion	$Z_O [\Omega]$		$R_D \tanh \left(\sqrt{(j\omega L_D^2)/D} / \sqrt{j\omega L} \right)$
			$R_D \coth \left(\sqrt{(j\omega L_D^2)/D} / \sqrt{j\omega L} \right)$
CPE	$Q [\Omega^{-1} s^\alpha]$		$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$

Widerstände zeigen eine von der Frequenz unabhängige Impedanz und haben lediglich einen realen Impedanzanteil. In einem Korrosionssystem werden die Eigenschaften des Elektrolyten über den Elektrolytwiderstand R_S definiert. Ebenfalls über einen Widerstand wird das Maß für

die Korrosionsbeständigkeit, der Polarisationswiderstand R_p , festgelegt. Eine weitere gebräuchliche Komponente ist der Widerstand des Ladungstransfers R_{CT} , der ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden Redoxreaktionen ist.

Weisen Korrosionsprozesse einen Diffusionsanteil auf wird die sog. Warburg-Impedanz Z_W verwendet. Hat die Diffusionsschicht jedoch eine begrenzte Dicke, wird die finite Impedanz Z_O angewendet.

Die elektrochemische Doppelschicht, andere gebildete Schichten, wie z.B. Oxide oder Beschichtungen werden im Ersatzschaltbild durch einen Kondensator C (bei der elektrochem. Doppelschicht C_{dl}) dargestellt. Kondensatoren weisen nur einen imaginären Impedanzanteil auf. Ihre Impedanz sinkt mit zunehmender Frequenz. Zusätzlich zeigt der Strom, der durch den Kondensator fließt, eine Phasenverschiebung um 90° in Relation zur Spannung. [93,94] Zudem weisen Elemente, des Korrosionssystems, die sich durch Kondensatoren fitten lassen, aufgrund von Heterogenität, wie z .B. Poren oder Rauigkeit, kein ideales Verhalten auf. Um bessere Fitting-Ergebnisse zu erzielen, werden sie daher durch CPE's (Constant Phase Element) ersetzt. Die Impedanz der Kondensatoren besteht dann aus der Kapazität und einer empirischen Konstante, z.B. n oder m , die allerdings keine reelle physikalische Basis hat. Der Wert einer empirischen Konstante liegt bei Korrosionssystemen meistens zwischen 0,5 und 1. Bei einem sich ideal verhaltenden Kondensator wäre dieser Wert 1. [37,95] Nach dem Fitten sollten die Werte der CPE's jedoch mittels Gleichung (2-35) in Kapazitäten umgerechnet werden, um die Werte besser mit Standardwerten vergleichen zu können und Aussagen über die Schichten treffen zu können. Die Gleichung (2-35) nach [95,96] ist nur bei einer Parallelität zwischen CPE und dem zugehörigen Widerstand anzuwenden.

$$C = A(\omega_{max}'')^{n-1} \quad (2-35)$$

Dabei entspricht A dem Wert des Fits des CPE's, ω_{max}'' der Frequenz des Maximums aus der Z'' vs. ω Abhängigkeit und n der empirischen Konstante.

Bei einem System, in dem mehrere Zeitkonstanten vorliegen ist es notwendig Elemente in Reihe bzw. parallel zu schalten. Für die Impedanz gilt dabei nach Gleichung (2-36) bei in Reihe geschalteten Elementen:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (2-36)$$

Bei parallelen Impedanzen gilt nach Gleichung (2-37):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad (2-37)$$

Durch den Einsatz moderner Technik bei der EIS-Messung ist es möglich, die quantitative Auswertung der Daten halbautomatisch durch eine Software durchführen zu lassen. Ein guter Überblick über die Methodik des Fittens und verschiedene relevante Beispiele sind in einer anwendungsbasierten „Application Note“ von Gamry [97] dargestellt. Grundsätzlich ist beim Fitten immer zu beachten, dass mit dieser Methode versucht wird, komplexe Phänomene, die chemische, physikalische, elektrische und mechanische Eigenschaften vereinen, unter elektrischer Sichtweise darzustellen. [94] Um das Ersatzschaltbild entsprechend an das vorliegende System adaptieren zu können, ist es notwendig, vorab durch zusätzliche mikroskopische Untersuchungen möglichst viele Informationen zu sammeln. Allerdings ist auch zu bedenken, dass oftmals mehrere Ersatzschaltbilder zum gleichen Kurvenverlauf führen können. [98]

3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Salzschnitzeln

Die verwendeten Salzmischungen bestanden aus 60 % NaNO_3 und 40 % KNO_3 , auch Solarsalz genannt.

Drei verschiedene Mischungen kamen zum Einsatz:

1. $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (60:40) - 99,5 % Reinheit
(Merck Kalium- und Natriumnitrat zur Analyse EMSURE® ISO, Reag. Ph Eur)
2. $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (60:40) – kommerziell erhältlich
(Chemische Analyse entsprechend des Sicherheitsdatenblatts in Tabelle 3-1)

Tabelle 3-1: Chemische Analyse des kommerziellen Salzes

	KNO_3 [%]	NaNO_3 [%]
KNO_3	> 99	-
NaNO_3	< 0,8	98,1
Chloride	< 0,01	0,41
Sulfate	< 0,002	0,14
Magnesium	< 0,0005	-
Nitrate	< 0,1	-
Eisen	-	0,003
Nitrit	-	0,014

3. $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (60:40) – mit Cl^- - Gehalten von 0,5 / 3 und 10 Gew.-% verunreinigt

Alle Salzmischungen wurden vor Versuchsbeginn im Trockenschrank bei 100 °C für 2 Stunden getrocknet, um Feuchtigkeit aus dem Salz zu entfernen. Anschließend wurden die Salze im Verhältnis 60:40 (NaNO_3 : KNO_3) gemischt, etwaige Chloridgehalte zugegeben und in einem Mörser von Hand homogenisiert. Bis zum Versuchsbeginn wurde die fertige Salzmischung wasserfrei in einem Exsikkator gelagert.

3.2 *Untersuchte Werkstoffe*

Der Fokus bei den zu untersuchenden Werkstoffen wurde bewusst auf nichtrostende Stähle gelegt, um die Anwendungsmöglichkeit kostengünstigerer Alternativen zu den teuren Nickelbasis Legierungen für dieses Einsatzgebiet zu überprüfen. Als Ausgangsmaterial dienten große Stahlplatten, aus denen Material für die Proben entnommen wurde.

1.4301 - X5CrNi18-10 ist die günstigste und gängigste Variante eines austenitischen CrNi-Stahls. Wird häufig als V2A bezeichnet. Dieser Stahl wurde ausgewählt, da bereits Angaben zu Abtragsraten, Korrosionsprodukten und Beschaffenheit der Deckschicht in der Literatur zu finden sind. Er stellt deshalb eine gute Referenz dar und gibt einen Hinweis auf die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

1.4307 - X2CrNi18-9: Dieser nichtrostende CrNi-Stahl wird als kostengünstige Alternative zu 1.4301 untersucht. Die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion sollte aufgrund seines niedrigeren Kohlenstoffgehaltes geringer ausfallen

1.4404 - X2CrNiMo17-12-2 hat aufgrund von ca. 2 % Mo in der Legierung eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion (verglichen mit der Mo-freien Variante 1.4301). Wird häufig als V4A bezeichnet. Auch zu diesem Stahl findet man bereits Messungen in der Literatur.

1.4571 - X6CrNiMoTi17-12-2: Nichtrostender Stahl mit einem Chromgehalt von 16,5 - 18,5 % und bis zu 0,7 % Titan. Nichtrostende Stähle, die Titan enthalten, nennt man auch stabilisierte Stähle. Sie weisen eine deutlich reduzierte Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion als nicht stabilisierte nichtrostende Stähle auf, da sich Titankarbide anstelle von Chromkarbiden bilden.

1.4541 - X6CrNiTi18-10: Hierbei handelt es sich um einen weiteren nichtrostenden CrNi-Stahl, der eine etwas kostengünstigere Alternative zu 1.4571 darstellt. 1.4541 ist mit Titan stabilisiert, enthält aber im Gegensatz zu 1.4571 kein Molybdän.

1.4903 / T91 - X10CrMoVNb9-1: Legierter ferritischer hochwarmfester Stahl mit einem Chromgehalt von 8-9,5 %. Seine maximale Einsatztemperatur im Dauerbetrieb liegt bei 650°C. Diese Legierung stellt die kostengünstigste Variante aller untersuchten Werkstoffe dar.

3.2.1 Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe

Die elementare Zusammensetzung der Werkstoffe wurde mit einem optischen Emissionsspektrometer (OES) der Firma „Spectro Analytical Instruments“ gemessen. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 3-2 angegeben.

Tabelle 3-2: Elementare Zusammensetzung der Werkstoffe in Massen-%

	1.4301	1.4307	1.4404	1.4541	1.4571	1.4903 / T91
Al	<0,001	<0,001	0,001	0,024	0,005	0,004
As	0,005	0,001	0,007	0,005	0,005	0,008
B	-	<0,0003	-	0,003	0,002	0,001
C	0,069	0,023	0,025	0,040	0,035	0,122
Cr	18,26	18,01	16,86	17,04	16,66	8,88
Co	0,165	0,219	0,179	0,132	0,191	0,016
Cu	0,395	0,030	0,331	0,114	0,269	0,068
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Mn	1,15	0,88	1,24	1,34	0,85	0,41
Mo	0,194	0,028	2,045	0,073	2,075	0,906
N	-	0,055	-	0,021	0,022	0,048
Nb	0,016	0,007	0,020	0,008	0,023	0,085
Ni	8,08	8,01	10,06	8,90	10,28	0,22
P	0,039	0,031	0,034	0,028	0,029	0,021
Pb	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
S	0,006	0,002	0,005	0,003	0,002	<0,0004
Si	0,35	0,51	0,36	0,56	0,57	0,23
Sn	0,014	0,004	0,011	0,008	0,010	0,005
Ta	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,002
Ti	0,004	0,004	0,012	0,392	0,324	0,003
V	0,062	0,076	0,089	0,067	0,083	0,219
W	0,030	0,012	0,086	0,018	0,033	0,012

3.2.2 Ausgangszustand der Werkstoffe

Von allen untersuchten Werkstoffen wurde zu Beginn der Ausgangszustand mithilfe von Schliffen und Lichtmikroskopie hinsichtlich der Gefügestruktur und des Wärmebehandlungszustands charakterisiert. Die zugehörigen lichtmikroskopischen Aufnahmen

der fünf nichtrostenden Stähle und des hochwarmfesten Stahls sind in Abbildung 3-1a-f dargestellt.

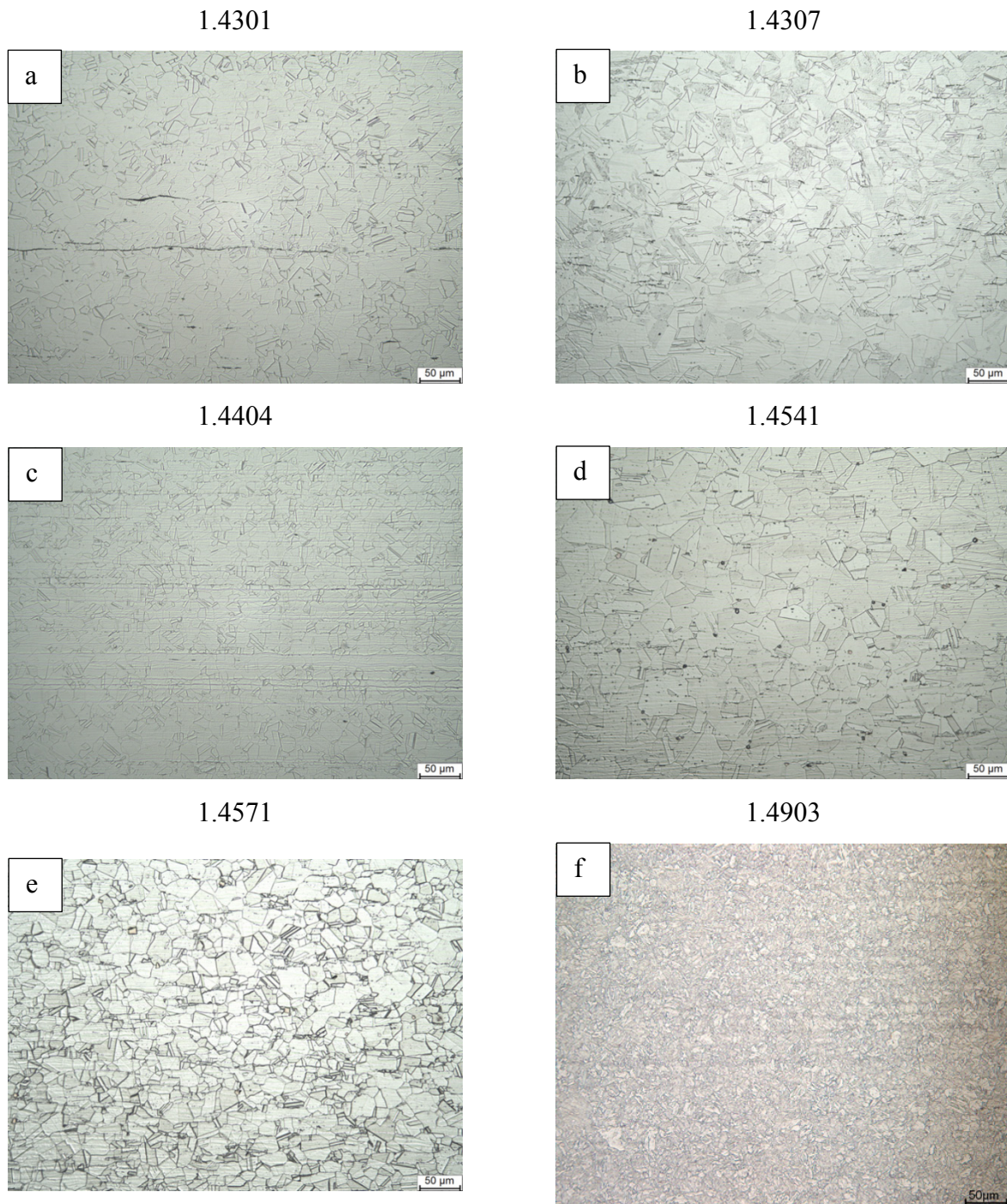


Abbildung 3-1: Ausgangszustand der Werkstoffe

Alle nichtrostenden Cr,Ni-Stähle zeigen ein lösungsgeglühtes austenitisches Gefüge. Im Gefüge der beiden stabilisierten Stähle 1.4541 und 1.4571 sind Titankarbide erkennbar. Der hochwarmfeste Stahl 1.4903 / T91 weist ein ferritisch-bainitisches Gefüge auf.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Proben für isotherme Auslagerungsversuche

3.3.1.a *Bestimmung der Abtragsraten*

Als Proben für die Oxidationsversuche dienten Plättchen der Abmessungen 15 mm x 15 mm x 2 - 6 mm. Die Oberflächen und Kanten dieser Plättchen wurden mit SiC- Schleifpapier einer Körnung von P600 geschliffen, um für alle Proben eine einheitliche Ausgangsoberfläche zu gewährleisten. Abschließend wurden die Proben mit Ethanol gereinigt und unter Heißluft getrocknet.

3.3.1.b *Elektronenmikroskopische und röntgenografische Analyse*

Alle elektronenmikroskopischen und röntgenografischen Analysen wurden an Proben, die wie in Abschnitt 3.3.1.a präpariert und im Anschluss bei 560°C in Solarsalz für unterschiedliche Zeiten ausgelagert wurden, durchgeführt. Die REM-Untersuchungen wurden teilweise direkt an den ausgelagerten Proben mit und auch nach Entfernen der Oxidschicht vorgenommen. Die röntgenografischen Analysen sowie die Untersuchungen mittels FIB wurden ausschließlich an Proben mit Oxidschicht angewendet, um die oberflächennahe Phasenzusammensetzung bzw. die Charakteristika der Oxidschichten zu ermitteln.

TEM-Proben wurden im FIB so präzise wie möglich im Übergangsbereich Oxidschicht/Grundwerkstoff heraus geschnitten, um die Auswirkungen der Salzschnmelze auf den Grundwerkstoff zu bestimmen. Anschließend wurden diese Proben nach dem Einbau in spezielle Probenhalter bis zur Durchstrahlbarkeit mittels des Ionenstrahls im FIB weiter gedünnt.

3.3.1.c *Goldmarker zur Untersuchung des Oxidschichtwachstums*

Nach der Probenpräparation, wie in Abschnitt 3.3.1.a beschrieben, also dem Schleifen bis zu einer Körnung von P600 und der abschließenden Reinigung, wurde auf die Probenoberfläche eine dünne Goldschicht aufgesputtert und die Proben anschließend ausgelagert. Anhand der Position der Goldschicht nach der Auslagerung kann eine Aussage über das Wachstumsverhalten der Oxidschichten getroffen werden.

3.3.2 Proben für zyklische Auslagerungsversuche

Der Einfluss zyklischer Temperaturverläufe während der Auslagerung wurde mittels zwei verschiedener Proben typen untersucht:

- Proben mit geschliffener Oberfläche (wie in 3.3.1.a beschrieben).
- Proben, die aufgrund einer isothermen Voroxidation in Solarsalz für 1008 h bei 560°C bereits eine Oxidschicht an der Oberfläche aufwiesen. Anhand dieser Proben sollte untersucht werden, ob die im Vergleich zum Grundwerkstoff sprödere Oxidschicht anders auf die zyklische Temperaturbelastung reagiert und ggf. lokal oder flächig abplatzt.

3.3.3 Proben für die elektrochemische Charakterisierung

Als Proben für die elektrochemischen Untersuchungen wurden, wie bereits in Abschnitt 3.3.1.a beschrieben, Metallplättchen mit den Maßen 15 x 15 x 2 – 6 mm mit SiC Schleifpapier bis zur Körnung P600 geschliffen und anschließend gereinigt. Zur Kontaktierung wird ein elektrochemisch edlerer Stahldraht mittels Punktschweißen angebracht.

Zur elektrochemischen Untersuchung von voroxidierten Proben wurde auf der Oberfläche der bereits mit Oxidschicht behafteten Probenplättchen mit SiC Schleifpapier 600 in einem Bereich von ca. 2 x 2 mm die Oxidschicht entfernt und dort der Draht zur Kontaktierung angeschweißt.

4 Oxidationsversuche und mikroskopische Analyse

4.1 Versuchsaufbau und –durchführung

Zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Stählen bei 560°C in Solarsalz wurden Auslagerungsversuche in Rohröfen mit horizontal gelagerten Quarzglasrohren durchgeführt. In Abbildung 4-1a sind in Position 2 und 3 zwei dieser Ofentypen unterschiedlicher Länge dargestellt.

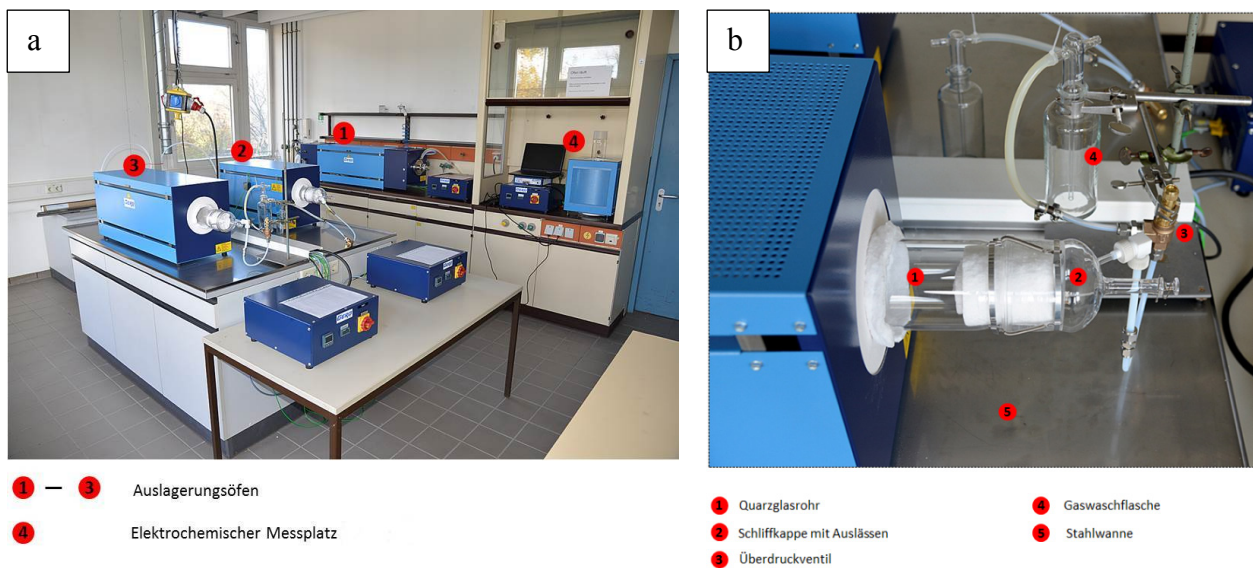


Abbildung 4-1: (a) Salzsammel-Labor und (b) Detail Auslagerungs-Ofen mit Gaswaschflasche

Um sicheren Umgang mit den brandfördernden Nitratschmelzen, die sich während der Versuchsdurchführung zersetzen und nitrose Gase erzeugen, zu gewährleisten, ist am Gasausslass jedes Ofens eine Gaswaschflasche installiert. Diese ist mit Natronlauge, deren pH-Wert auf 12 eingestellt wurde, und der Indikatorlösung Phenolphthalein gefüllt (Abbildung 4-1b). Ein Überdruckventil am Auslass des Rohröfens sorgt für einen konstanten Innendruck im Rohr, öffnet aber sobald ein Überdruck von 0,2 bar im Rohrinernen erreicht ist und lässt die Zersetzungsprodukte in die Gaswaschflasche entweichen. Das darüber abgeleitete NO_x wird in der Natronlauge gelöst und bildet u.a. salpetrige Säure, was zu einem Absinken des pH-Werts der Waschlösung führt. Im pH-Bereich von ca. 8 bis 13 ist die Mischung in der Gaswaschflasche rosa gefärbt, sobald der pH-Wert unter 8 sinkt, wird die Lösung farblos. Diese Sicherheitsvorrichtung ermöglicht es sehr einfach zu verhindern, dass gesundheitsschädliche Gase in die Laborluft entweichen, da sehr gut ersichtlich ist, wann die Waschlösung gewechselt werden muss.

Nach der Probenpräparation wurden die Stahlplättchen einzeln in kleine keramische Tiegel aus Alsint gelegt (Abbildung 4-2a), die Tiegel mit der Solarsalzmischung befüllt (Abbildung 4-2b), mittels keramischer Deckel verschlossen (Abbildung 4-2c) und mehrere dieser kleinen zylindrischen Tiegel in einem größeren Glühkasten aus Al_2O_3 zusammengefasst. Anschließend wurde der Glühkasten samt Tiegeln in das Quarzglasrohr geschoben und in der Mitte des Ofens positioniert (Abbildung 4-2d und Abbildung 4-2e).

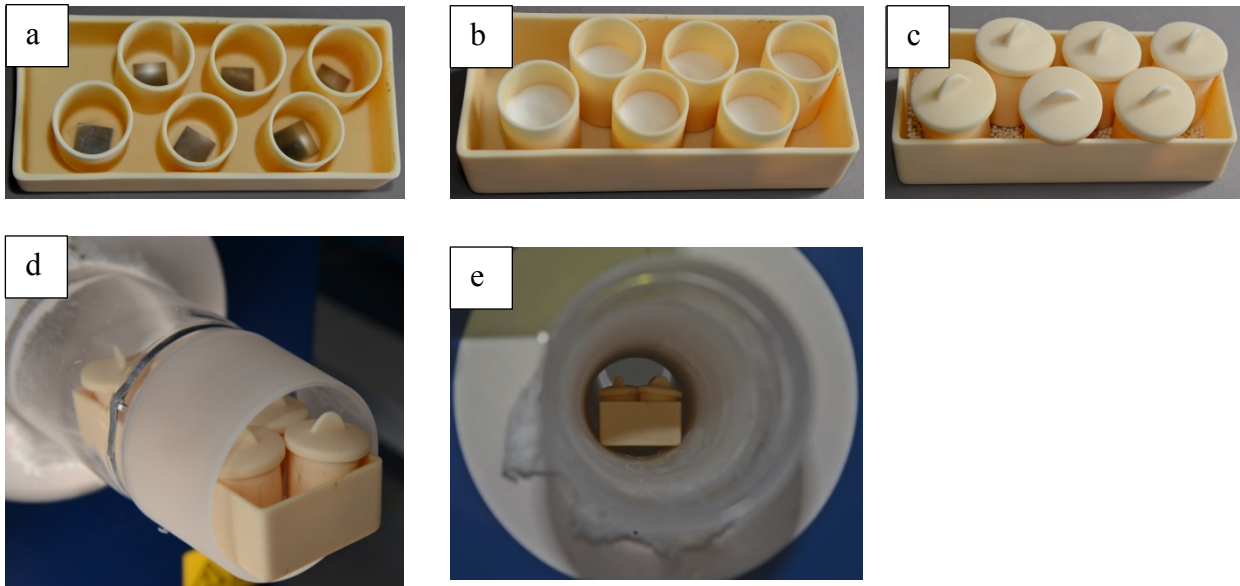


Abbildung 4-2: Vorbereitung und Start eines Oxidationsversuches

4.1.1 Isotherme Oxidationsversuche

Zur Bestimmung der Abtragsraten wurden die metallischen Proben für Auslagerungszeiten zwischen 24 und 3000 h in Solarsalz bei einer Temperatur von 560°C oxidiert. Die Versuche wurden an Luft durchgeführt und die Aufheizrate betrug 5 K/min .

4.1.2 Zyklische Oxidationsversuche

Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Oxidschicht und Grundwerkstoff, könnte thermisches Zyklieren, wie es in solarthermischen Kraftwerken vorkommt, zu höheren Abtragsraten aufgrund von Abplatzen der gebildeten Schichten führen. Zur Untersuchung des Haftvermögens der Oxidschichten, wurden alle Proben in 99,5 % reinem

Solarsalz mit 140 Zyklen belastet, wobei das Temperaturprogramm eines Zyklus wie folgt aussah:

- Heizrampe 5 K/min (42 Min.)
- Isotherm bei 560 °C (120 min)
- Kühlrampe 5 K/min (42 Min.)
- Isotherm 350°C (180 min)

4.1.3 Proben ohne Salz

Zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Stähle in heißen Gasen, wurden Proben, wie in Abschnitt 3.3.1.a präpariert, für 1008 h bei 560°C in Luft ausgelagert. Die Motivation für die Auslagerung an Luft bei 560°C und die anschließende Charakterisierung liegt darin, grundlegende Informationen über den Bildungsmechanismus der Oxidschicht ohne den Einfluss der Salzschnmelze zu erhalten.

4.2 *Versuchsauswertung und Dokumentation*

4.2.1 Gravimetrische Auswertung

In der Norm DIN 50905-1 [99] sind die wichtigsten Grundsätze für die Durchführung von Korrosionsuntersuchungen ohne Berücksichtigung zusätzlicher mechanischer Belastungen festgelegt. Die Korrosion der Metalle kann zu sehr verschiedenen Korrosionserscheinungen (Korrosionsformen) führen. Nach [99] wird der flächenbezogene Massenverlust m_a bei Oxidationsversuchen mittels Gleichung (4-1) nur unter der Voraussetzung, dass keinerlei Massenverlust in Form von innerer Korrosion oder Abplatzen der Oxidschicht auftritt, ermittelt.

$$m_a = \frac{-\Delta m}{A} = \frac{+\Delta m}{A} \cdot \frac{n \cdot A_{r,Me}}{m \cdot A_{r,X}} \quad (4-1)$$

Dabei stellt $-\Delta m$ den Masseverlust dar, $+\Delta m$ die Massezunahme, A die Oberfläche der Probe, $n \cdot A_{r,Me}$ die n -relative Atommasse des Metalls Me in der Oxidschicht Me_nX_m und $m \cdot A_{r,X}$ die m -relative Atommasse des Nichtmetalls X in der Oxidschicht Me_nX_m .

Bei Oxidationsversuchen wird jedoch auch häufig die Massenzunahme bzw. der zeitliche Verlauf der Massenzunahme ermittelt.

In der Norm DIN 50905-2 [100] werden ausschließlich die Korrosionsgrößen behandelt, die zum Berechnen der Korrosionsgeschwindigkeit / Abtragsrate bei nahezu gleichmäßigem Flächenabtrag geeignet sind. Die Korrosionsgrößen werden im Regelfall aus Massenänderungen errechnet. In Tabelle 4-1 sind die erforderlichen Messgrößen angegeben:

Tabelle 4-1: Messgrößen zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit / Abtragsrate

Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit
Korrosionsbelastete Oberfläche	A	m^2
Masseänderung	Δm	g
Dichte	ρ	g / cm^3
Belastungsdauer	T	h

Um eine Vergleichbarkeit zu anderen Korrosionssystemen bzw. eine bessere Vergleichbarkeit mit Ergebnissen aus wissenschaftlichen Publikationen zu erreichen, wird im Folgenden die Abtragsgeschwindigkeit nach der DIN DIN 50905-2 [100] berechnet. Dazu wurden die Proben jeweils vor und nach dem Versuch und zusätzlich nach dem Entfernen der Oxidschicht mittels Beizen gewogen. Bei Chromgehalten < 12 % wurden die Oberflächen mit Acitol S abgebeizt, während bei Chromgehalten > 12 % Acitol EP als Beizmittel zur Entfernung der Oxidschichten verwendet wurde. Im Anschluss wurde aus den ermittelten Gewichten die Masseänderung Δm ermittelt und die flächenbezogene Masseverlustrate nach Gleichung (4-2) berechnet.

$$v = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (4-2)$$

Δm = Masseänderung [g]

A = korrosionsbelastete Fläche [m^2]

T = Belastungsdauer [h]

Teilt man die flächenbezogene Masseverlustrate durch die Dichte des getesteten Materials, erhält man nach Gleichung (4-3) die Abtragsgeschwindigkeit / Abtragsrate w in mm pro Jahr.

$$w = 8,76 \cdot \frac{v}{\rho} \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] \quad (4-3)$$

w = Abtragsgeschwindigkeit [mm / a]

v = flächenbezogene Massenverlustrate [g / m^2 h]

ρ = Dichte [g / cm^3]

4.2.2 Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchung

4.2.2.a *Lichtmikroskopie*

Mittels Lichtmikroskopie wurden sowohl die abgebeizten Probenoberflächen, als auch die aufgewachsenen Oxidschichten hinsichtlich des aufgetretenen Korrosionsangriffs beurteilt. Zusätzlich wurden von manchen Proben metallografische Schliffe angefertigt, um die Oxidschichtdicke und -beschaffenheit beurteilen zu können.

4.2.2.b *REM- und EDX – Analyse*

Anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen an einem Gerät des Typs Zeiss ESEM EVO LS 15 mit LaB₆ Kathode und EDAX Genesis Detektor wurden sowohl Aufnahmen der aufgewachsenen Oxidschichten als auch der Korrosionsangriff auf der blanken Stahloberfläche dokumentiert sowie EDX-Analysen durchgeführt.

4.2.2.c *REM mit Focused Ion Beam (FIB)*

An einem Gerät des Typs Crossbeam Workstation von Zeiss Auriga mit EDAX-Detektorkönnen mittels eines fokussierten Ionenstrahls unter Vakuum Schnitte an Werkstoffoberflächen durchgeführt werden. Anhand dieser Schnitte ist eine direkte Betrachtung des Schichtaufbaus und dessen Analyse und Charakterisierung möglich. Zur Vorbereitung wurden die mit Oxidschicht behafteten Proben mit Silberleitlack auf Probenhalter aufgeklebt und anschließend unter Vakuum mit Kohle bedampft, um ein „Abdriften“ des Probenkörpers während des Schnittes weitestgehend zu vermeiden. Nach Auswahl der Stelle, an der der Schnitt mit dem Ionenstrahl durchgeführt werden sollte, wurde die Oberfläche mit Platin besputtert. Hierbei war zu beachten, dass eine Vorheizzeit von ca. einer Stunde einzuhalten war. Der Emissionsstrom des Ionenstrahls während der Schnittführung betrug 2 µA bei einer Spannung von 30 kV. Der auf der Probe treffende Ionenstrahl hatte jedoch nur einen Strom von 10 nA. Die Schnittlänge betrug pro Probe ca. 20 µm bei einer Schnitttiefe von 15 µm. Nach dem ersten Schnitt musste dieser noch schrittweise poliert, also durch Änderung des Strahlstroms verfeinert werden. Dafür wurden bei gleichbleibender Spannung von 30 kV Strahlströme von 2 nA, 200 pA und 50 pA eingesetzt.

Abschließend wurden im REM Modus Bilder des Oxidschichtaufbaus bei geringen und hohen Vergrößerungen aufgenommen und EDX Untersuchungen in Form von flächigen oder punktförmigen Analysen durchgeführt.

4.2.2.d Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Werkstoffanalysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden an einem Gerät von JEOL des Typs JEM 2010F mit 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Zusätzlich besitzt dieses Gerät die Möglichkeit mittels EDAX EDS direkt Analysen, wie z.B. Line-Scans, Punktanalysen und Elemente-Mappings, der Proben hinsichtlich der elementaren Bestandteile durchzuführen und somit Rückschlüsse auf Gefügeveränderungen, wie z.B. Ausscheidungsbildung, ziehen zu können.

4.2.3 Röntgenbeugung (XRD)

In diesem Forschungsprojekt wurden die Materialproben mit einem Röntgendiffraktometer des Typs Bruker AXS D8 mit Cu-K α – Strahlung und Sol-X Halbleiterdetektor zur Phasenanalyse untersucht. Die aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe der ICDD–Datenbank ausgewertet und den entsprechenden Phasen zugeordnet. Um Informationen über die Oxidschichtzusammensetzung der zuvor in Salzschnmelze ausgelagerten Werkstoffe zu erhalten, also oberflächennahe Phasen zu identifizieren, wurden die rotierenden Proben mit streifendem Einfall stufenweise zwischen 5° und 125° Einfallswinkel und eine Fläche von 1,2 cm² untersucht. Diese Methode wird GID („grazing incidence diffraction“) genannt. Diese Anordnung ist notwendig um dünne Schichten auf kristallinen Substraten zu untersuchen, da man bei der Verwendung von steilen Einstrahlwinkeln überwiegend unerwünschte Beugungsinformationen des Substrats erhalten würde.

4.2.4 Salzanalysen

Die in den Oxidationsversuchen verwendeten Salze, wurden nach den jeweiligen Versuchen hinsichtlich ihrer Stabilität und Zusammensetzung, also z.B. die Nitrat/Nitrit Konzentration in der Salzschnmelze sowie die Anionenlöslichkeit der Komponenten aus den Werkstoffen, untersucht. Die Zusammensetzung des Salzes, also die qualitative und quantitative Bestimmung der Anionen Nitrat, Nitrit, Chlorid und Chromat wurde über Anionen-Chromatographie bestimmt. Diese Untersuchungen wurden am DLR durchgeführt.

4.3 Ergebnisse Oxidationsversuche

4.3.1 Gravimetrische Auswertung

4.3.1.a Abhängigkeit von der Reinheit der Salzschnmelze

Die Abtragsraten der Stähle sind in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer in Abbildung 4-3 für alle untersuchten Werkstoffe dargestellt. Die Werte wurden mittels der in Abschnitt 4.2.1 dargestellten Gleichungen berechnet. Pro Probentyp wurden die Ergebnisse aus mindestens drei und maximal sechs Einzelversuchen gemittelt. Die Proben wurden für Zeiten zwischen 168 und 3000 h in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit bei 560°C ausgelagert.

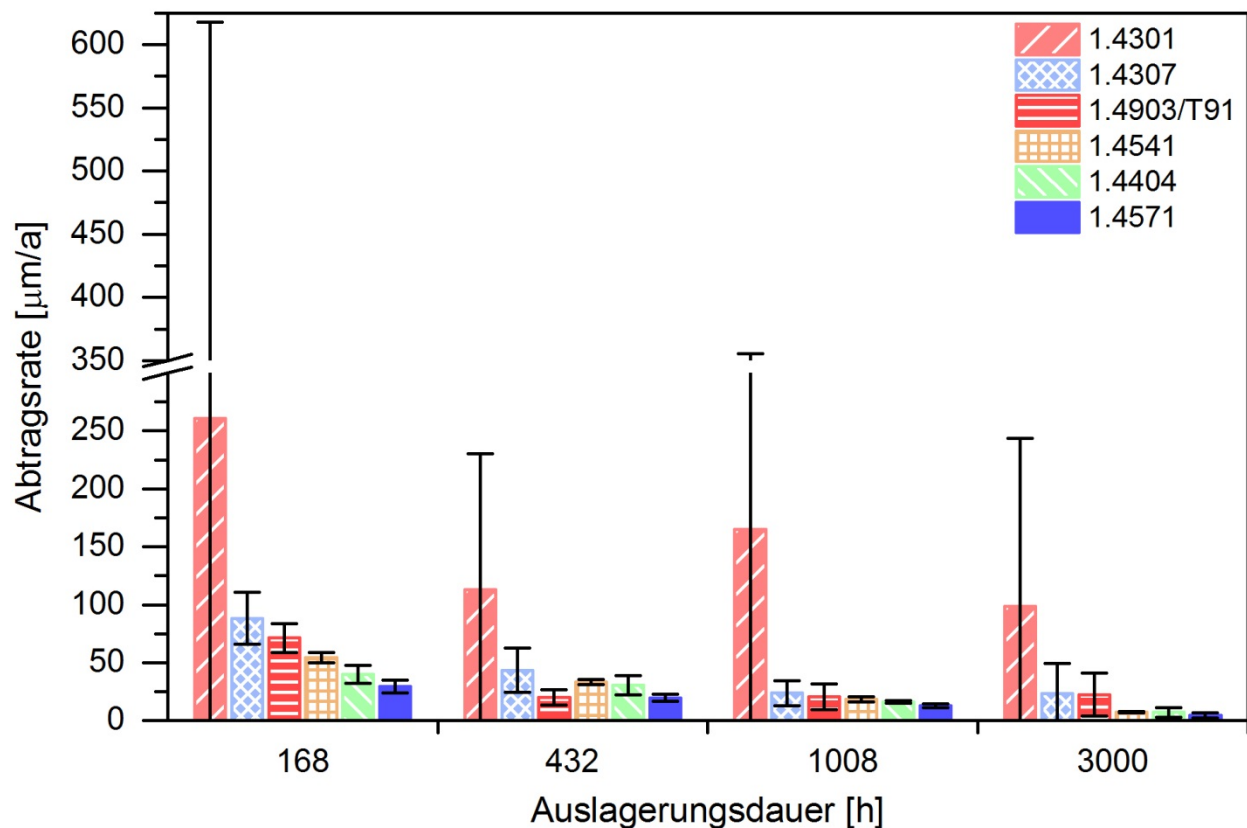


Abbildung 4-3: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 168, 432, 1008 und 3000 h Auslagerung in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C

Die Abtragsraten aller Werkstoffe zeigen eine Zeitabhängigkeit: Sie sinken mit zunehmender Auslagerungsdauer. Die stabilisierten nichtrostenden Stähle 1.4541 und 1.4571 sowie der nichtrostende Stahl 1.4404 weisen die geringsten Abtragsraten und damit auch die beste Korrosionsbeständigkeit unter diesen Bedingungen auf. Der hochwarmfeste Stahl 1.4903 weist in reinen Salzschnmelzen moderate Abtragsraten auf und liegt in diesem Ranking im Mittelfeld. Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4301 hat mit Abstand die höchsten Abtragsraten und

zudem eine schlechte Reproduzierbarkeit. Der Grund hierfür ist, dass bei diesem Stahl in ca. der Hälfte der Versuche starke interkristalline Korrosion auftrat und in der anderen Hälfte nur ein flächiger Abtrag stattfand. Die Reproduzierbarkeit der anderen untersuchten Stähle erwies sich jedoch als sehr gut. Die genauen Werte der Abtragsraten aus Abbildung 4-3 sind in Tabelle 4-2 wiedergegeben. Zusätzlich wurden noch Abtragsraten nach 24, 72 und 120 h Auslagerungsdauer berechnet. Die Werte aller Werkstoffe spiegeln das oben beschriebene Verhalten wider.

Tabelle 4-2: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in Solarsalz (99,5 % Reinheit)

	Abtragsrate [$\mu\text{m/a}$]						
	24 h	72 h	120 h	168 h	432 h	1008 h	3000 h
1.4301	334	159	219	261	113	165	98
1.4404	122	63	55	40	31	16	7
1.4307	380	209	158	88	43	24	24
1.4541	-	-	-	54	33	19	7
1.4571	190	75	48	30	20	13	5
1.4903 / T91	783	872	319	71	20	21	22

Zur Ermittlung von Kennwerten über das Oxidationsverhalten der Werkstoffe, bzw. um Aussagen über das kinetische Wachstum der Oxidschichten treffen zu können, wird die Gewichtszunahme in mg/cm^2 über die Auslagerungszeit aufgetragen. Das zugehörige Diagramm ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl an Werten wird auf die quantitative Auswertung des Diagramms verzichtet.

Die Werkstoffe 1.4301 und 1.4307 zeigen ein nahezu lineares kinetisches Verhalten bei der Gewichtszunahme. Diese beiden Werkstoffe wiesen zudem die höchsten Abtragsraten auf. Bei allen drei Stählen ist zudem zu Beginn ein Gewichtsverlust statt einer Zunahme erkennbar. Dies deutet auf einen korrosiven Angriff hin, bevor sich eine zumindest teilweise schützende Oxidschicht ausbilden kann.

Für die korrosionsbeständigeren Werkstoffe 1.4404 und 1.4571 kann ein parabolisches Oxidschichtwachstum ermittelt werden. Nach anfänglich starker Oxidation mit entsprechender Gewichtszunahme flachen die Kurven mit zunehmender Auslagerungsdauer ab. Der Stahl 1.4903/T91 weist ein fast lineares Oxidwachstum auf, das bedeutet, dass er keine dauerhaft schützende Oxidschicht bildet und die Dicke der Oxidschicht mit zunehmender Auslagerungsdauer zunimmt.

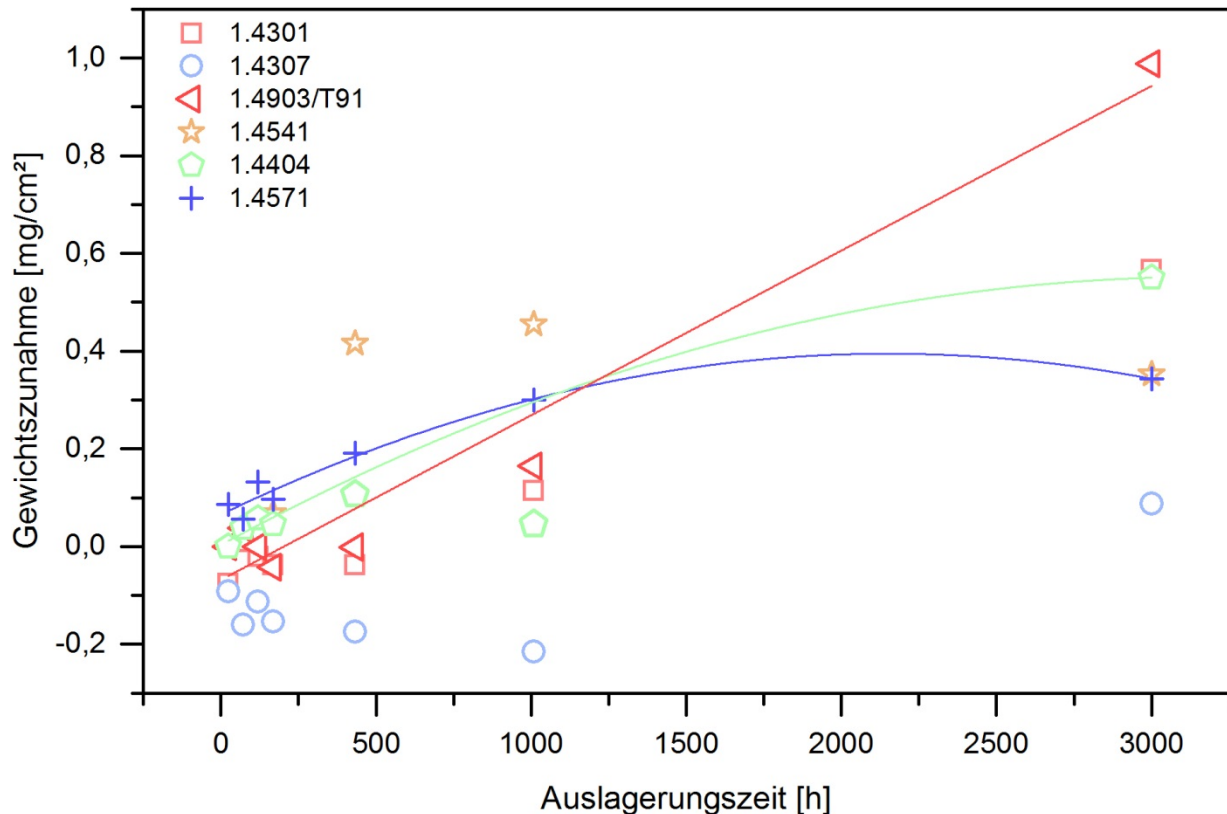


Abbildung 4-4: Gewichtszuwachs in $[\text{mg/cm}^2]$ in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer

In solarthermischen Kraftwerken werden enorme Mengen an Nitratsalz zur Energiespeicherung benötigt, wodurch die Verwendung von Salzen mit einer hohen Reinheit (99,5 % Reinheit) einen hohen Kostenfaktor darstellen würde. Daher werden meist kommerzielle Salzmischungen, die einen geringen Anteil an Verunreinigungen aufweisen (Analyse in Abschnitt 3.1), eingesetzt.

Der Einfluss dieser Verunreinigungen auf das Korrosionsverhalten der Stähle wurde in Form von Auslagerungsversuchen bei 560°C für Zeiten zwischen 168 und 1008 h in diesem kommerziellen Solarsalz untersucht. Die nach den Versuchen ermittelten Abtragsraten sind in Abbildung 4-5 graphisch sowie quantitativ in Tabelle 4-3 wiedergegeben. Äquivalent zu den Versuchen in reinem Solarsalz weisen die Abtragsraten auch in der kommerziellen Solarsalzmischung eine Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer auf; auch hier sinken die Abtragsraten mit zunehmender Zeit. Ebenso kann das gleiche Ranking der Werkstoffe wie in den reinen Salzmischungen erstellt werden. Es wurden pro Werkstoff und Auslagerungsdauer jeweils drei Proben ausgelagert und ausgewertet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist gut und speziell nach 1008 h sehr gut.

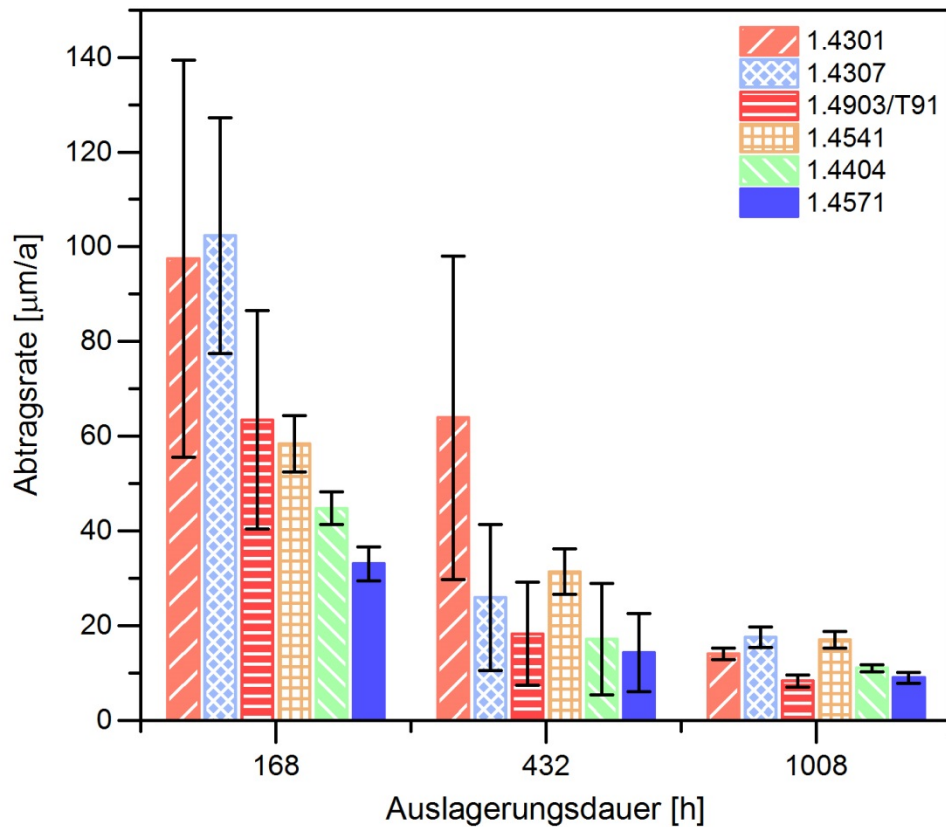


Abbildung 4-5: Abtragsraten [µm/a] für alle Werkstoffe nach 168, 432 und 1008 h Auslagerung in kommerziellem Solarsalz (geringer Cl⁻-Gehalt) bei 560 °C

Die Abtragsraten weisen im Vergleich zum reinen Solarsalz teilweise geringere Werte auf. Dieser Unterschied ist besonders anhand der Werte in Tabelle 4-3 sowie zum Vergleich in Tabelle 4-2 ersichtlich.

Tabelle 4-3: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in kommerziellem Solarsalz

	Abtragsrate [µm/a]		
	168 h	432 h	1008 h
1.4301	97	64	14
1.4404	45	17	11
1.4307	102	26	18
1.4541	58	31	17
1.4571	33	14	9
1.4903 / T91	63	18	8

Da die verwendeten kommerziellen Salzmischungen nur einen geringen Chlorid-Gehalt aufweisen und Chloride zumindest bei der wässrigen Korrosion von nichtrostenden Stählen einen kritischen Faktor darstellen, da sie zu schnell fortschreitenden lokalen

Korrosionserscheinungen, wie Loch-, oder Spaltkorrosion, führen, wurde der Einfluss höherer Chlorid-Gehalte untersucht. Die Stähle wurden dazu in einer Solarsalzmischung mit 0,5 Gew.-% Chlorid für 1008 h bei 560°C ausgelagert. Die zugehörigen Abtragsraten sind in Abbildung 4-6, vergleichend mit den Abtragsraten von Proben, die in reinem Solarsalz bei denselben Bedingungen ausgelagert waren, dargestellt.

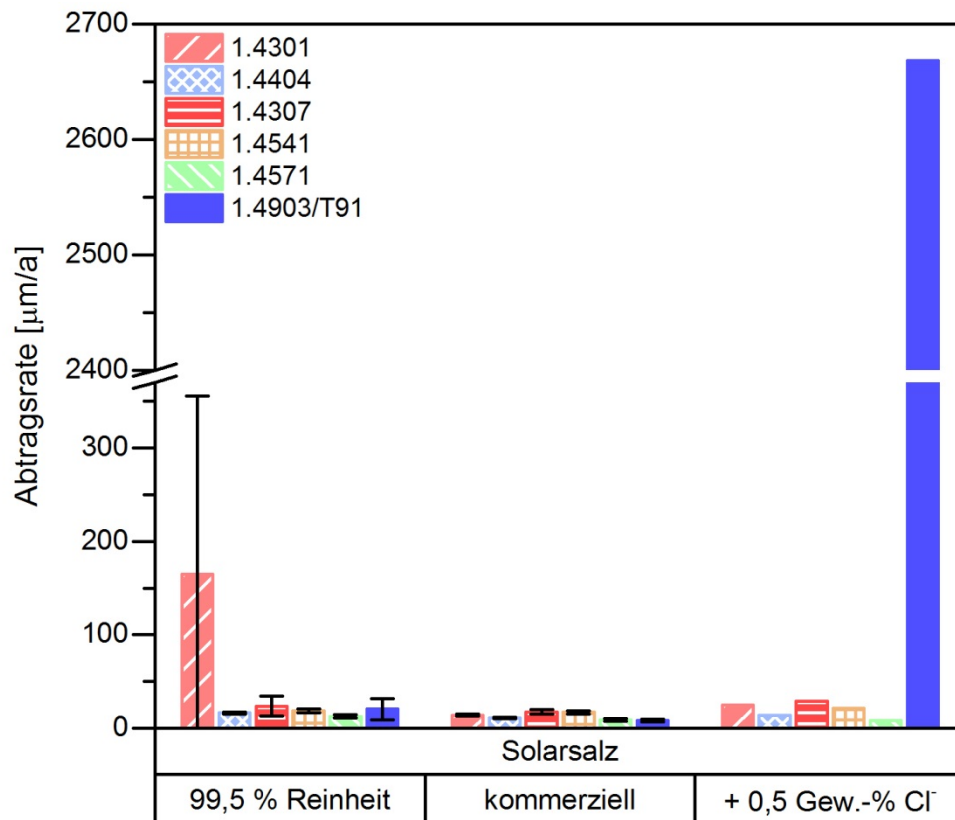


Abbildung 4-6: Abtragsraten [$\mu\text{m/a}$] für alle Werkstoffe nach 1008 h Auslagerung in reinem Solarsalz, kommerziellem Solarsalz und in mit 0,5 Gew.-% Cl⁻ verunreinigtem Solarsalz bei 560°C

Es ist erkennbar, dass für die Stähle 1.4571, 1.4404, 1.4541 sowie 1.4307 kaum ein Einfluss auf die Abtragsraten ermittelt werden kann. Die Abtragsraten dieser Stähle sind teilweise etwas niedriger und teilweise etwas höher als in reinem Solarsalz. Die Abtragsrate für 1.4301 ist deutlich geringer als in chloridfreiem Solarsalz. Die schwierige Reproduzierbarkeit für diesen Stahl wurde bereits oben diskutiert. Für den hochwarmfesten Stahl 1.4903 / T91 lässt sich eine sehr starke Abhängigkeit vom Chlorid-Gehalt in der Salzschnmelze schlussfolgern. Die Abtragsrate ist mit 2,7 mm/a in Solarsalz mit 0,5 Gew.-% Cl⁻ ca. 130x höher als in reinem Salz mit 0,021 mm/a. In Abbildung 4-7 ist die Probe von 1.4903/T91 nach diesem Versuch

dargestellt. Man erkennt eine dicke abblätternde Oxidschicht und eine gelbliche Färbung des noch anhaftenden Solarsalzes.

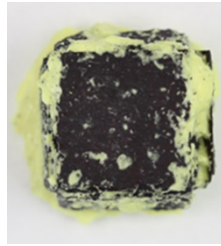


Abbildung 4-7: Probe von 1.4903/T91 nach 1008 h Auslagerung bei 560°C in mit 0,5 Gew.-% Cl^- verunreinigtem Solarsalz

Das Salz wurde nach der Auslagerung beim Projektpartner DLR hinsichtlich der Anionenlöslichkeit sowie der Nitrat/Nitrit-Zusammensetzung mittels Ionenchromatographie untersucht. Es wurde zusätzlich Solarsalz ohne Stahlprobe ausgelagert und anschließend ebenfalls untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4: Anionen-Gehalte im Salz nach der Auslagerung bei 560°C in mit 0,5 Gew.-% Cl^- verunreinigtem Solarsalz [49]

	Anionen-Gehalt [Gew.-%]			
	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-	CrO_4^{2-}
1.4301	63,91	2,90	0,43	-
1.4404	63,97	2,70	0,42	-
1.4307	64,72	2,88	0,45	-
1.4541	63,25	2,82	0,45	0,06
1.4903/T91	61,28	3,38	0,45	1,52
1.4571	65,48	2,63	0,41	-
Solarsalz	65,73	2,15	-	-

Für die reine Solarsalzprobe ergibt sich ein Nitrit-Gehalt von 2,15 Gew.-% nach der Auslagerung. Der Gehalt an Nitrit im Salz, in dem die Stahlproben ausgelagert wurden, ist im Vergleich dazu leicht erhöht bei gleichzeitig niedrigerem Gehalt an Nitrat. Das bedeutet, dass Stahl vermutlich die Zersetzungsreaktionen des Solarsalzes fördert bzw. katalysiert. Im Salz der Werkstoffe 1.4541 sowie 1.4903/T91 konnten nach der Auslagerung Anteile an Chromat ermittelt werden. Im Salz des Stahls 1.4903/T91 ist die Chromat-Konzentration nach dem

Versuch extrem erhöht. Die vorab bereits erwähnte Gelbfärbung der Schmelze hatte bereits darauf hingewiesen. Wird aus dem Werkstoff 1.4903/T91 das Element Chrom, welches für die Bildung einer Cr-reichen Oxidschicht zuständig ist, gelöst, sinkt die Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs und resultiert dann in der extrem hohen ermittelten Abtragsrate von 2,7 mm/a.

4.3.1.b Abhängigkeit von der Art der Temperaturbelastung

Da die Werkstoffe in solarthermischen Kraftwerken zyklischer Temperaturbelastung ausgesetzt sind, wurde dieser mögliche Einflussfaktor untersucht. Zyklische Temperaturbelastungen könnten bedingt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Grundmaterials und der Oxidschicht zum Abplatzen oder Ablösen der Oxidschichten führen. Die zugehörigen Abtragsraten sind vergleichend mit den Abtragsraten für 1008 h isotherme Auslagerung in Abbildung 4-8 dargestellt.

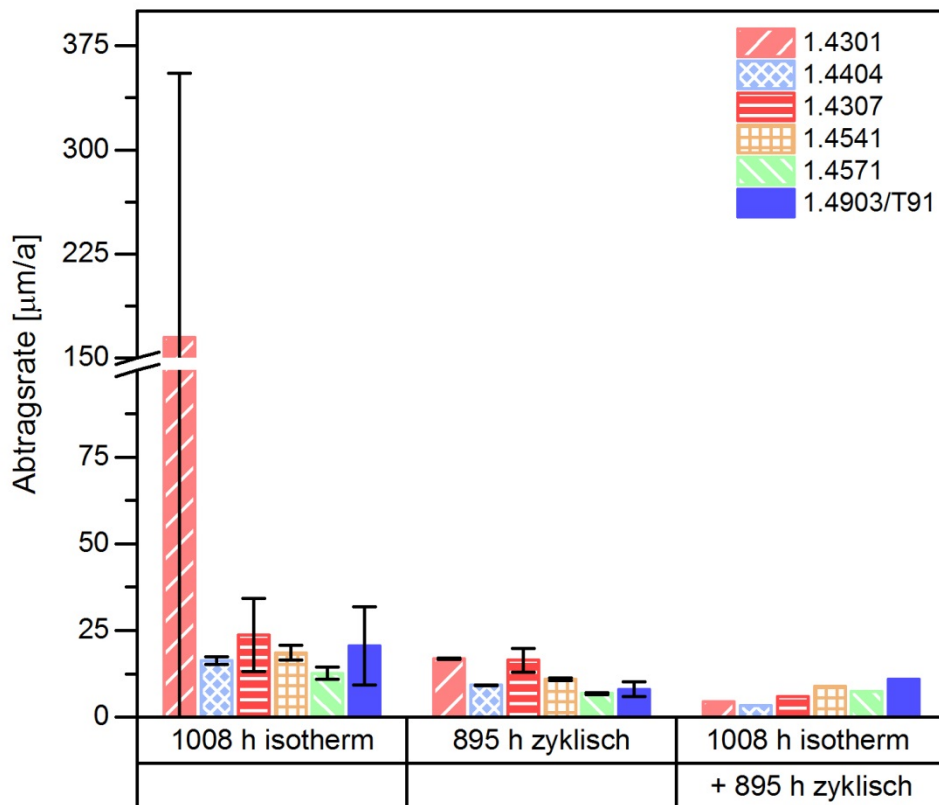


Abbildung 4-8: Abtragsraten [µm/a] für alle Werkstoffe nach 1008 h isothermer Auslagerung, 895 h zyklischer Auslagerung und einer Kombination aus 1008 h isotherm und 895 h zyklisch in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C

Es wurden sowohl geschliffene Proben für 895 h zyklisch zwischen 350 und 560°C als auch für 1008 h in Solarsalz isotherm voroxidierte Proben, die dementsprechend bereits eine Oxidschicht aufweisen, zyklisch unter identischen Bedingungen ausgelagert. Die ermittelten zyklischen Abtragsraten sind in einem ähnlichen Wertebereich, bzw. niedriger, als die Abtragsraten bei isothermer Temperaturbelastung. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich, dass die untere zyklische Temperatur nur bei 350°C liegt. Bei dieser Temperatur haben alle untersuchten Stähle eine deutlich höhere Korrosions- bzw. Oxidationsbeständigkeit. Dies führt zu geringeren Abtragsraten auf den Werkstoffen, da diese ebenfalls durch die thermische Zyklisierung nicht abzuplatzen scheinen. Auch die voroxidierten Proben, die vor der zyklischen Temperaturbelastung bereits eine dickere Oxidschicht aufweisen, zeigen eine geringere Abtragsrate als bei der isothermen Auslagerung bei 560°C. Der kritische Faktor scheint also nicht das thermische Zyklieren, sondern das Halten bei der hohen Temperatur zu sein.

4.3.2 Isotherme Oxidation - Charakterisierung der Oxidschichten

Um Aussagen über den Schichtbildungsvorgang sowie zur Beschaffenheit und elementaren Zusammensetzung der gebildeten Schichten treffen zu können, wurden die ausgelagerten Proben anschließend mittels mikroskopischer Techniken untersucht. Diese Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten präsentiert. Der Fokus liegt hierbei auf den beiden hinsichtlich der Abtragsraten korrosionsbeständigsten nichtrostenden Stählen 1.4404 und 1.4571. Als Vergleich wurde der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 herangezogen.

4.3.2.a Bedeckungsgrad und Schichtdicke

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich Schlussfolgerungen hinsichtlich des Bedeckungsgrades und der Dicke sowie der Beschaffenheit der auf den ausgelagerten Werkstoffen ausgebildeten Oxidschichten ziehen. Dazu wurden von jedem Werkstoff jeweils nach 168, 1008 und 3000 h Auslagerung in Solarsalz (Reinheit 99,5 %) bei 560°C Aufnahmen von der Oxidschicht aus Perspektive von oben (Draufsicht) gemacht sowie die mittels FIB präparierten Querschnitte im Bereich Grundwerkstoff und Oxidschicht rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die zugehörigen Aufnahmen sind für den Werkstoff 1.4404 in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 dargestellt, für den Werkstoff 1.4571 in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 und für den hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 in Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14.

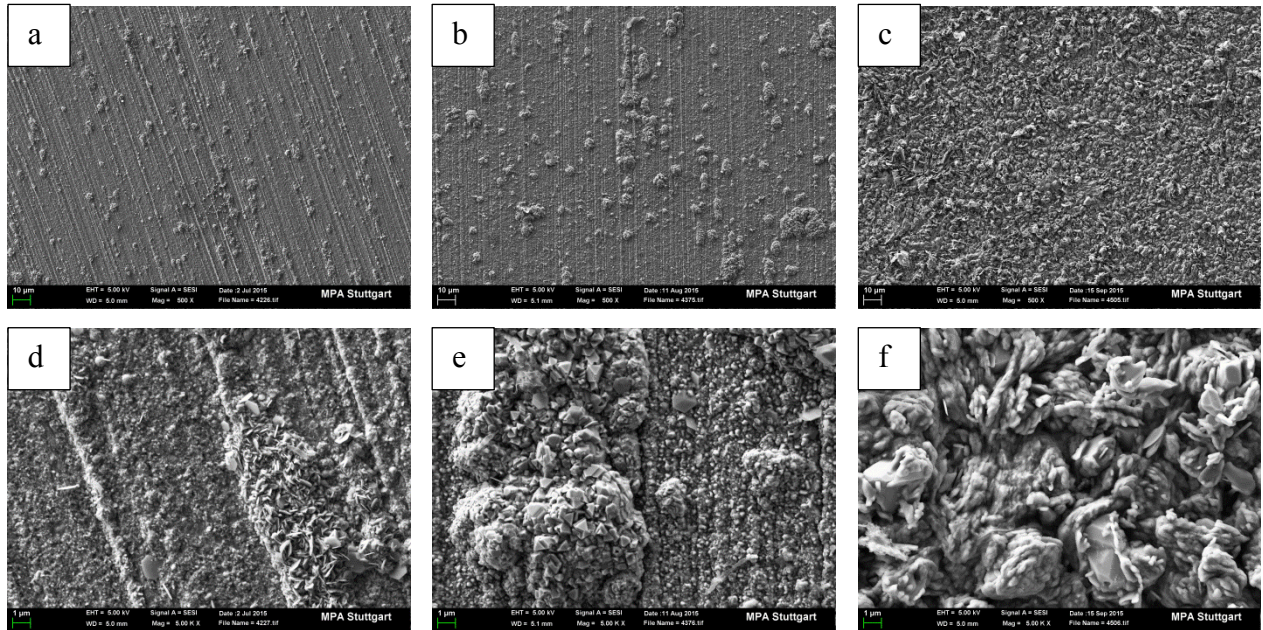


Abbildung 4-9: Oxidschichtentwicklung von 1.4404 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen

Betrachtet man die Aufnahmen des Stahls 1.4404 erkennt man nach 168 h Auslagerung (Abbildung 4-9a/d) nur eine sehr dünne punktförmig ausgebildete Oxidschicht. Nach 1008 h Auslagerung (Abbildung 4-9b/e) beginnen sich die bereits gebildeten punktförmigen Beläge zu verdicken und zu wachsen. Zusätzlich sind weitere punktförmige Bereiche erkennbar. Im Untergrund sind jedoch immer noch die Schleifriefen zu sehen; die Oxidschicht ist also weiterhin sehr dünn bzw. nur lokal gewachsen. In Abbildung 4-9c/f ist die Oberfläche von 1.4404 nach 3000 h Auslagerung zu sehen. Die Bedeckung der Oxidschicht hat deutlich zugenommen, die Schleifriefen sind nicht mehr sichtbar. Auf der kompletten Oberfläche befindet sich eine homogen aussehende Oxidschicht.

Die Querschnitte des Stahls 1.4404 sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Die helle oberste Schicht besteht aus Platin, welches vor dem Schneiden mittels FIB aufgebracht wird. Eine sehr dünne, aber nicht homogene Schicht ist nach 168 h Auslagerung (Abbildung 4-10a) gewachsen. Zusätzlich sind an der Grenze zwischen Grundwerkstoff und Oxid viele Poren vorhanden. Mit zunehmender Auslagerungsdauer, also nach 1008 h (Abbildung 4-10b) nimmt die Dicke dieser Schicht zu, jedoch verstärkt sich das Vorliegen von dünnen und dickeren Bereichen der Oxidschicht. Unterhalb des dicken Oxidschichtbereichs ist eine Art Mulde entstanden, die ein sehr poröses Oxid enthält. Weiterhin scheinen bedingt durch die Auslagerung Auswirkungen auf den Grundwerkstoff vorhanden zu sein; unterhalb der Phasengrenze sind hellere und dunklere Bereiche sichtbar. Die Aufnahme von 1.4404 nach 3000 h Auslagerung in Solarsalz (Abbildung

4-10c) zeigt eine mehrere μm dicke, homogen wirkende Oxidschicht. Durch die deutlich erkennbaren unterschiedlichen Färbungen der Oxidschicht lässt sich schlussfolgern, dass diese mehrlagig aufgebaut ist. Obenauf hat sich eine weitere Lage eines Oxids gebildet. Die Grenze zwischen Oxid und Grundwerkstoff erscheint kraterförmig angegriffen; es lässt sich sogar ein Spalt in diesem Bereich erkennen.

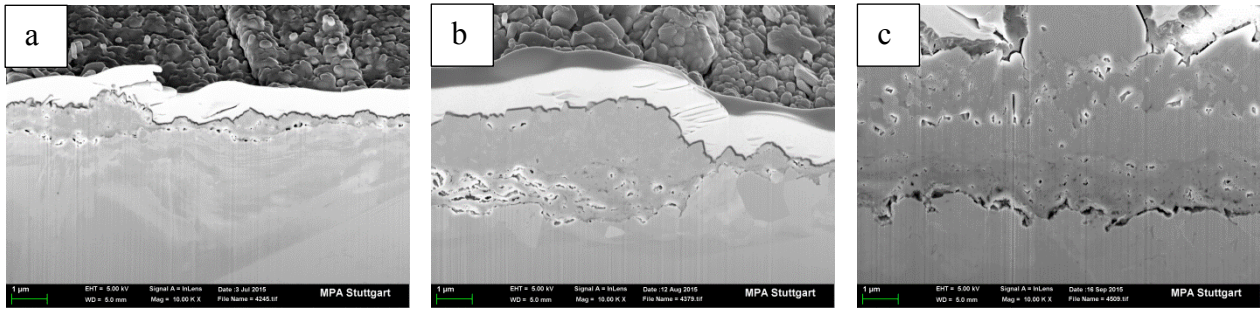


Abbildung 4-10: Oxidschichtentwicklung von 1.4404 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt

Die dem nichtrostenden Stahl 1.4571 zugehörigen REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4-11 (Draufsicht) und Abbildung 4-12 (Querschnitt) zu sehen. Die Bedeckung des Stahls 1.4571 ist bereits nach 168 h (Abbildung 4-11a/d) deutlich stärker als bei 1.4404 und die Oxidschicht linienförmig an den Schleifriefen orientiert ausgebildet.

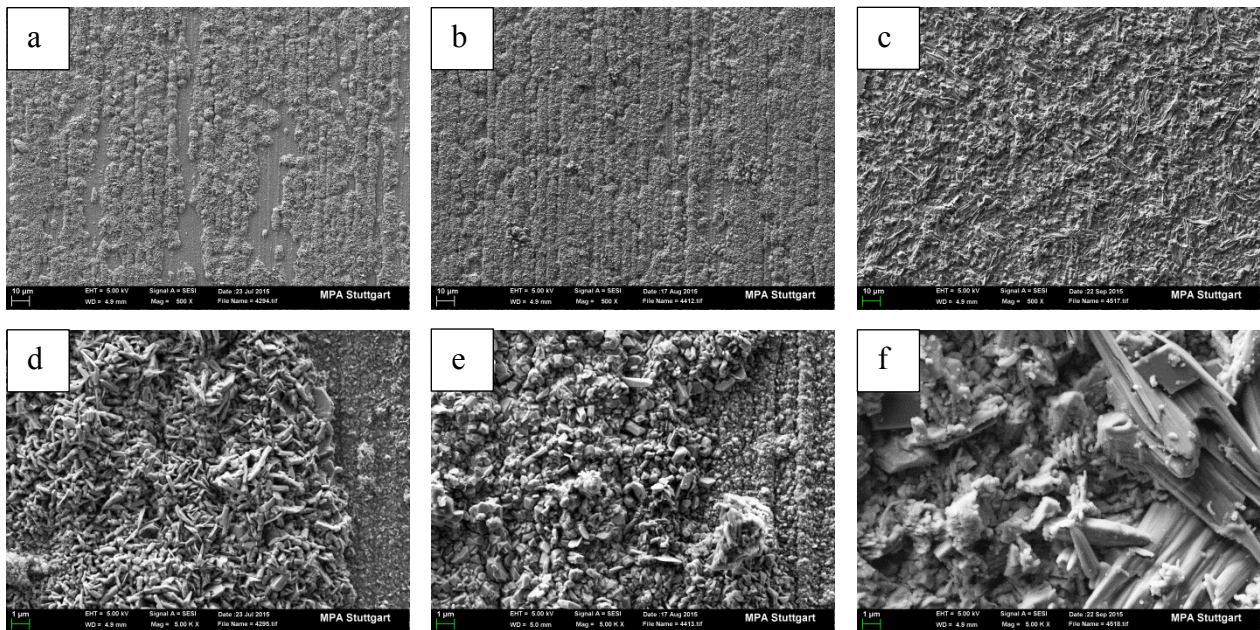


Abbildung 4-11: Oxidschichtentwicklung von 1.4571 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen

Nach 1008 h Auslagerung (Abbildung 4-11b/e) nimmt die Bedeckung weiter zu; es sind nur noch wenige Bereiche ohne Oxidschicht erkennbar. Die Aufnahmen in Abbildung 4-11c/f nach 3000 h Auslagerung zeigen eine komplette Bedeckung der Oberfläche mit Oxidschicht. Die Struktur erscheint jedoch anders als nach 168 und 1008 h, was besonders in der höheren Vergrößerung sichtbar ist.

Im Querschnitt von 1.4571 ist nach 168 h (Abbildung 4-12a) im Vergleich zu 1.4404 bereits viel stärker die Ausbildung von dünnen und dicken Oxidschichtbereichen und eine stärkere Porosität der Oxidschicht, feststellbar. Dies spiegelt sich bereits im stärker ausgeprägten Bedeckungsgrad dieses Werkstoffstoffs wider.

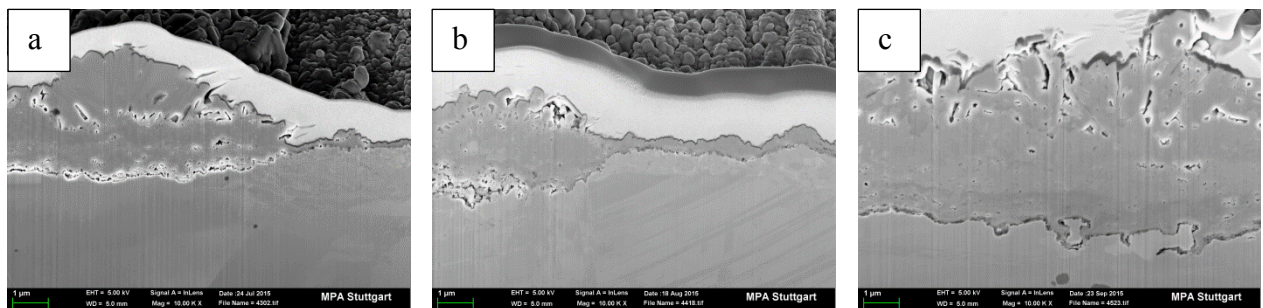


Abbildung 4-12: Oxidschichtentwicklung von 1.4571 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt

Nach einer Auslagerungszeit von 1008 h (Abbildung 4-12b) ist unterhalb der dicken Oxidschicht eine Mulde gewachsen, die wie bei 1.4404 mit porösem Oxid gefüllt ist. Auch bei diesem Werkstoff sind im Grundwerkstoff die Einflüsse der Salzschnmelze vorhanden. Nach 3000 h (Abbildung 4-12c) erscheint, äquivalent wie bei 1.4404, die Oxidschicht homogen strukturiert sowie aus mehreren Lagen bestehend.

Der Bedeckungsgrad der Werkstoffoberflächen von 1.4903/T91 ist in Abbildung 4-13 veranschaulicht. Nach 168 und 1008 h Auslagerung in Solarsalz (Abbildung 4-13a/d und Abbildung 4-13b/e) sind nur sehr dünne, lokal gewachsene Oxidschichtbereiche vorhanden. Mit zunehmender Zeit nimmt die Dicke dieser punktförmigen Schicht zu. Auch bei diesem Werkstoff ist nach 3000 h Auslagerung (Abbildung 4-13c/f) die Oberfläche vollständig mit Oxidschicht bedeckt. Die Topographie ändert sich scheinbar zwischen 1008 und 3000 h Auslagerung.

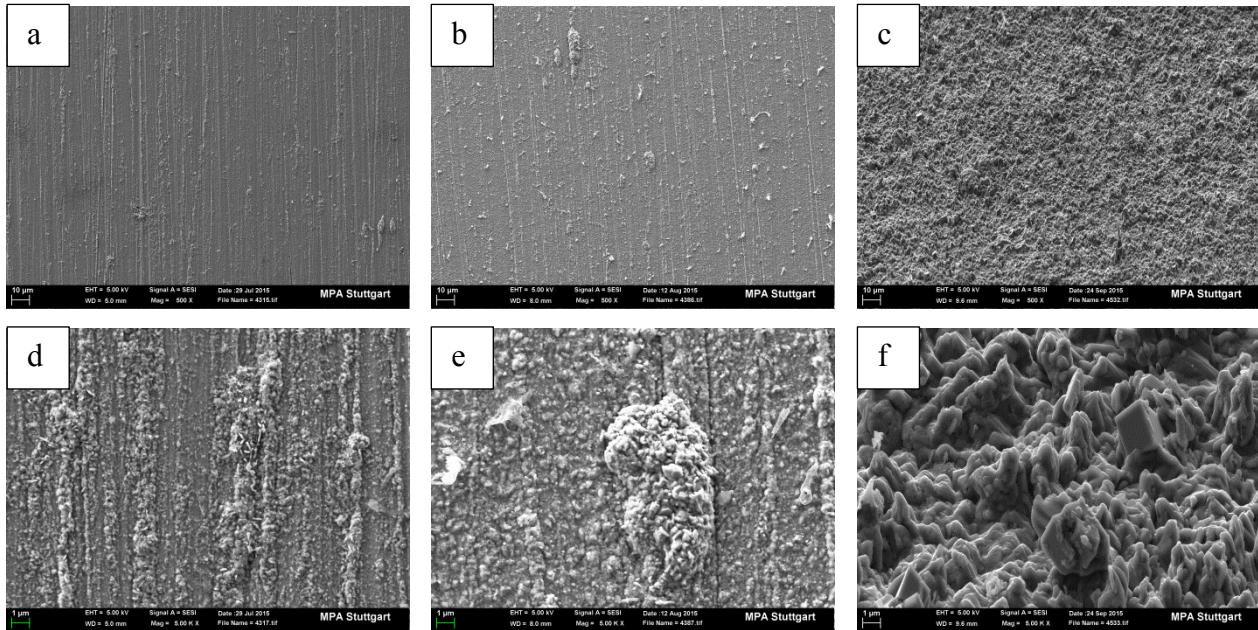


Abbildung 4-13: Oxidschichtentwicklung von 1.4903 zwischen 168 (a/d), 1008 (b/e) und 3000 h (c/f) bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen

Abbildung 4-14 zeigt die Querschnitte von 1.4903/T91 nach 168 (Abbildung 4-14a), 1008 (Abbildung 4-14b) und 3000 h (Abbildung 4-14c) Auslagerung. Die Oxidschicht des hochwarmfesten Stahls ist nach 168 h nur sehr dünn und wenig ausgeprägt. Nach 1008 h sind äquivalent zu den nichtrostenden Stählen 1.4404 und 1.4571, dicke und dünne Oxidschichtbereiche gewachsen, die gesamte Schicht ist jedoch dünner. Auch für diese Stahlorte sind Änderungen im Grundgefüge anhand der Aufnahmen anzunehmen. Nach 3000 h Auslagerung sind an der Grenze zwischen Grundmaterial und Oxid ausgeprägte Poren zu sehen. Weiterhin wirkt die Schicht kompakt und ist mehrere μm dick.

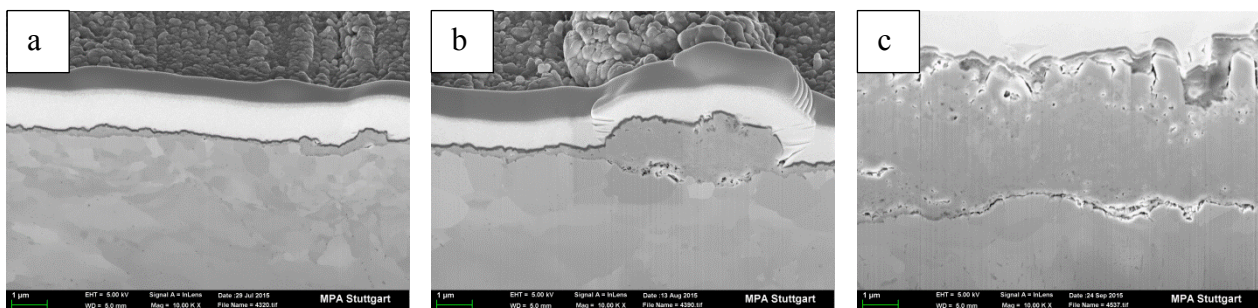


Abbildung 4-14: Oxidschichtentwicklung von 1.4903 zwischen 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c) im Querschnitt

4.3.2.a Elementare Verteilung und chemische Zusammensetzung (EDX)

Von grundlegender Bedeutung für die Analyse des Schichtbildungsmechanismus und den Eigenschaften der sich bildenden Oxidschichten ist die chemische Zusammensetzung der einzelnen Lagen. Anhand der im FIB präparierten Querschnitte wurde mittels EDX sowohl flächig als auch punktförmig die Zusammensetzung der gebildeten Schichten nach 1008 und 3000 h Auslagerung in Solarsalz (Reinheit 99,5 %) bei 560°C analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für die Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 im Folgenden dargestellt.

4.3.2.a.1 Analyse von 1.4404

Die Aufnahmen und Analysen des Stahls 1.4404 sind in Abbildung 4-15, Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 wiedergegeben. Abbildung 4-15 zeigt den Querschnitt von 1.4404 nach 1008 h Auslagerung und die zugehörigen flächigen EDX-Mappings der Elemente Sauerstoff, Eisen und Chrom.

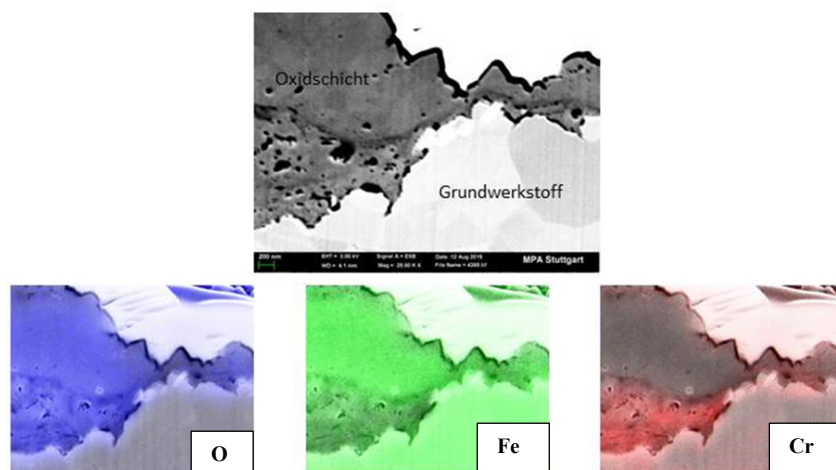


Abbildung 4-15: 1.4404 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Die Oxidschicht des Stahls 1.4404 weist nach 1008 h Auslagerung dicke und dünne Bereiche auf. Unterhalb des dicken Bereichs liegt eine Mulde, die mit einem stark porösen Oxid gefüllt ist. Anhand der Verteilung der Elemente in den EDX-Mappings ist ersichtlich, dass es sich dabei um ein Mischoxid mit höheren Anteilen an Chrom und geringeren Eisen-Anteilen handelt. Oberhalb dieses Mischoxids befindet sich ein stark ausgeprägtes Fe-Oxid. Nach 3000 h Auslagerung (Abbildung 4-16) sind die unterschiedlich dicken Oxidschichtbereiche verschwunden. Es liegt eine kompakte mehrlagige Oxidschicht vor. Der Bereich zwischen Grundmaterial und Oxidschicht ist durch einen Spalt aufgrund von stark ausgeprägter Porosität

sowie einer angegriffen wirkenden Struktur gekennzeichnet. Die Oxidschicht scheint aus drei Lagen zu bestehen, die anhand der EDX-Mappings als Cr-reiche, Fe-reiche und Na,Fe-reiche Oxidschicht beginnend an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff identifiziert werden können. Die obere natriumhaltige Oxidschicht scheint sich erst nach Auslagerungszeiten größer als 1008 h zu bilden. Der obere Bereich des Grundwerkstoffs ist direkt unterhalb der Grenze zum Oxid deutlich an Chrom verarmt.

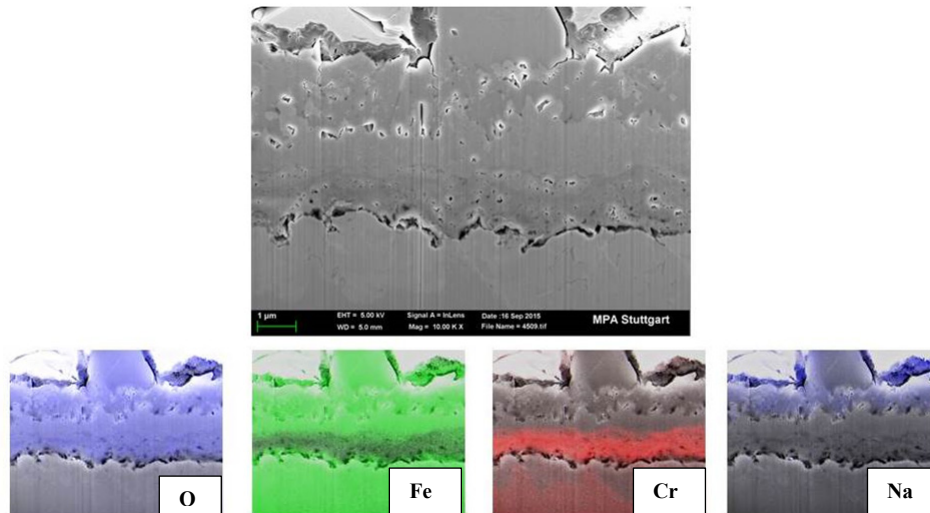


Abbildung 4-16: 1.4404 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Anhand von punktförmigen EDX-Analysen wurde die chemische Zusammensetzung der einzelnen Lagen der gebildeten Oxidschicht untersucht. Das Ergebnis für 1.4404 ist in Abbildung 4-17 veranschaulicht. Spot 1 zeigt qualitativ die Zusammensetzung des Werkstoffs im Grundgefüge. Spot 2 ist in der ersten Oxidschichtlage platziert; anhand der EDX-Mappings lässt sie sich als Cr-reich beschreiben. Die Punktanalyse bestätigt dieses Ergebnis, da sich das Verhältnis zwischen Chrom- und Eisen-Peak verändert: Der Eisen-Peak ist im Verhältnis zum Chrom-Peak schwächer ausgeprägt und deutlich geringer als im Grundwerkstoff. Die Spots 3-6 geben die Zusammensetzung in den nach den EDX-Mappings definierten Fe-reichen Oxiden an. In Spot 3 ist kaum Chrom vorhanden, die Oxidschicht besteht dort also vorwiegend aus Fe-Oxid. Die Spots 4-6 bestätigen die Bildung einer obenauf liegenden Na,Fe-reichen Oxidschicht, die vermutlich durch eine Reaktion mit der Salzschnmelze (NaNO_3 -haltig) entsteht.

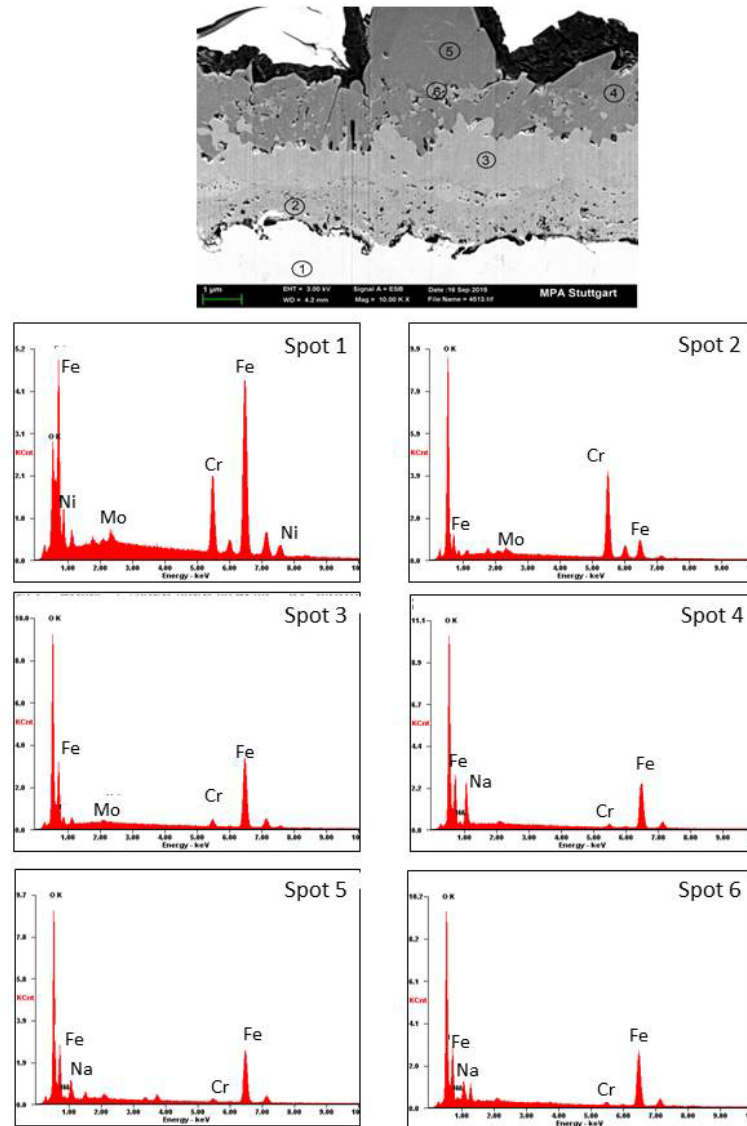


Abbildung 4-17: EDX-Punktanalysen an 1.4404 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

4.3.2.a.2 Analyse von 1.4571

In Abbildung 4-18, Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20 sind die FIB-Schnitte sowie die zugehörigen chemischen EDX-Mappings und EDX-Punktanalysen des austenitischen nichtrostenden Stahls 1.4571 dargestellt. Der Querschnitt nach 1008 h Auslagerung (Abbildung 4-18) in Solarsalz (99,5 % Reinheit) zeigt einen Bereich mit dicker und dünner Oxidschicht und eine mit einem Fe-armen und Cr-reichen Oxid gefüllte Mulde. Obenauf folgt ein Bereich mit Fe-reichen Oxiden.

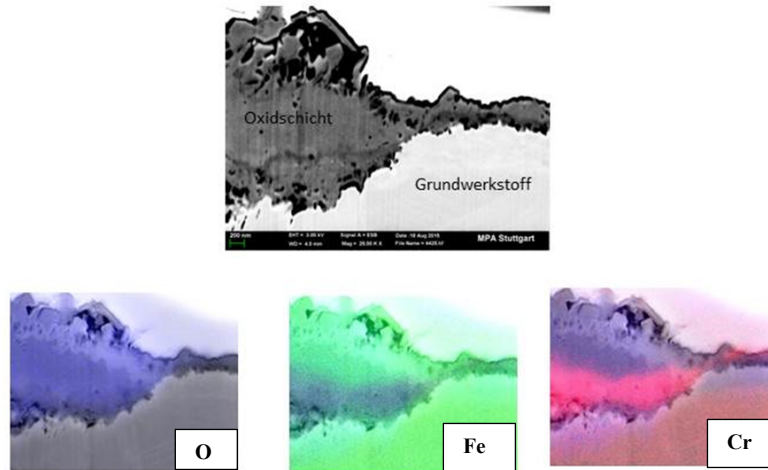


Abbildung 4-18: 1.4571 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Nach 3000 h Auslagerung (Abbildung 4-19) von 1.4571 bilden sich Cr-, Fe- und Na,Fe-reiche Oxidschichtlagen. Allerdings ist das zuerst gebildete Cr-reiche Oxid deutlich inhomogener verteilt und von Fe-reichen Bereichen durchsetzt. Im Gegensatz zu 1.4404 ist bei 1.4571 ein wesentlich dünnerer an Chrom verarmter Bereich unterhalb der Grenze Oxid/Grundwerkstoff vorhanden.

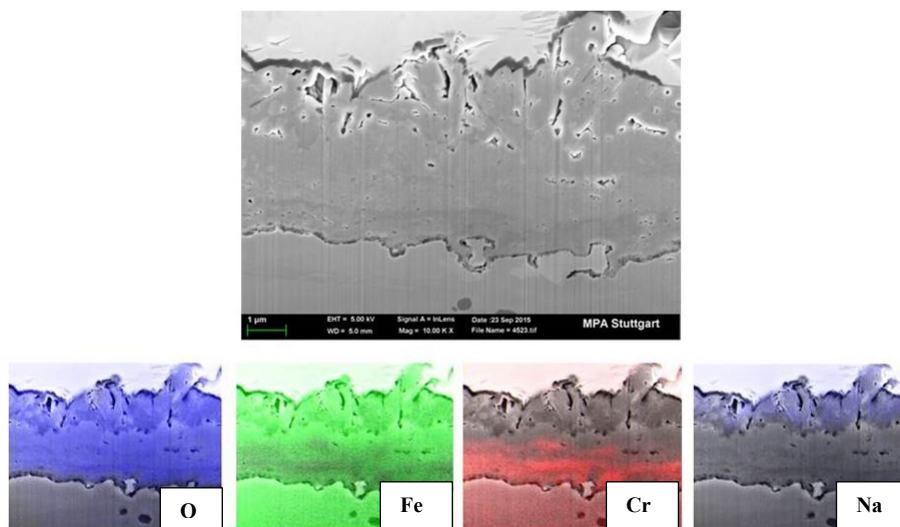


Abbildung 4-19: 1.4571 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Die punktförmigen EDX-Analysen der drei Oxidschichtlagen von 1.4571 sind in Abbildung 4-20 dargestellt. Spot 1 zeigt qualitativ die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 1.4571. Spot 2 zeigt einen hohen Titan Peak, da diese Analyse direkt an einer Ti-haltigen Ausscheidung durchgeführt wurde. 1.4571 ist ein sogenannter stabilisierter nichtrostender Stahl.

Legierungsanteile an Titan sollen die Ausbildung, der für die Sensibilisierung und interkristalline Korrosion verantwortlichen Chromkarbide verhindern, da Titan eine höhere Affinität zu Kohlenstoff und Stickstoff besitzt

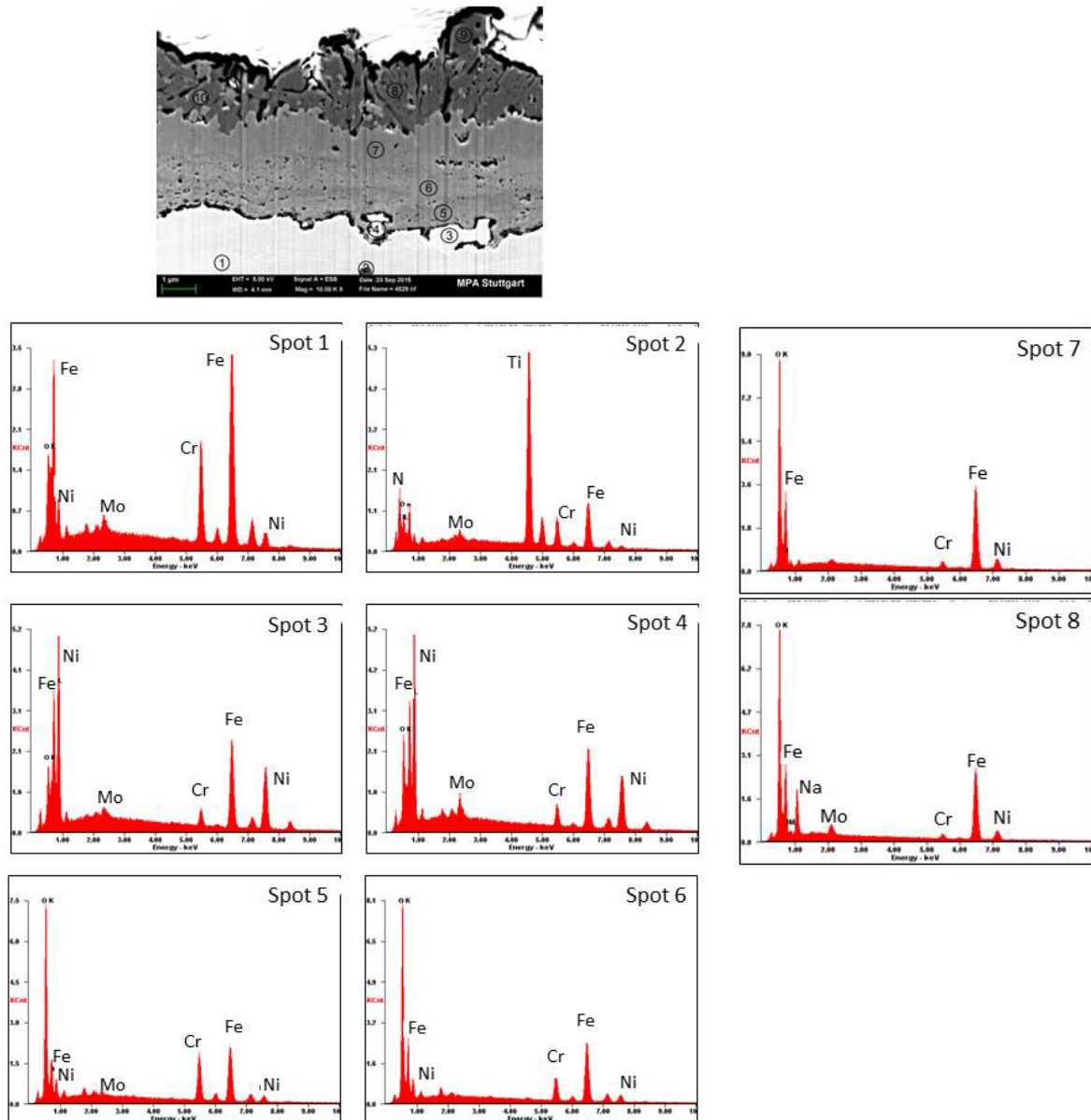


Abbildung 4-20: EDX-Punktanalysen an 1.4571 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Spot 3 und Spot 4 geben die Zusammensetzung des Grundwerkstoffs direkt an der Grenze zum Oxid an. Auffällig ist der hohe Nickelgehalt dieses Bereichs. Hier könnte sich also ein Ni-haltiges Mischoxid gebildet haben. In Spot 5 ist der Cr-reiche Bereich untersucht worden. Es ergibt sich ein Cr,Fe-Mischoxid, das nach oben (Spot 5 und Spot 7) immer mehr Fe-Anteile und weniger Chrom enthält. Spot 8 veranschaulicht die Entstehung der Na,Fe-reichen Oxidschicht.

4.3.2.a.3 Analyse von 1.4903/T91

Die Ergebnisse der EDX-Mappings des Stahls 1.4903/T91 nach 1008 und 3000 h Auslagerung sind in Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 dargestellt. Abbildung 4-23 zeigt die EDX-Analysen des hochwarmfesten Stahls. Wie bei den beiden nichtrostenden Stählen 1.4404 und 1.4571 zeigt der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 sowohl nach 1008 h, als auch 3000 h Auslagerung einen zwei- bzw. dreilagigen Schichtaufbau. Sowohl die Ausprägung der Cr-reichen, als auch der Na,Fe-reichen Oxidschicht ist nach 3000 h geringer als bei den nichtrostenden Stählen.

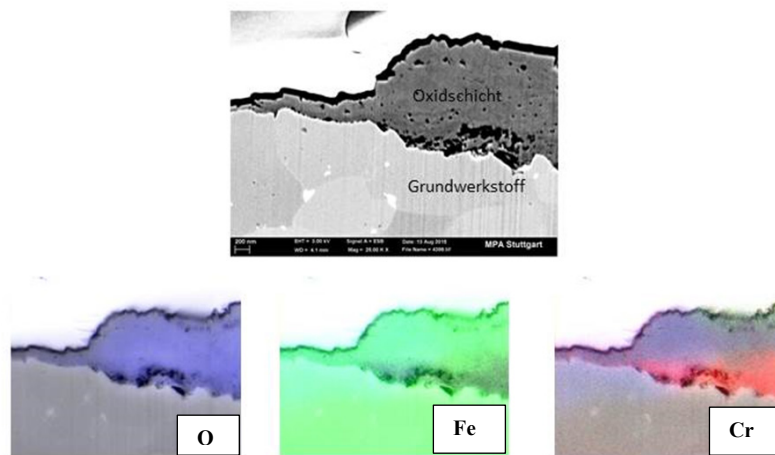


Abbildung 4-21: 1.4903/T91 – FIB-Schnitt nach 1008 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

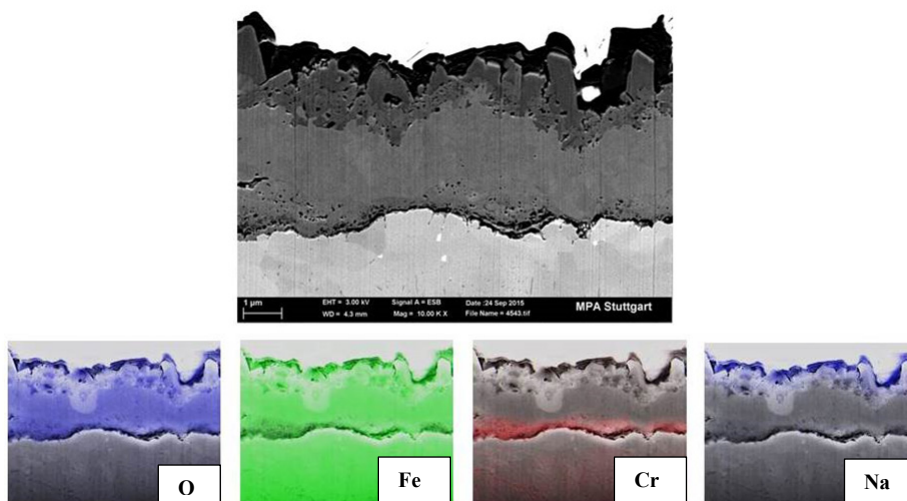


Abbildung 4-22: 1.4903/T91 – FIB-Schnitt nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Lagen der Oxidschicht für den Stahl 1.4903/T91, die mittels punktförmiger EDX-Analysen aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung

4-23 wiedergegeben. Erneut verdeutlicht Spot 1 die chemische Zusammensetzung des Grundmaterials. Hier ist deutlich erkennbar, dass dieser Werkstoff deutlich weniger Chrom (ca. 8,8 %), als die beiden nichtrostenden Stähle (16-17 %), enthält. Spot 2 zeigt die Zusammensetzung der Cr-reichen Schicht, die sich direkt oberhalb der Grenze Grundwerkstoff/Oxid befindet. Diese Schicht hat eine deutlich geringere Dicke als bei den nichtrostenden Stählen. Zusätzlich enthält diese Schicht auch einige Fe-Anteile, ist also ein Cr,Fe-Mischoxid.

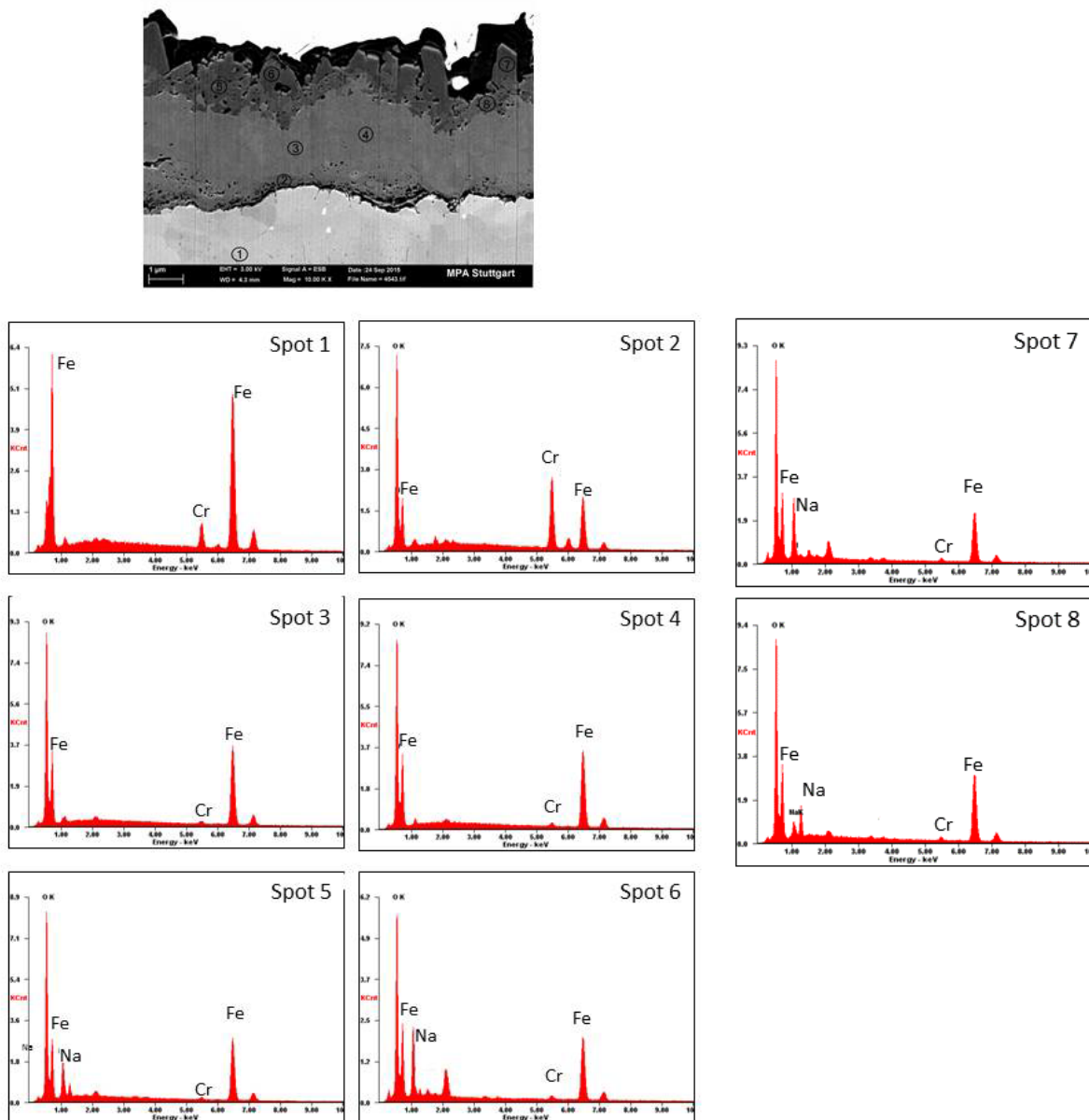


Abbildung 4-23: EDX-Punktanalysen an 1.4903/T91 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Spot 3 und Spot 4 identifizieren die chemische Zusammensetzung der Fe-reichen Oxidschichtlage: Der Chrom-Anteil in der Schicht ist deutlich geringer; es liegt vermutlich ein

reines Eisenoxid vor. Die EDX-Analysen von Spot 5 -Spot 8 wurden alle in der obersten gebildeten Schicht durchgeführt. Die vier Messungen unterscheiden sich kaum oder nur sehr gering voneinander. Auch auf dem hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 hat sich als oberste Lage eine Na,Fe-reiche Oxidschicht gebildet.

4.3.2.b Phasenzusammensetzung (XRD)

Mithilfe von EDX-Analysen wurden, wie in Kapitel 4.3.2.a vorgestellt, die Oxidschichten hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht. Um darüber hinaus Aussagen über die Phasenzusammensetzung der Oxidschichten treffen zu können, wurden röntgenografische Untersuchungen durchgeführt. Diese Ergebnisse werden anhand von 1.4404 nach Auslagerungszeiten von 168, 1008 und 3000 h bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) in diesem Abschnitt exemplarisch präsentiert. Die Ergebnisse aller anderen Stähle waren nahezu identisch. In Abbildung 4-24 ist das Röntgenspektrum von 1. 4404 nach 168 h Auslagerung dargestellt. Drei Fe-reiche Phasen wurden identifiziert: Hämatit - Fe_2O_3 , Magnetit - Fe_3O_4 und Epsilon-Fe-Oxid - $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

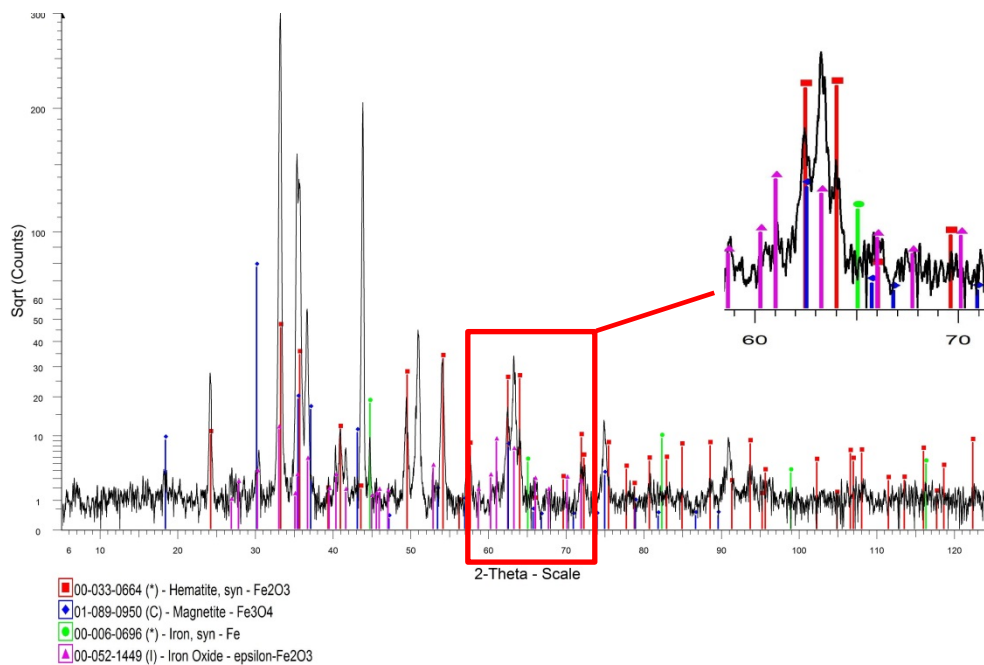


Abbildung 4-24: XRD von 1.4404 nach 168 h Oxidation in 60% NaNO_3 + 40 % KNO_3 (99,5 % Reinheit)

Das Röntgenspektrum nach 1008 h Auslagerung ist in Abbildung 4-25 wiedergegeben.

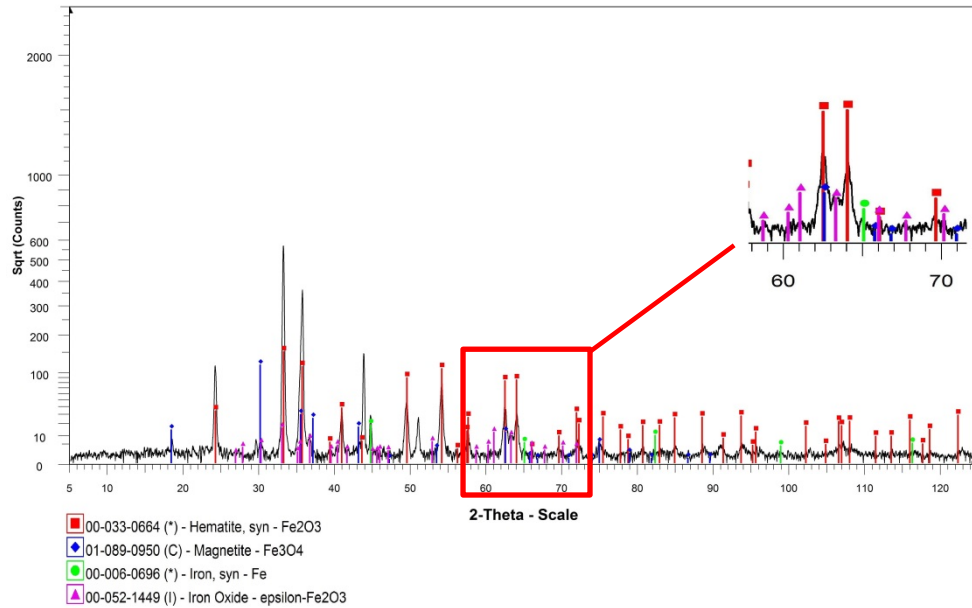


Abbildung 4-25: XRD von 1.4404 nach 1008 h Oxidation in 60% NaNO₃ + 40 % KNO₃ (99,5 % Reinheit)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach 168 h, werden die gleichen Fe-reichen Phasen gefunden. Allerdings sind die Peaks, die sich der ϵ -Fe₂O₃-Phase zuordnen lassen, deutlich schwächer ausgeprägt. Deutlich erkennbar ist dieses Verhalten in den Bildausschnitten. Bei ϵ -Fe₂O₃ handelt es sich um eine metastabile Verbindung, die sich im Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C mit zunehmender Auslagerungsdauer in Hämatit - Fe₂O₃ umwandelt [101].

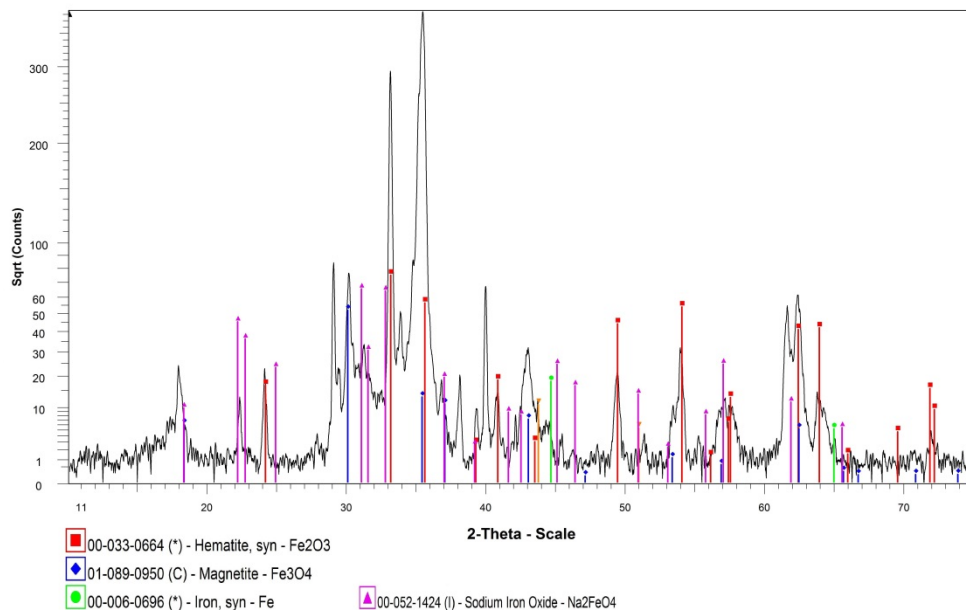


Abbildung 4-26: XRD von 1.4404 nach 3000 h Oxidation in 60% NaNO₃ + 40 % KNO₃ (99,5 % Reinheit)

Nach 3000 h Auslagerung (Abbildung 4-26) sind erneut die Phasen Hämatit und Magnetit vorhanden, das metastabile $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ scheint sich nach längerer Auslagerungszeit vollständig umgewandelt zu haben. Jedoch wurde zusätzlich die Na,Fe-reiche Phase Na_2FeO_4 identifiziert. Dieses Ergebnis lässt sich gut mit den Ergebnissen aus den EDX-Analysen in Einklang bringen. Dort wurde nach 3000 h Auslagerung ebenfalls obenauf eine Na,Fe-reiche Oxidschicht detektiert.

4.3.2.c Wachstumsanalyse der Oxidschichten (Goldmarker)

Zusätzlich zur chemischen Zusammensetzung sind Informationen über den Oxidschicht-Bildungsmechanismus von Interesse. Aus diesem Grund wurden Marker-Versuche durchgeführt. Auf den Proben wurde, wie in Abschnitt 3.3.1.c beschrieben, vor den Versuchen eine dünne Goldschicht aufgesputtert. Die Lage der Marker (in der Abbildung: weiße runde Teilchen) nach dem Versuch gibt Aufschluss über den Bildungsmechanismus der Oxidschichten.

Die Übersichtsaufnahmen des Stahls 1.4404 nach Auslagerung in Solarsalz (Reinheit 99,5 %) für 432 h sind in Abbildung 4-27 dargestellt. Während in Abbildung 4-27a sowohl dicke, als auch dünne Bereiche der Oxidschicht zu sehen sind, wurde in Abbildung 4-27b der Fokus auf den dünnen Oxidschichtbereich gelegt. In den dünnen Schichtbereichen liegen die Marker obenauf, während sie in den dicken Bereichen oberhalb der ersten porösen Schicht sowie oberhalb der zweiten porösen Schicht zu erkennen sind.

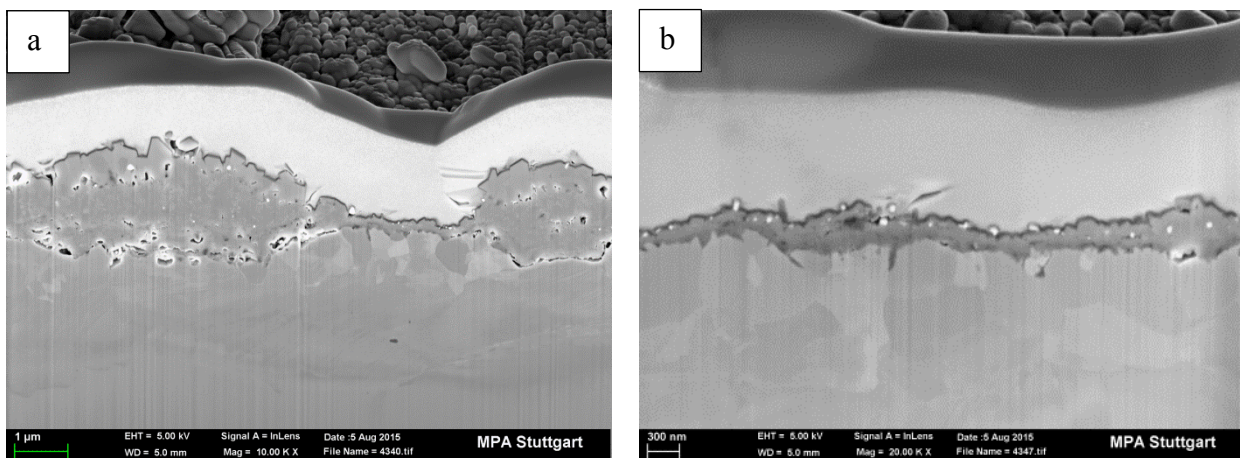


Abbildung 4-27: 1.4404 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C

In Abbildung 4-28 und in Abbildung 4-29 sind die Ergebnisse der Markerversuche für den nichtrostenden Stahl 1.4571 sowie für den hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 dargestellt. Die

Marker des Stahls 1.4571 sind identisch wie in 1.4404 verteilt: sie liegen in dünnen Oxidschichtbereichen (Abbildung 4-28b) obenauf, während sie in den dicken Bereichen (Abbildung 4-28a) zwischen den einzelnen Lagen verteilt zu sein scheinen.

Im Werkstoff 1.4903/T91 ist die Ausprägung der dicken (Abbildung 4-29a) und dünnen Oxidschichtbereiche (Abbildung 4-29b) weniger stark. Dadurch ist eine eindeutige Interpretation des Ergebnisses kaum möglich. Prinzipiell scheinen die Marker aber ähnlich wie bei den beiden nichtrostenden Stählen positioniert zu sein.

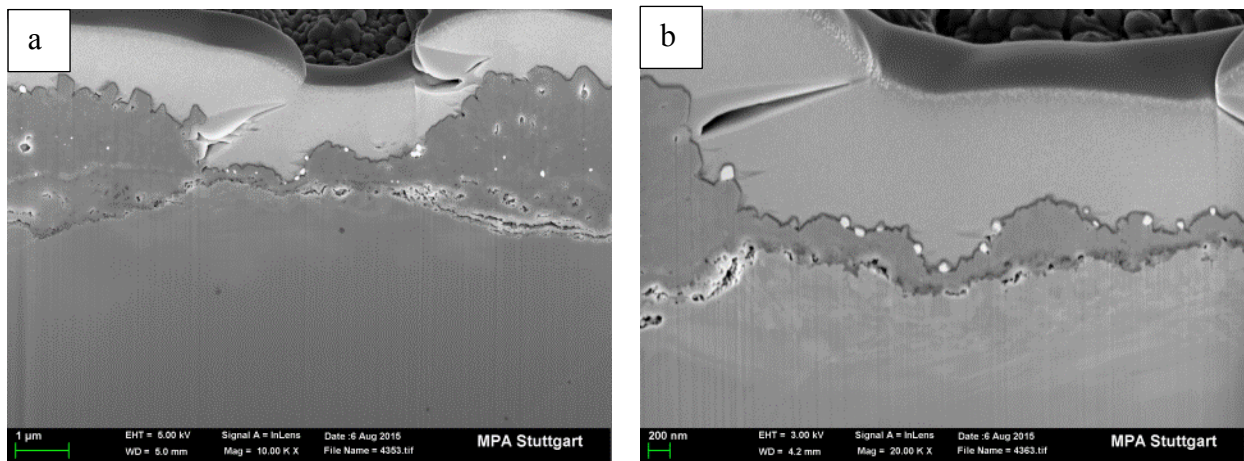


Abbildung 4-28: 1.4571 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C

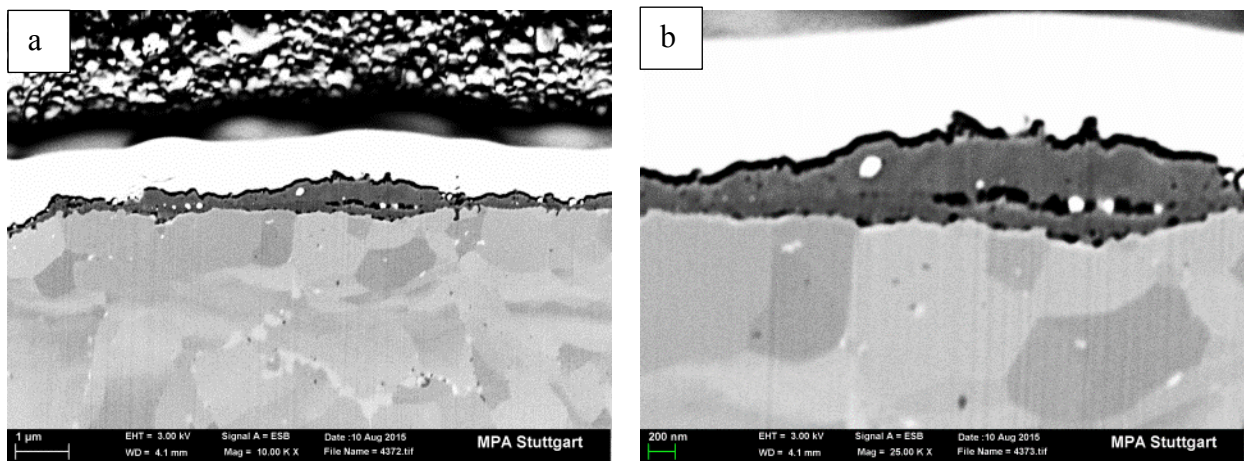


Abbildung 4-29: 1.4903/T91 - Goldmarker nach 432 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560 °C

4.3.2.d Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von der Atmosphäre (Proben ohne Salz)

Um den Einfluss der Nitratsalzsäure auf den Mechanismus der Oxidschichtbildung zu untersuchen sowie die verursachten Unterschiede der gebildeten Oxidschichten hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Haftung, Porosität sowie Dicke zu identifizieren, wurden zum Vergleich Proben von 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 bei 560°C an Luft ausgelagert. In Abbildung 4-30, Abbildung 4-31 und Abbildung 4-32 sind jeweils die Querschnitte der in Salzsäure und an Luft bei 560°C gebildeten Oxidschichten nach 1008 h Auslagerung der nichtrostenden Stähle 1.4404 und 1.4571 sowie des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 zu sehen. 1.4404 zeigt, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, dünne und dicke Oxidschichtbereiche nach der Auslagerung in Solarsalz (Abbildung 4-30a).

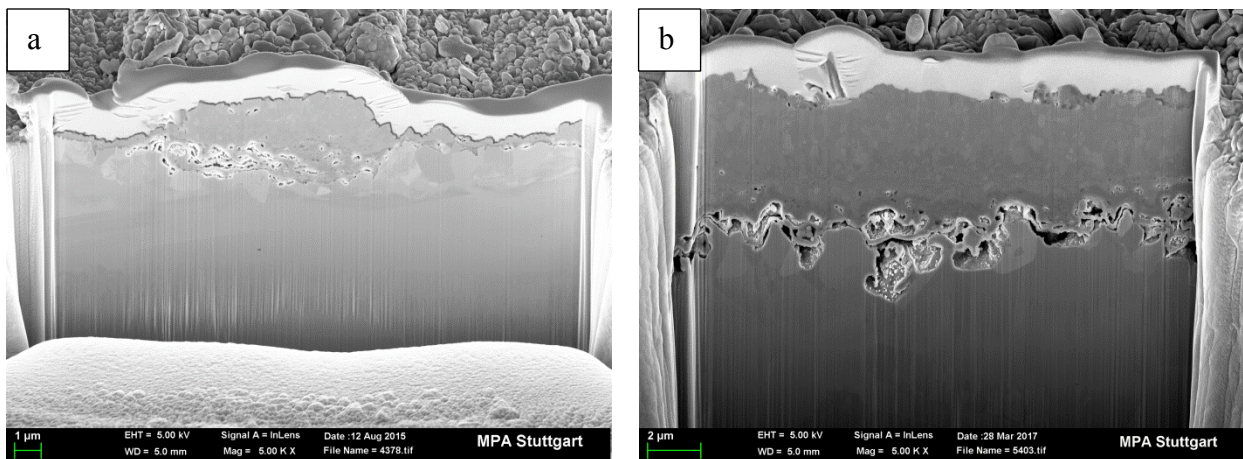


Abbildung 4-30: 1.4404 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft

Die an Luft gebildete Oxidschicht (Abbildung 4-30b) zeigt kein identisches Verhalten. Die Oxidschicht ist ebenfalls mehrlagig, aber eher kompakt und besonders auffällig ist eine extreme Porosität sowie dadurch verursachte Spalte an der Grenze zwischen Oxid und Grundmaterial. Weiterhin hat die Oxidschicht eine deutlich höhere Dicke. In Salzsäure ist sie nach 1008 h maximal 2 µm dick, während sie an Luft eine Dicke bis zu 5 µm erreicht.

Die Oxidschicht des austenitischen nichtrostenden Stahls 1.4571 hat nach Auslagerung an Luft (Abbildung 4-31b) mit 1 µm eine geringere Dicke als die in Salzsäure gebildete Schicht in Abbildung 4-31a (1 - 2,5 µm). Auch bei diesem Werkstoff ist die Ausprägung der Porosität in der Oxidschicht, die an Luft gebildet wurde, deutlich stärker, was zu einer deutlich schlechteren Haftung dieser Schichten führen sollte.

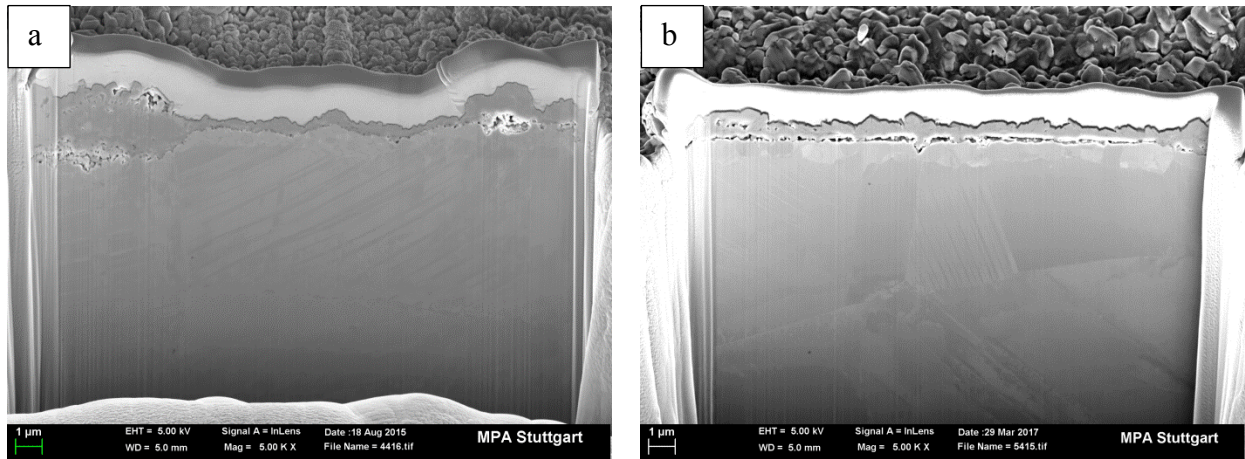


Abbildung 4-31: 1.4571 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft

Am deutlichsten ist der Unterschied hinsichtlich der Oxidschichtbildung in Salzschnmelze und an Luft beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91. Während die in Salzschnmelze gebildete Schicht (Abbildung 4-32) dünne und dicke Bereiche aufweist und eine Dicke bis maximal 1 μm hat, ist die Oxidschicht, die sich an Luft auf diesem Werkstoff gebildet hat, deutlich dicker. Die Gesamtdicke erreicht ca. 10 μm ; zudem ist auch bei diesem Material die stark ausgeprägte Porosität an der Grenzfläche zu sehen. Auf keinem der drei untersuchten Stähle ist die Oxidschicht demnach nach demselben Mechanismus, wie in Solarsalz, gewachsen. Dort waren die dünnen und dicken Bereiche das auffälligste Merkmal der gebildeten Oxidschichten.

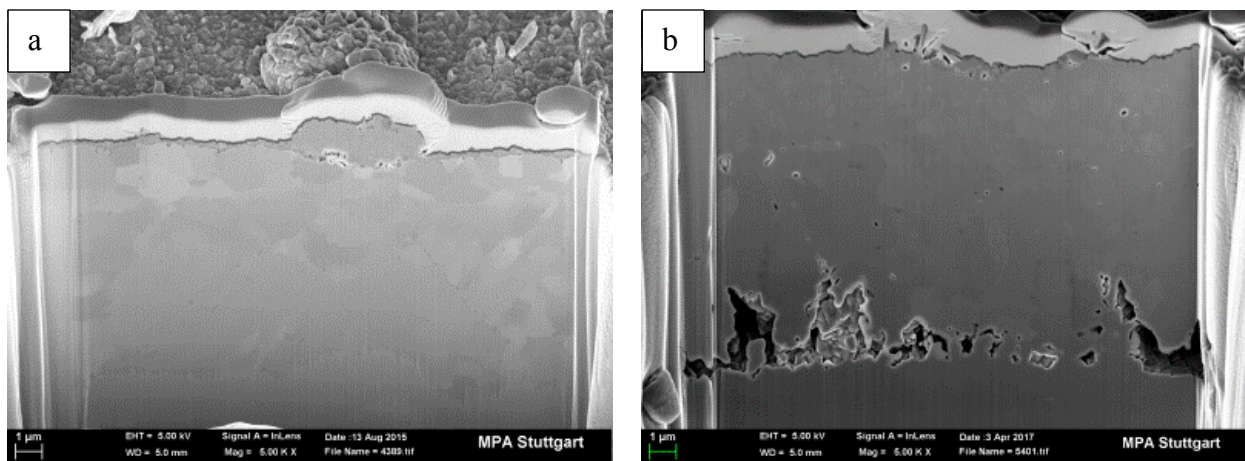


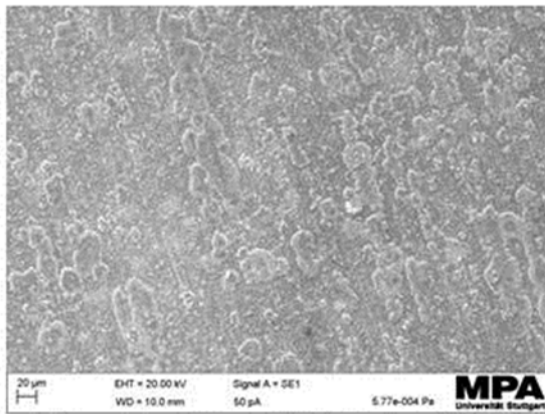
Abbildung 4-32: 1.4903/T91 nach 1008 h bei 560°C in (a) Solarsalz (99,5 % Reinheit) und (b) Luft

4.3.3 Zyklische Oxidation - Charakterisierung der Oxidschichten

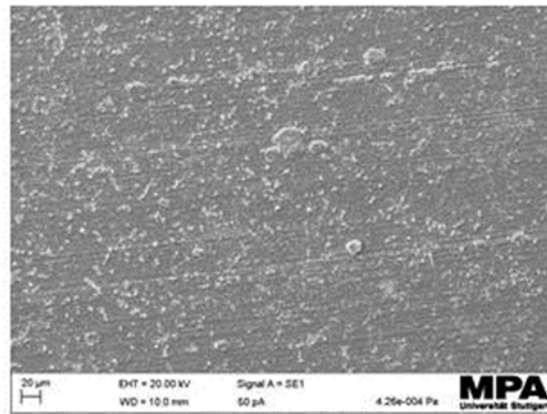
Die Anfälligkeit der gebildeten Oxidschichten unter zyklischer Temperaturbelastung aufzureißen oder abzuplatzen wurde anhand der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Versuche untersucht. Die Ergebnisse aller sechs untersuchten Stähle (ohne Voroxidation) ist in Abbildung 4-33 anhand von REM-Aufnahmen der Oxidschichten dargestellt.

Die Beschaffenheit der gewachsenen Oxidschichten ist ähnlich zu den bei isothermer Oxidation bei 560°C gebildeten Schichten. Nur beim stabilisierten nichtrostenden Stahl 1.4541 können auf der Oberfläche abgeplatzte Oxidschichtreste identifiziert werden. Dieses Verhalten bestätigt die bereits in Abschnitt 4.3.1.b vorgestellten Ergebnisse bezüglich der gravimetrischen Auswertung. Es kann davon ausgegangen werden, dass es nicht zum Abplatzen von dicken Oxidschichten aufgrund der thermischen Zyklierung gekommen ist. Vielmehr weisen die unter zyklischer Belastung ausgelagerten Proben eher etwas dünnere weniger deckende Oxidschichten auf. Grund hierfür ist vermutlich teilweise die geringere Temperatur von 350°C bei der zyklischen Belastung.

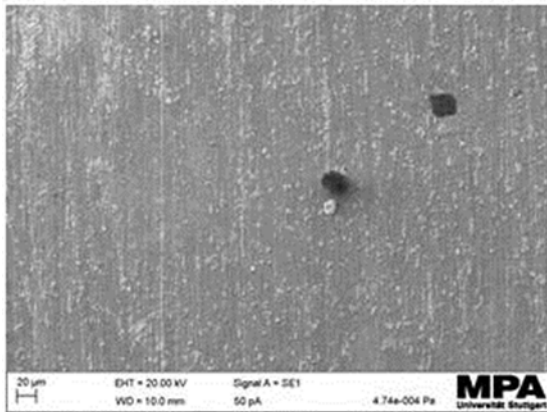
Auf die Darstellung der mikroskopischen Ergebnisse der voroxidierten Proben, die anschließend zyklisch ausgelagert wurden, soll an dieser Stelle verzichtet werden, da sich ebenfalls keinerlei Hinweise auf ein Abplatzen oder Aufreißen der gebildeten Oxidschichten unter zyklischer Temperaturbelastung ergeben haben.



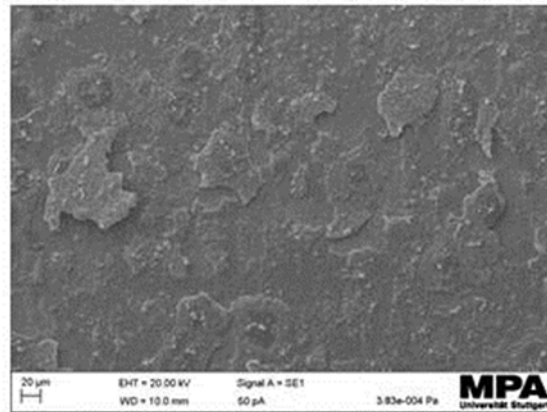
1.4301



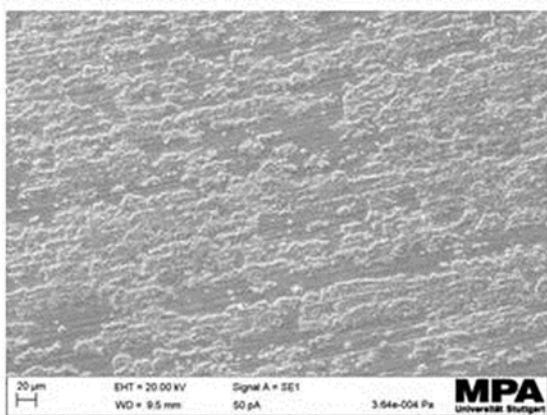
1.4307



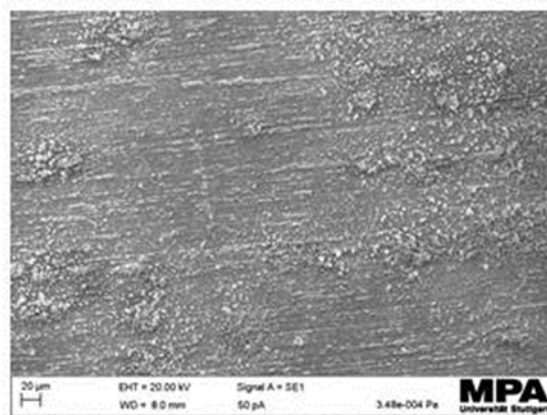
1.4404



1.4541



1.4571



T91

Abbildung 4-33: Oberflächen von 1.4301, 1.4307, 1.4404, 1.4541, 1.4571 und 1.4903/T9, zyklisch ausgelagert zwischen 350 und 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)

4.3.4 Charakterisierung der Mikrostruktur im Grundwerkstoff

Bereits anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der im FIB präparierten Querschnitte der Proben konnten besonders nach einer Auslagerungszeit von 3000 h Auswirkungen bzw. Änderungen im Grundmaterial identifiziert werden. Da die Mikrostruktur des Werkstoffs von entscheidender Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit sowie mechanische Beständigkeit ist, wurden weitere Analysen der Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die drei Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 anhand von Proben, die 3000 h in 60 % NaNO_3 und 40 % KNO_3 bei 560°C ausgelagert waren, in den folgenden Abschnitten dargestellt.

4.3.4.a *Charakterisierung von 1.4404*

In Abbildung 4-34 sind eine Übersichtsaufnahme des Werkstoffs 1.4404 im Randbereich des Grundmaterials zum Übergang Oxid sowie in dem in der Abbildung markierten Bereich durchgeführte flächige EDX-Analysen der Elemente Chrom und Nickel zu sehen.

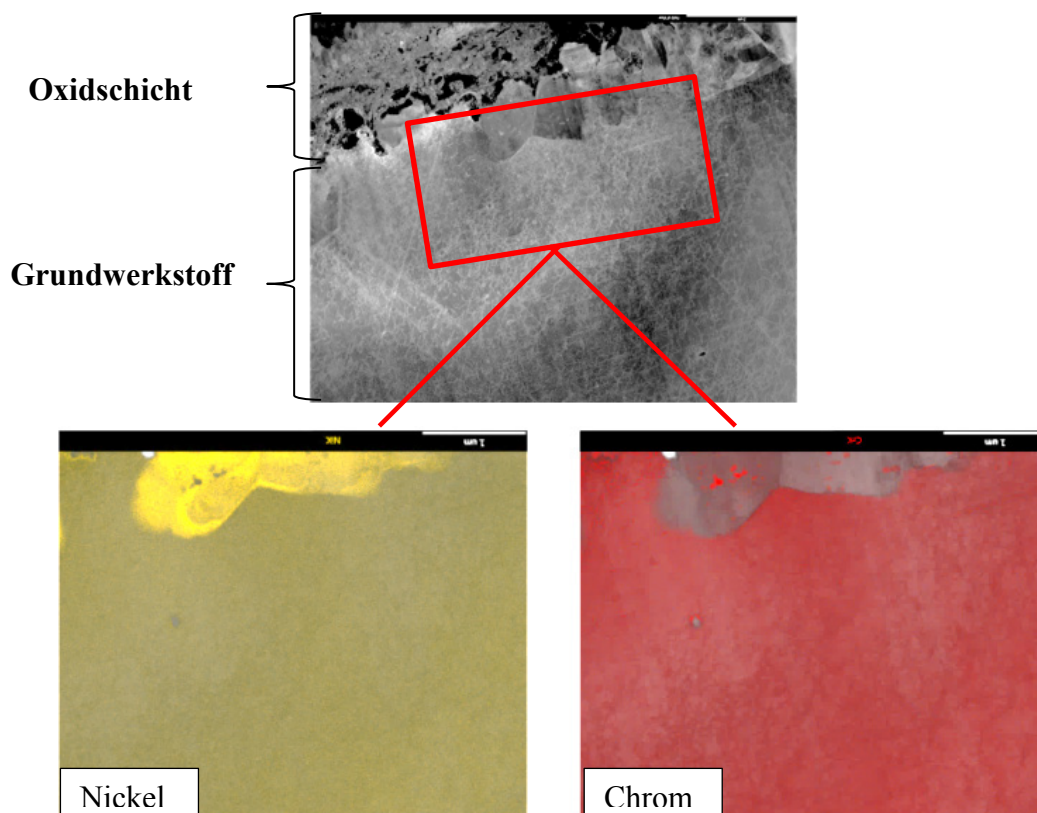


Abbildung 4-34: EDX-Mapping der Phasengrenze Oxid/Grundwerkstoff an 1.4404 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Im oberen Bereich des Grundwerkstoffs haben sich am Übergang zur Oxidschicht Ni-reiche Strukturen/Körner, in denen zusätzlich Cr-haltige Ausscheidungen vorliegen, gebildet. Eine vergrößerte Darstellung eines solchen Ni-reichen Korns und die zugehörigen EDX-Mappings sind in Abbildung 4-35 dargestellt. Die Körner haben einen deutlich höheren Nickelgehalt als die restliche Matrix. Die darin vorhandenen Ausscheidungen lassen sich als vorwiegend Cr-, und N-haltig identifizieren. Es können aber auch Anteile an Molybdän und Vanadium diesen Ausscheidungen zugewiesen werden.

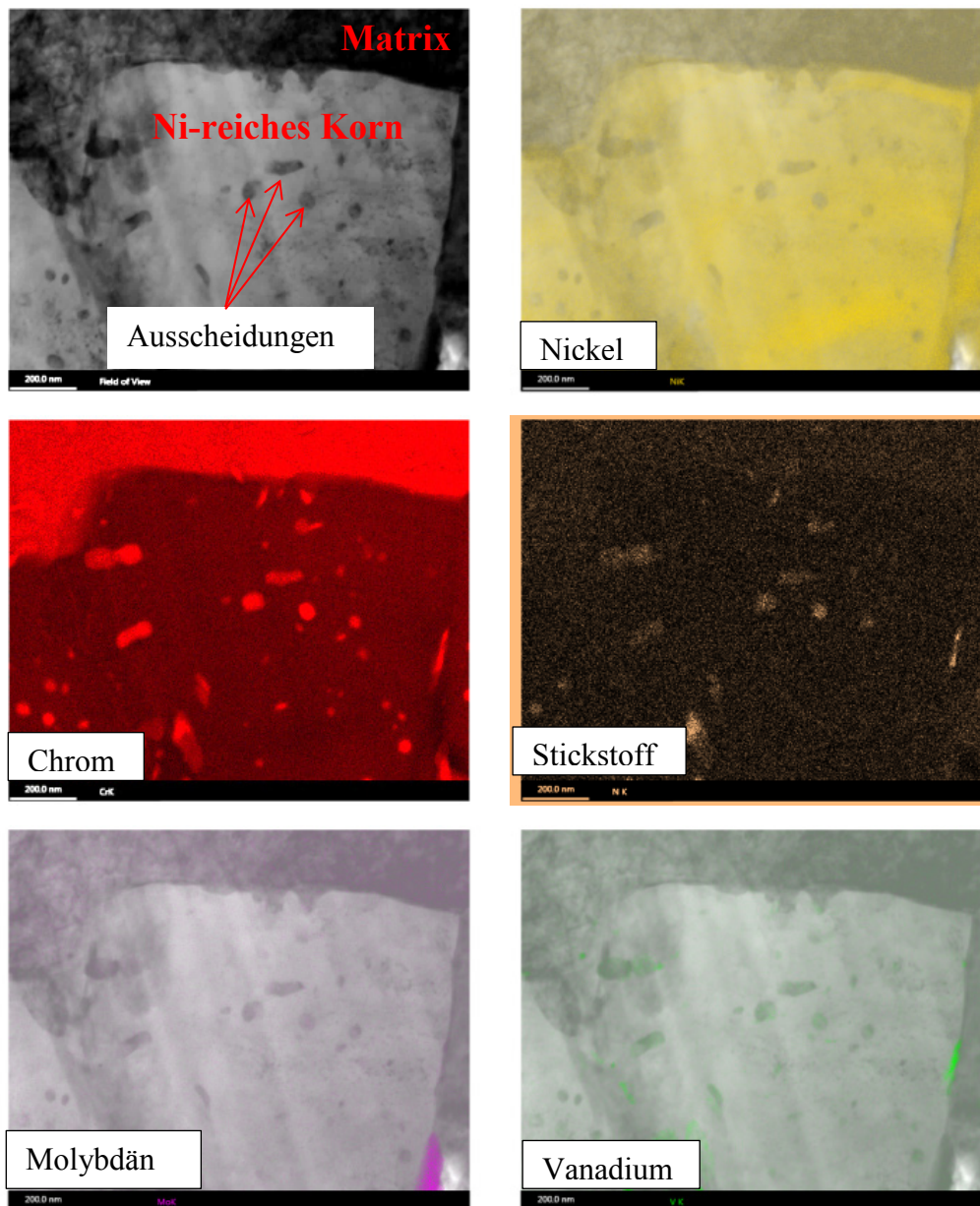


Abbildung 4-35: EDX-Mapping der Nickelreichen Körner mit Ausscheidungen an 1.4404

4.3.4.b Charakterisierung von 1.4571

Eine REM-Übersichtsaufnahme des Bereichs Grundwerkstoff/Oxid des stabilisierten Stahls 1.4571 sowie EDX-Mappings der Elemente Nickel und Chrom sind in Abbildung 4-36 wiedergegeben. Direkt am oberen Bereich des Grundwerkstoffs am Übergang zur Oxidschicht wurden eine dünne Ni-reiche Schicht sowie unterhalb kugelförmige Ni-haltige Ausscheidungen detektiert. Sowohl die Ausscheidungen als auch die Ni-reiche Schicht sind nahezu Cr-frei.

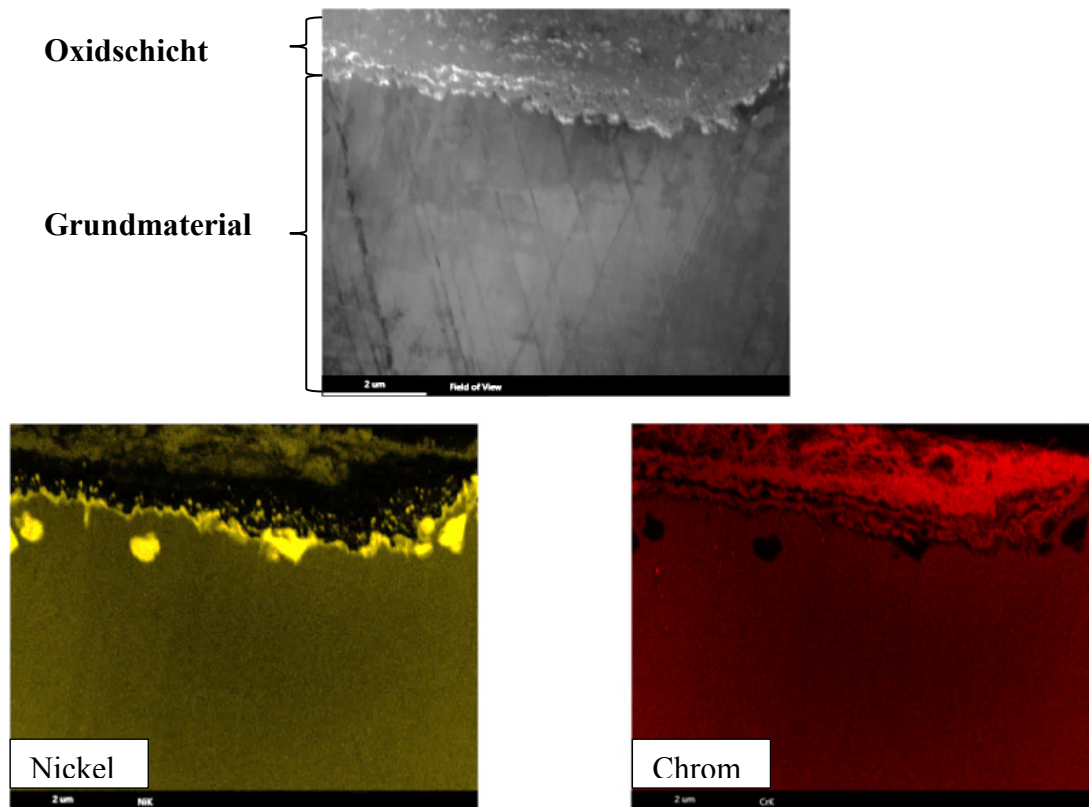


Abbildung 4-36: EDX Mapping der Phasengrenze Oxid/Grundwerkstoff an 1.4571 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Eine Vergrößerung einer Ni-reichen kugelförmigen Ausscheidung ist in Abbildung 4-37 zu sehen. Anhand der flächigen EDX-Analysen kann schlussgefolgert werden, dass diese zusätzlich zu Nickel auch Eisen enthalten. Der Fe-Gehalt der Ausscheidungen liegt allerdings deutlich unter den Anteilen an Eisen in der restlichen Matrix. Bestätigt werden kann, dass die Ausscheidungen kein oder nur sehr wenig Chrom enthalten.

Im selben Bereich des Grundgefüges von 1.4571 wurde an der Korngrenze eine linienförmige EDX-Analyse durchgeführt. Die gemessene Linie ist in Abbildung 4-38 in grüner Farbe dargestellt.

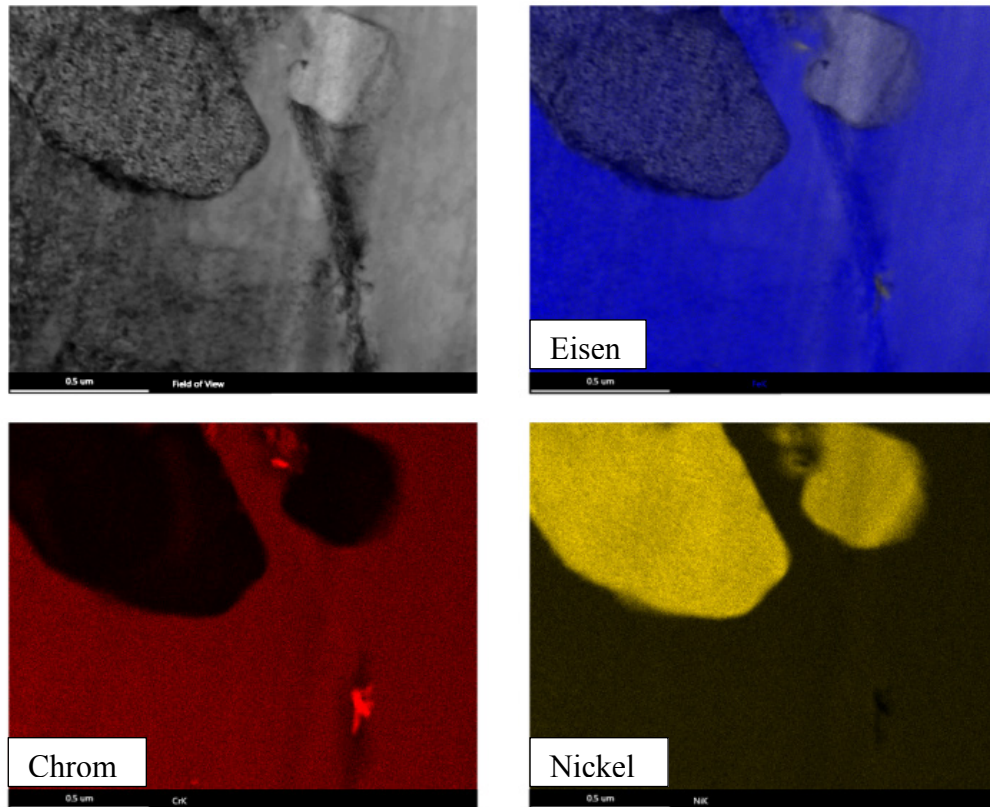


Abbildung 4-37: EDX-Mapping der Ni- reichen Ausscheidungen an 1.4571

Eine Anreicherung von Chrom, Molybdän und Stickstoff wird direkt neben der Korngrenze beobachtet. Im Gegensatz dazu kann eine Verarmung an Nickel im Randbereich der Korngrenze identifiziert werden. Ein Grund für die Anreicherung an Chrom könnte Ausscheidungsbildung z.B. in Form von Cr-Nitriden neben der Korngrenze sein.

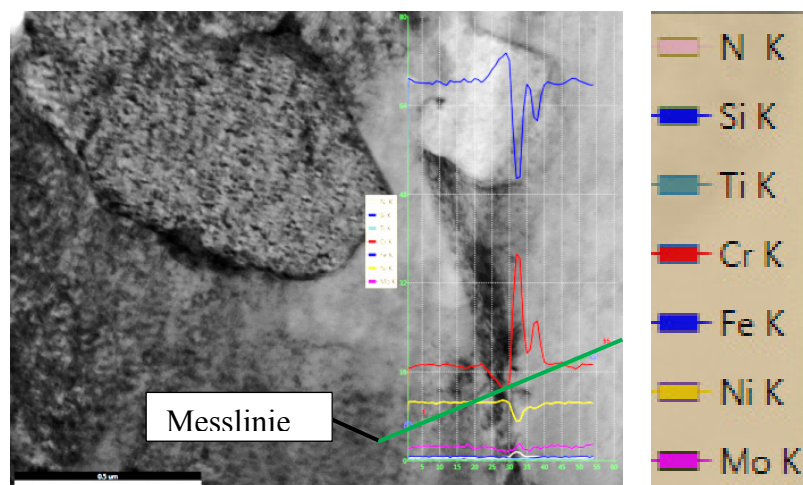


Abbildung 4-38: Linienförmige EDX-Analyse über die Korngrenze an 1.4571

4.3.4.c Charakterisierung von 1.4903/T91

Bereits in den FIB-Aufnahmen nach 3000 h Auslagerung (Abschnitt 4.3.2.a.3) wurden Änderungen im Grundmaterial des Werkstoffs 1.4903/T91 festgestellt. Eine Aufnahme des Grundgefüges dieses Werkstoffs sowie eine Detailaufnahme sind in Abbildung 4-39 zu sehen. Nadelförmige Ausscheidungen unterschiedlicher Größe sind im kompletten Grundmaterial dieses Werkstoffs verteilt.

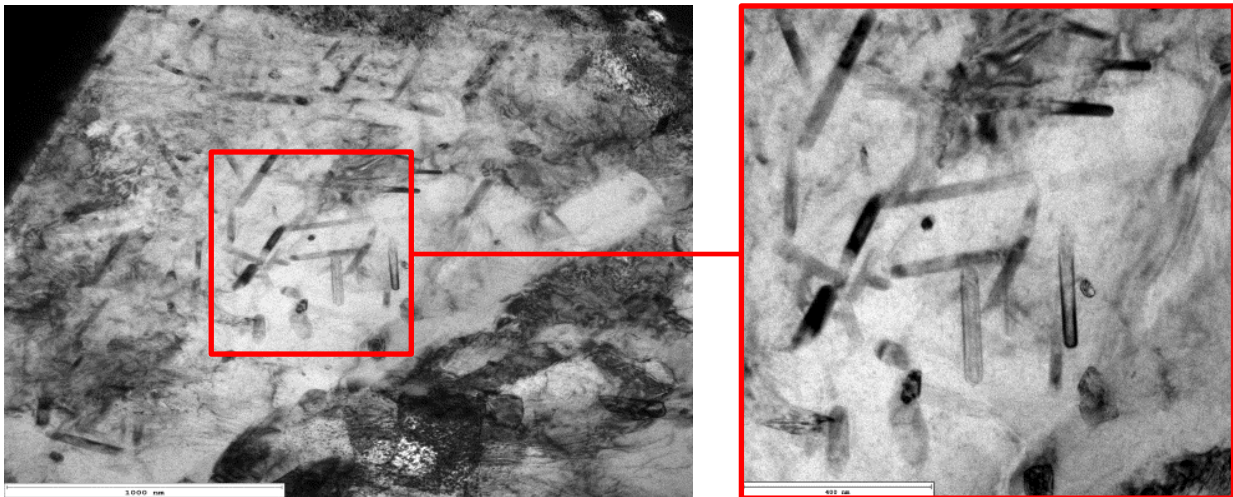


Abbildung 4-39: TEM-Aufnahme an 1.4903/T91 nach 3000 h in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C - nadelförmige Ausscheidungen

Um die chemische Zusammensetzung dieser nadelförmigen Ausscheidungen zu klären, wurden flächige EDX-Analysen durchgeführt. Der zugehörige Bildausschnitt und die EDX-Analysen der Elemente Mangan, Chrom und Stickstoff sind in Abbildung 4-40 dargestellt. Die chemische Analyse lässt schlussfolgern, dass sich im gesamten Grundmaterial des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 nadelförmige Ausscheidungen, die sowohl Chrom, Mangan und Stickstoff enthalten, gebildet haben. Auf eine quantitative Auswertung der EDX-Analysen soll an dieser Stelle verzichtet werden, da bspw. die Analyse von Stickstoff aufgrund seines sehr geringen Atomgewichts große Schwierigkeiten mit sich bringt. Zusätzlich ist eine quantitative Analyse der doch sehr kleinen und dünnen Nadeln aufgrund ihrer Größe nur mit erheblichen Einschränkungen möglich.

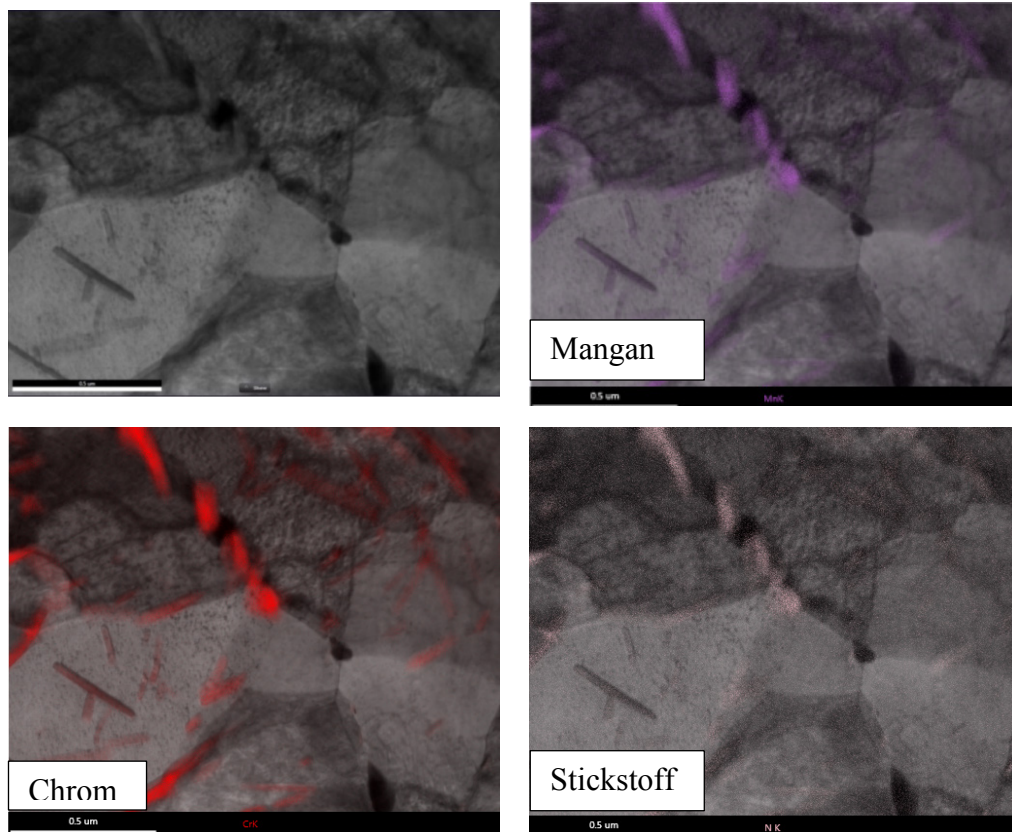
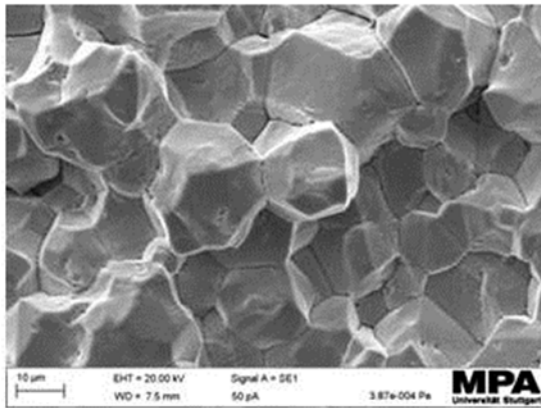


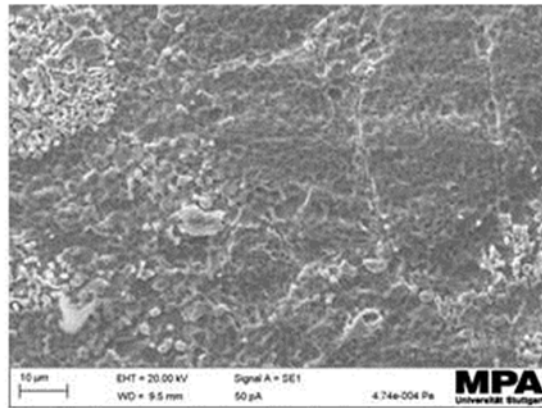
Abbildung 4-40: EDX-Mapping der nadelförmigen Ausscheidungen an 1.4903/T91

4.3.5 Analyse der Oberflächen nach dem Entfernen der Oxidschicht

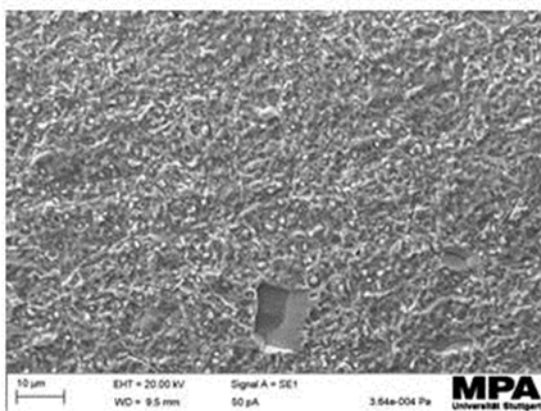
In Abbildung 4-41 sind die im REM aufgenommenen Probenoberflächen der sechs untersuchten Werkstoffe nach der Auslagerung in Solarsalz (Reinheit 99,5 %) bei 560°C für 1008 h nach dem Entfernen der Oxidschicht durch Beizen abgebildet. Anhand dieser Analyse konnten Aussagen über den korrosiven Angriff, der je nach Werkstoff variiert, gewonnen werden. Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4301 zeigt einen starken Angriff durch interkristalline Korrosion. Die beiden stabilisierten Stähle 1.4541 und 1.4571 weisen beginnende Sensibilisierung der Korngrenzen auf, wobei diese bei 1.4541 stärker fortgeschritten scheint und zusätzlich im Korninneren ein löchriger Angriff auftritt. Für 1.4307 und 1.4404 wurde vorwiegend ein flächiger Korrosionsangriff identifiziert. Bei 1.4404 sind allerdings auch stellenweise einzelne Körner herausgelöst. Der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 zeigt auf der gesamten Oberfläche einen starken flächigen korrosiven Angriff, der teilweise stärker und teilweise schwächer ausgeprägt ist. Die komplette Oberfläche wirkt jedoch stark angegriffen.



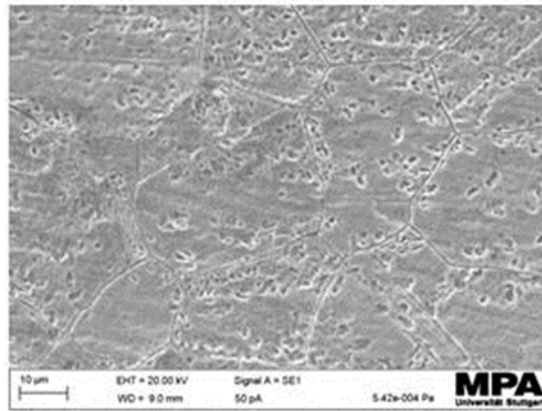
1.4301



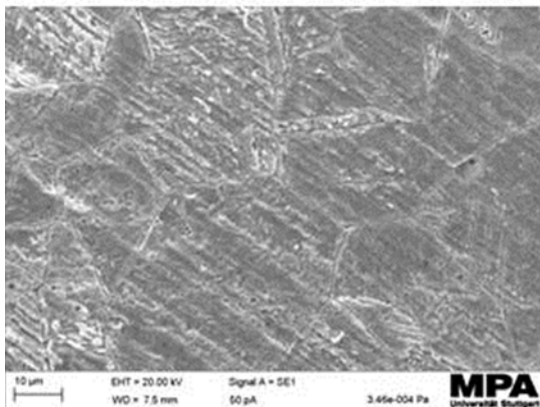
1.4307



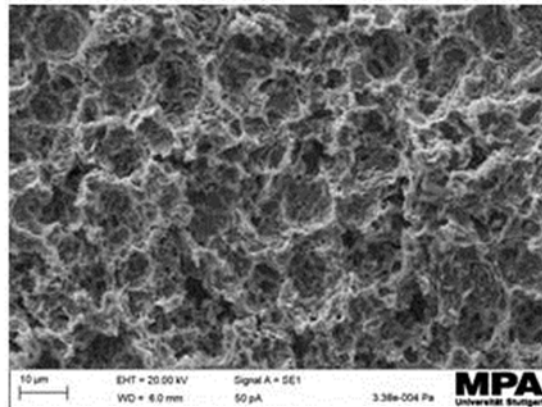
1.4404



1.4541



1.4571



T91

Abbildung 4-41: Oberflächen von 1.4301, 1.4307, 1.4404, 1.4541, 1.4571 und 1.4903/T9, ausgelagert für 1008 h bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) nach dem Entfernen der Oxidschicht

4.4 Zusammenfassung Oxidationsversuche

Die Ergebnisse der gravimetrischen Auswertung der Auslagerungsversuche ergaben hinsichtlich der Abtragsraten folgendes Werkstoffranking in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit und in kommerziellem Solarsalz:

$$1.4571 - 1.4404 - 1.4541 - 1.4903/T91 - 1.4307 - 1.4301$$

Dabei sinkt die Korrosionsbeständigkeit von links nach rechts.

Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4301 zeigt in den meisten Experimenten eine starke Anfälligkeit für interkristalline Korrosion und ist demnach nicht geeignet, um in Nitratsalzschnmelzen bei 560°C eingesetzt zu werden. Der Stahl 1.4307 unterscheidet sich nur durch seinen geringeren Kohlenstoffgehalt von 1.4301. Interkristalline Korrosion wurde bei diesem Stahltyp zwar nicht gefunden, die Abtragsraten waren jedoch vergleichbar mit denen von 1.4301.

Die Abtragsraten des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 liegen trotz des geringeren Chromgehalts als bei 1.4301 und 1.4307 im Mittelfeld der untersuchten Stähle.

1.4541 ist im Vergleich zu 1.4301 zusätzlich mit Titan stabilisiert, um eine Sensibilisierung und interkristalline Korrosion zu vermeiden. Die Abtragsraten sind etwas besser als für 1.4903/T91 und speziell nach 3000 h vergleichbar mit denen der besten Stähle 1.4404 und 1.4571.

1.4404 hat zusätzlich zur chemischen Zusammensetzung von 1.4301 einen Molybdän-Gehalt von ca. 2 %. Die Abtragsrate ist vergleichbar mit der von 1.4541.

Der stabilisierte austenitische nichtrostende Stahl 1.4571 ist quasi die mit Titan stabilisierte Variante von 1.4404. Diese Stabilisierung scheint, speziell nach kürzeren Auslagerungszeiten, die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Nach 3000 h ist die Abtragsrate mit 5 µm/a etwas geringer als die von 1.4404 und 1.4541 mit 7 µm/a in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit. Die beiden Stähle 1.4404 und 1.4571 enthalten von allen nichtrostenden Stählen mit ca. 10 % mehr Nickel als die restlichen mit 8-9 %.

Enthält die Salzschnmelze Cl⁻-Gehalte ab 0,5 Gew.-%, ändert sich das Ranking etwas. Während die Abtragsraten der nichtrostenden Stähle sogar etwas sinken, steigt die des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 von 0,021 mm/a auf 2,7 mm/a um einen Faktor von ca. 130 an. Zusätzlich scheint die Haftfestigkeit der Oxidschicht auf diesem Werkstoff mit höherem Anteil an Chloriden in der Schnmelze zuzunehmen. Die gebildete Oxidschicht zeigt ein stark abplatzendes Verhalten.

Ein nennenswerter Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe aufgrund thermischer Zyklierung zwischen 350 und 560°C konnte nicht festgestellt werden. Sowohl

blanke Metalloberflächen als auch Proben, die 1008 h voroxidiert wurden, zeigen ähnliche bis geringere Abtragsraten als bei der isothermen Auslagerung bei 560°C.

Bedingt durch ablaufende Zersetzungsreaktionen konnte durch chemische Analysen der Salzschnmelze nach der Auslagerung eine Änderung im Nitrat/Nitrit-Verhältnis festgestellt werden. Nitrat wird durch Reduktion in Nitrit umgewandelt, der Nitrit-Gehalt in der Schnmelze nimmt also zu. Weiterhin wurde in den Versuchsaufbauten während der Experimente braun gefärbtes Gas beobachtet, was für die Bildung von nitrosen Gasen, also einer weiteren Reaktion mit Bildung von NO_x spricht.

Nach der Auslagerung wurde vor allem in chloridhaltigen Salzschnmelzen eine Löslichkeit von Chrom beobachtet, wodurch das Chrom aus den Werkstoffen herausgelöst wurde. In der Schnmelze wurde bei 1.4903/T91 nach Auslagerung in Solarsalz mit 0,5 Gew.-% Chloriden ein Chromat-Anteil von 1,52 Gew.-% identifiziert. Inwieweit diese metallischen Anteile in der Salzschnmelze sowohl Einflüsse auf das Werkstoffverhalten und auf die Eigenschaften der Salzschnmelze haben, bleibt zu diskutieren.

Anhand der Massenzunahme in Abhängigkeit zur Auslagerungszeit ergab sich für die drei Stähle 1.4404, 1.4541, 1.4571, die ebenfalls die geringsten Abtragsraten aufwiesen, ein parabolisches Schichtwachstum, während die anderen Stähle 1.4301, 1.4307 und 1.4903/T91 eher ein lineares Wachstumsverhalten mit Gewichtsverlusten nach kurzen Auslagerungszeiten zeigten.

Für alle drei mittels mikroskopischer Untersuchungsmethoden analysierten Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 wurden für Auslagerungszeiten bis 1008 h jeweils zwei unterschiedlich ausgebildete Oxidschichtbereiche identifiziert. Es gab Bereiche, in denen der Grundwerkstoff durch eine dünne Cr-reiche Oxidschicht geschützt war und Bereiche in denen diese Schicht vermutlich abgeplatzt oder aufgerissen war und sich an diesen Stellen Mulden gebildet haben, die mit Cr,Fe-reichen porösem Oxid gefüllt waren. Oberhalb dieses porösen Oxids konnte Fe-reiches Oxid identifiziert werden. Mittels XRD - Analysen wurde festgestellt, dass die äußerste Fe-reiche Lage die sauerstoffreichste Eisenverbindung Hämatit (Fe_2O_3) ist. Direkt unterhalb liegt der sauerstoffärmere Magnetit (Fe_3O_4) vor, bzw. Mischkristallspinelle in der Form $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, deren Chromanteil in der Nähe der Grenze zum Grundwerkstoff zunimmt. Eine reine Cr-Oxidschicht konnte aufgrund der XRD-Messung unter streifendem Einfall, die nur oberflächennahe Phasen identifiziert, nicht nachgewiesen werden. Nach 3000 h wurde auf allen Werkstoffen mittels FIB eine Na,Fe-haltige Oxidschicht beobachtet, die mittels XRD als Na_2FeO_4 identifiziert werden konnte.

Die Auswirkungen der Auslagerung nach 3000 h bei 560°C in nitrathaltiger Salzschnmelze auf den Grundwerkstoff wurden mittels TEM-Untersuchungen charakterisiert. Beim austenitischen

nichtrostenden Stahl 1.4404 wurden an der Grenze zum Oxid Ni-reiche Körner gefunden, die zusätzlich runde Cr-haltige Ausscheidungen enthalten.

An der Grenze zwischen Oxid und Grundmaterial des stabilisierten nichtrostenden Stahls 1.4571 wurden eine Ni-reiche Schicht sowie kugelförmige Ni-haltige Ausscheidungen gefunden. Innerhalb dieser kugelförmigen Ausscheidungen, wurde keinerlei Chrom identifiziert, aber ein geringerer Anteil an Eisen als in der restlichen Werkstoffmatrix. Mittels linienförmiger EDX-Analyse konnte neben der Korngrenze die Ausscheidungsbildung von Chrom beobachtet werden, was in Einklang steht mit der Beobachtung, dass dieser Stahl nach der Auslagerung meistens eine Sensibilisierung der Korngrenzen, die durch eine Verarmung an Chrom entsteht, aufwies.

Beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 wurden vollständig in der Matrix verteilte Cr,Mn-Nitride in Form von Nadeln identifiziert. Inwiefern diese Ausscheidungen, die mechanische Stabilität und Korrosionsbeständigkeit dieses Materials beeinflusst, bleibt zu diskutieren.

5 Elektrochemische Charakterisierung

5.1 Versuchsaufbau und –durchführung

Zur Durchführung elektrochemischer Messmethoden wurde ein Ofen verwendet, der mit einem vertikalen Quarzglasrohr, das oben mit einer eigens entwickelten Schliffkappe verschlossen wurde, ausgestattet war. Zur Aufzeichnung und Steuerung der elektrochemischen Messungen wurde ein Potentiostat des Typs Interface 1000 der Firma Gamry verwendet (siehe Abbildung 5-1a). In dem Quarzglasrohr befand sich ein Tiegelaufbau (Abbildung 5-1b), um die Messung exakt im Zentrum des Ofens durchführen zu können und damit eine konstante und exakte Temperatur während der Messung zu gewährleisten. Die drei Elektroden wurden jeweils in separate Quarzglasrohre eingeführt und mittels Schraubverbindungskappen in der Schliffkappe fixiert. Die Position der Elektroden, wie sie in einem 3-Elektroden-Aufbau empfohlen wird [91], wurde bereits bei der Gestaltung der Schliffkappe bedacht und vorgegeben.

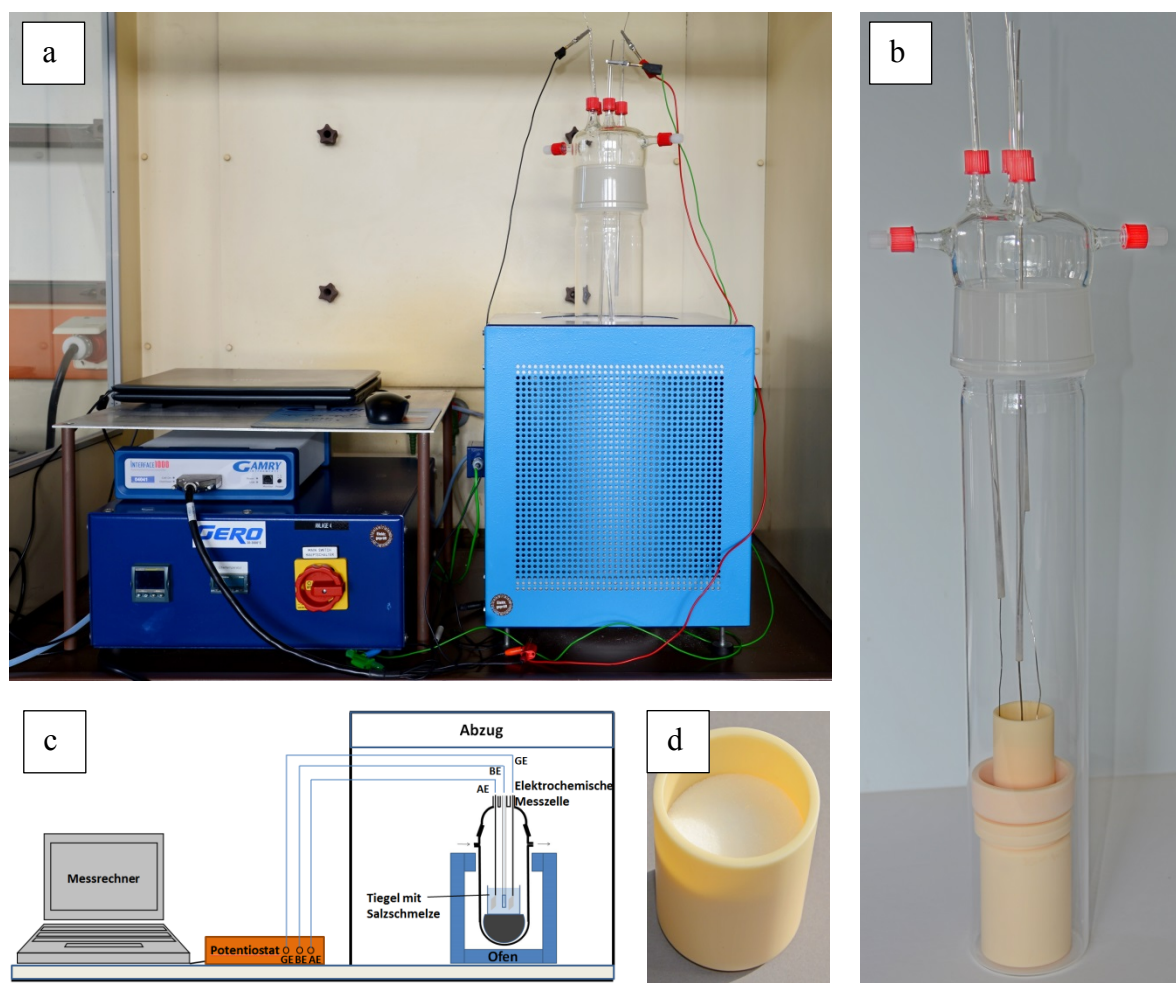


Abbildung 5-1: Aufbau des elektrochemischen Messplatzes mit Aufbau der Messzelle

Als Arbeitselektrode fungierte der zu prüfende Werkstoff, der nach dem Schleifen bis Körnung P600 an einen Draht angeschweißt wurde (siehe Kapitel 3.3.3), während sowohl die Gegen-, als auch die Bezugselektrode aus einem Platindraht mit 1 mm Durchmesser bestand. Die Gegenelektrode wurde im unteren Bereich aufgewickelt, um ein günstiges Flächenverhältnis zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu erzielen. Bei Platin handelt es sich lediglich um eine Quasi-Bezugselektrode, daher ist eine Angabe der Potentialverschiebung zur Standard-Wasserstoff-Elektrode nicht möglich. Ein Vergleich verschiedener Werkstoffe mit derselben Elektrode ist jedoch unproblematisch. Vor Beginn der Messungen wurde das Solarsalz, das in den obersten Aluminiumoxidtiegel eingefüllt wurde (Abbildung 5-1d), auf die jeweilige Messtemperatur aufgeheizt. Anschließend wurden die Elektroden an den Potentiostaten angeschlossen (Abbildung 5-1c) und während des Eintauchvorgangs der Elektroden in die Schmelze wurde das entsprechende Messprogramm gestartet. Die elektrochemische Charakterisierung wurde vorwiegend an den drei Werkstoffen 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 durchgeführt. Die Ergebnisse anderer Werkstoffe sind im zugehörigen Projektabschlussbericht [1] dargestellt.

5.1.1 Ruhepotential – Messungen

Zu Beginn wurde für zwei Stunden an allen Proben das freie Korrosionspotential (OCP) gemessen. Das OCP wird ohne Beaufschlagung einer Spannung oder eines Stroms, d.h., ohne dass das System von außen beeinflusst wird, ermittelt. Damit sollte eine Stabilisierung des Systems gewährleistet und ein konstantes Ruhepotential ermittelt werden.

5.1.2 Stromdichte – Potential – Kurven

Im Anschluss an die Ruhepotentialmessungen wurde von allen Werkstoffen, außer an den bereits voroxidierten, eine zyklische Strom-Spannungs-Messung mit Hin- und Rückreaktion mit einer Scangeschwindigkeit von 0,05 mV/s im Bereich zwischen -0,6 und 0,8 V aufgenommen. Mithilfe dieser Methode sollte einerseits das Korrosionsverhalten der Werkstoffe untersucht werden und andererseits sowohl seitens der Salzschnmelze, als auch für die Probenoberflächen einheitliche Bedingungen für die nachfolgenden EIS- Messungen geschaffen werden.

5.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zur Untersuchung der gebildeten Oxidschichten, hinsichtlich ihrer Beständigkeit in Nitratsalzschmelzen wurden potentiostatische EIS-Messungen am Korrosionspotential E_{corr} , das aus der vorhergehenden I/E-Kurve entnommen wurde, im Frequenzbereich zwischen $1 \cdot 10^5$ Hz bis 0,01 Hz durchgeführt. Die Spannungsamplitude betrug ± 10 mV relativ zum jeweiligen gewählten Potential. Nach der elektrochemischen Charakterisierung wurden die gemessenen Kurven qualitativ und quantitativ mittels der Software Echem Analyst von Gamry ausgewertet und die Probenoberflächen mittels mikroskopischen Techniken dokumentiert.

5.2 *Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung*

Zu Beginn der elektrochemischen Charakterisierung in Salzschnmelzen wurden Vorversuche unternommen um eine geeignete Referenzelektrode für das vorliegende System zu identifizieren. Nach einer Literaturrecherche und durch die Komplexität der vorliegenden Bedingungen war die Auswahl von möglichen Referenzelektroden eher gering. Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung und Erprobung einer Referenzelektrode auf Ag/AgNO₃-Basis dargestellt.

5.2.1 Entwicklung einer Referenzelektrode

Das Referenzelektroden-System der Form Ag/AgNO₃ + KNO₃-NaNO₃ nach Flengas [102] wurde dahingehend überprüft, ob es sich zur Verwendung in Nitratsalzschnmelze bei hohen Temperaturen eignet. Dabei diene ein Silberdraht, der in die AgNO₃-Salzmischung eintaucht, als metallischer Leiter. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5-2 dargestellt.



Abbildung 5-2: Ag/AgNO₃ Referenzelektrode

Um die Funktionalität der Referenzelektrode zu gewährleisten, musste das Glasrohr folgende Anforderungen erfüllen:

- Hohe elektrische Leitfähigkeit (bewegliche Ionen)
- Beständigkeit bis 560°C
- Geringer Wärmeausdehnungskoeffizient

Aufgrund dieser Voraussetzungen wurden zwei verschiedene Glassorten in Betracht gezogen, die jedoch beide Nachteile mit sich bringen. Quarzglas, das zwar temperaturbeständig bis weit über 560°C ist, verfügt nicht über eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit durch bewegliche Ionen. Hier wäre das Einsetzen einer Fritte in eine kleine Öffnung am unteren Ende der Elektrode notwendig, um einen Ionenaustausch zwischen den Elektrolyten zu gewährleisten. Duranglas besitzt zwar eine genügend hohe Leitfähigkeit, sein Erweichungspunkt liegt aber mit ca. 530°C knapp unterhalb der 560°C, bei denen die Experimente durchgeführt werden. Es wird dennoch angenommen, dass die Stabilität bei 560°C ausreichend ist. Da Duranglas deutlich kostengünstiger als Quarzglas ist, wurde die Referenzelektrode für erste Vorversuche trotz dieser Einschränkung aus dieser Glasart gefertigt. Dazu wurde das Glasröhrchen (Durchmesser 6 mm) mit einer Mischung aus 60% NaNO₃, 40% KNO₃ und 0,1 mol/kg AgNO₃ gefüllt und ein Silberdraht (Durchmesser 1 mm) bis zum Ende des Glasrohres hineingeschoben. Anschließend wurde die Salzmischung in der Elektrode im Ofen bei 560°C für 2 Stunden aufgeschmolzen und danach langsam abgekühlt.

Es zeigte sich, dass die Elektrode auch nach langen Haltezeiten bei 560°C voll funktionstüchtig war und ein Aufschmelzen des Glasrohrs nicht beobachtet werden konnte. Im Anschluss sollte die verwendete Ag/AgNO₃-Referenzelektrode nach der Nernst'schen Gleichung nach Flengas et al. [102] geeicht werden. Die der Eichung zugrundeliegende Gleichung (5-1) auf Basis der Nernst'schen Gleichung lautet:

$$\Delta E = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg \frac{c_2}{c_1} \quad (5-1)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die Arbeitstemperatur in Kelvin, F die Faraday Konstante, c_2 die konstante AgNO₃-Konzentration in der Referenzelektrode und c_1 die variable AgNO₃-Konzentration in der Salzschnmelze.

Es wurden unterschiedliche AgNO₃-Konzentrationen in die Salzschnmelze eingewogen und das sich einstellende Potential jeweils mit der Ag/AgNO₃ Referenzelektrode gemessen und dieses mit dem nach Gleichung (5-1) berechneten Wert verglichen. Die Messwerte sollten, wie in Abbildung 5-3 dargestellt, auf einer lineare Eichkurve liegen.

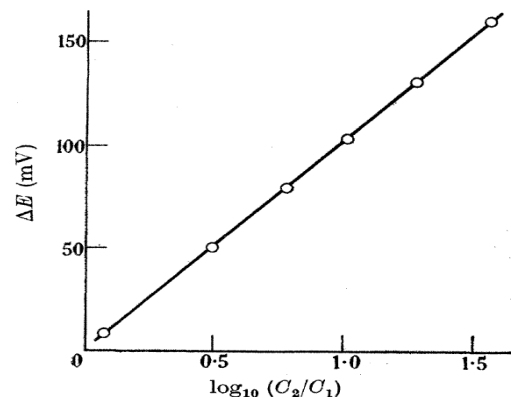
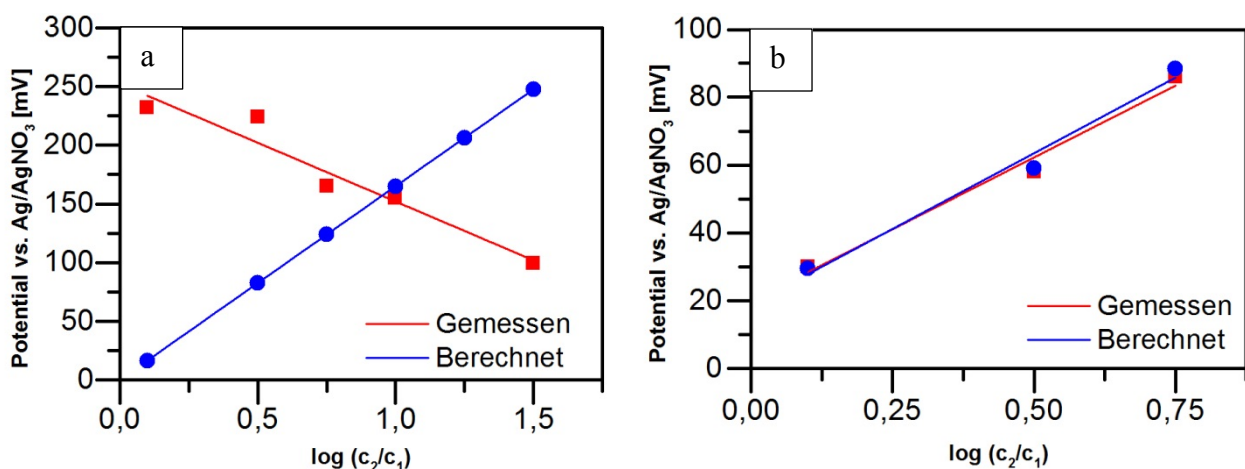


Abbildung 5-3: Eichung nach Nernst [102]

In Abbildung 5-4a sind die gemessene und die berechneten Kurven für die Nitratsalzschnmelzen vergleichend dargestellt. Es wird deutlich, dass die gemessenen Potentiale in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration in der Salzschnmelze einen linearen Verlauf zeigen (Abbildung 5-4a), jedoch nicht den nach Nernst berechneten. Die gemessene Kurve steht nahezu senkrecht zu der berechneten Eichkurve nach Nernst. Nach der Durchführung der Versuche wurde eine Graufärbung der Schnmelze beobachtet. Dies könnte durch die Zersetzung von AgNO_3 zu metallischem Silber und nitrosen Gasen verursacht werden, die laut Literatur bei ca. 440°C stattfindet, und wäre ein Grund, warum das Verhalten der Elektrode bei 560°C nicht der Nernst'schen Gleichung folgt. Eine weitere mögliche Erklärung könnte darin zu suchen sein, dass die Nernst'sche Gleichung auf Systeme mit heißen Salzschnmelzen als Elektrolyt nur bedingt anwendbar ist. Ein Grund hierfür könnte der grundsätzlich andersartige Ionentransport in der hochionischen Schnmelze als in wässrigen Lösungen sein.

Abbildung 5-4: Vergleich berechnete und gemessene Eichkurve nach Nernst (a) in Solarsalz bei 560°C und (b) in wässriger Nitratsalzlösung bei Raumtemperatur

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde das gesamte System in wässriger Form bei Raumtemperatur erneut untersucht, die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 5-4b dargestellt. Bei Raumtemperatur und in Wasser aufgelöstem Nitratsalz und Silbernitrat folgt die Ag/AgNO₃-Referenzelektrode der Nernst'schen Gleichung. Die gemessene Gerade ist nahezu identisch mit der errechneten Eichgerade.

Die Ergebnisse ergaben, dass die entwickelte Referenzelektrode unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht einsetzbar zu sein scheint; daher wurde nach anderen möglichen Referenzelektrodensystemen gesucht. Jedoch konnte keine geeignete Referenzelektrode, die sowohl den Einsatz unter erhöhter Temperatur, als auch eine Stabilität in den Nitratsalzmischungen aufweist, gefunden werden. Daher wurden alle folgenden Messungen mit einem Platindraht als Quasi-Referenzelektrode durchgeführt. Mit Platin als Referenzelektrode kann kein festes Bezugspotential angegeben werden, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die chemisch inerte Platinelektrode über die gesamte Versuchsdauer ein, wenn auch unbekanntes, so jedoch stabiles Potential aufweist, so dass vergleichende Messungen gegen dieses Potential problemlos möglich sind.

5.2.2 Vergleich der untersuchten Werkstoffe

Die Stromdichte - Potential - Kurven bei 410°C (a), 470°C (b), 520°C (c) und 560°C (d) sind in Abbildung 5-5 jeweils für die Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 dargestellt. Anhand der Stromdichten sowie der Kurvenverläufe können keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen bei allen Temperaturen mittels dieser Messmethode festgestellt werden. Lediglich bei 410°C (Abbildung 5-5a) ist eine Aufspaltung des Korrosionspotential E_{corr} sichtbar. Im Projektabschlussbericht [1] ist eine Auswertung mittels Tafelgeraden, wie in Abschnitt 2.3.4.b beschrieben, dargestellt. Die Auswertung lieferte jedoch keine relevanten zusätzlichen Aussagen.

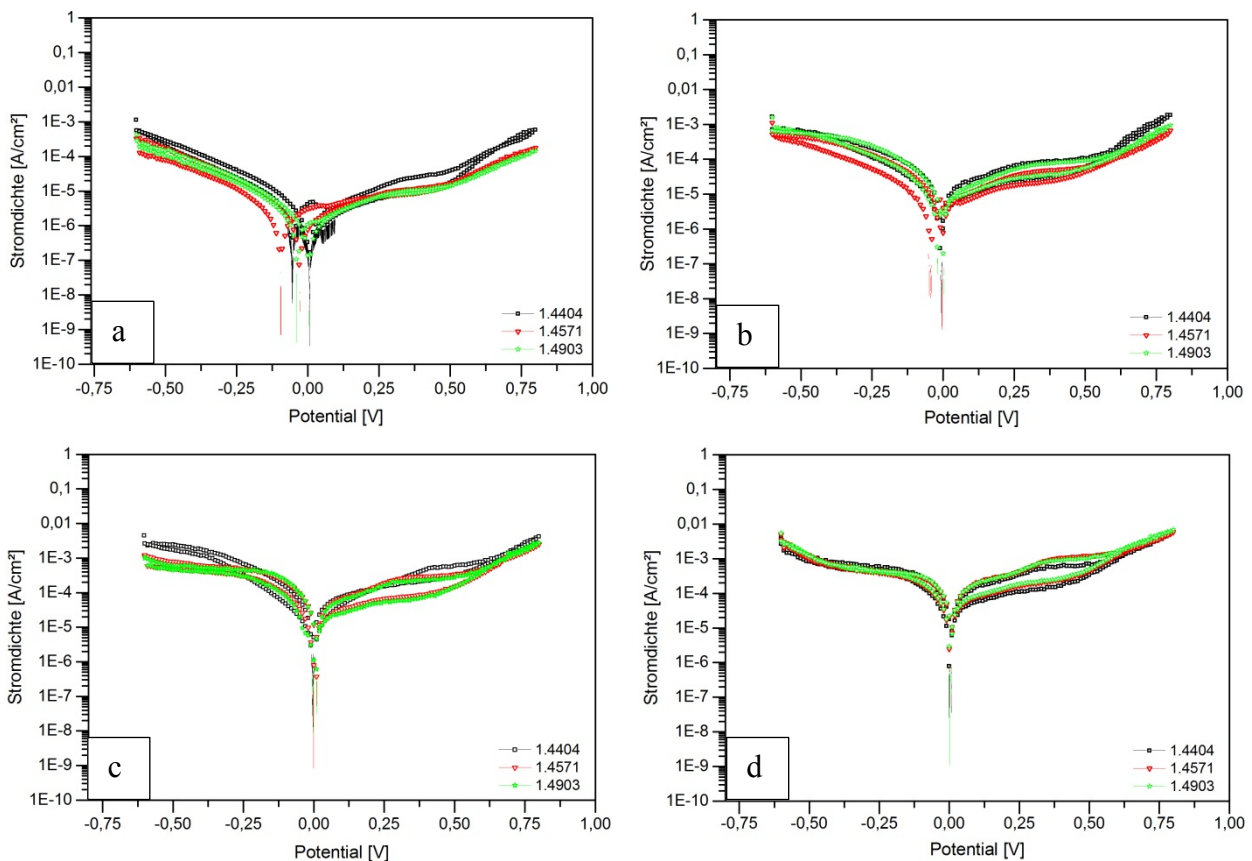


Abbildung 5-5: I/E - Kurven bei (a) 410, (b) 470, (c) 520 und (d) 560 °C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)

Die Impedanzspektren, Nyquist- und Bode-Plot, der Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91, die bei 560°C in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5-6 wiedergegeben. Auch in den EIS-Messungen der Werkstoffe ist kaum ein Unterschied detektierbar. Die kapazitiven Geraden im Bode Plot sowie der Polarisationswiderstand scheinen sich für die Materialien kaum zu unterscheiden. Lediglich der Phasenwinkel im Bode-Plot zeigt

für 1.4404 einen stärker ausgeprägten Peak, als für 1.4571 und 1.4903/T91. Die vermeintlichen Unterschiede der Werkstoffe im Nyquist-Plot lassen sich auf Messunsicherheiten im niederfrequenten Bereich zurückführen. Die EIS-Ergebnisse bei 520°C, 470°C und 410°C lassen ebenfalls keine Rückschlüsse auf ein differenziertes Werkstoffverhalten zu. Daher wurde von einer Darstellung in dieser Arbeit verzichtet.

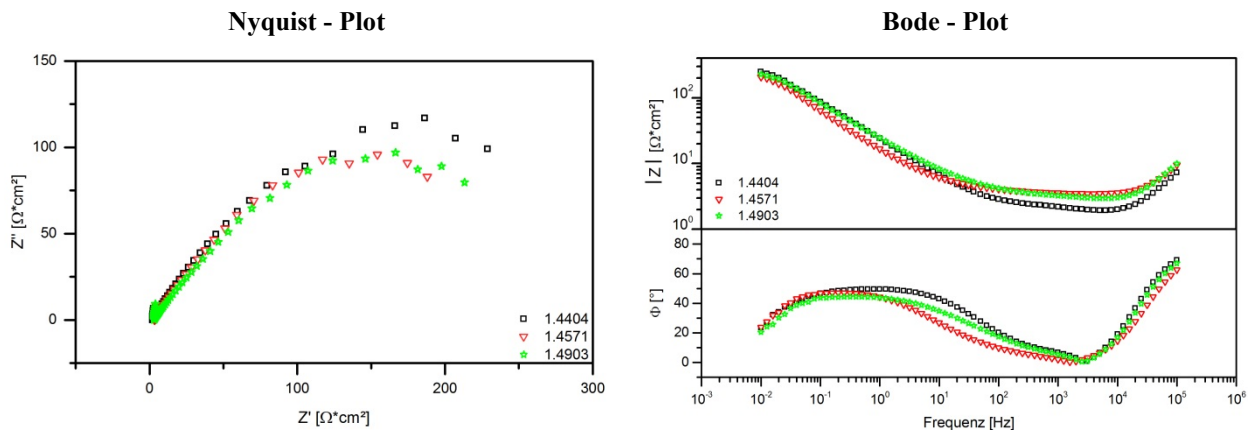


Abbildung 5-6: EIS von 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)

5.2.3 Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 5-7 a-c sind die Stromdichte-Potential-Kurven für die untersuchten Werkstoffe 1.4404 (a), 1.4571 (b) und 1.4903/T91 (c) jeweils in Abhängigkeit der Messtemperatur (zwischen 410 - 560°C) dargestellt. Für alle drei untersuchten Werkstoffe kann eindeutig eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden: Mit steigender Temperatur steigt auch die Stromdichte der Werkstoffe, während das Korrosionspotential E_{corr} nahezu konstant bleibt. Die Aufspaltung dieses Wertes ist, wie bereits im letzten Kapitel beobachtet, nur bei 410°C zu sehen. Weiterhin fällt auf, dass sich die Kurvenverläufe für Hin- und Rücklauf der Polarisationskurven deutlich unterscheiden. Das bedeutet, dass vermutlich entweder andere Reaktionen ablaufen oder zumindest dabei unterschiedliche Stoffmengen umgesetzt werden.

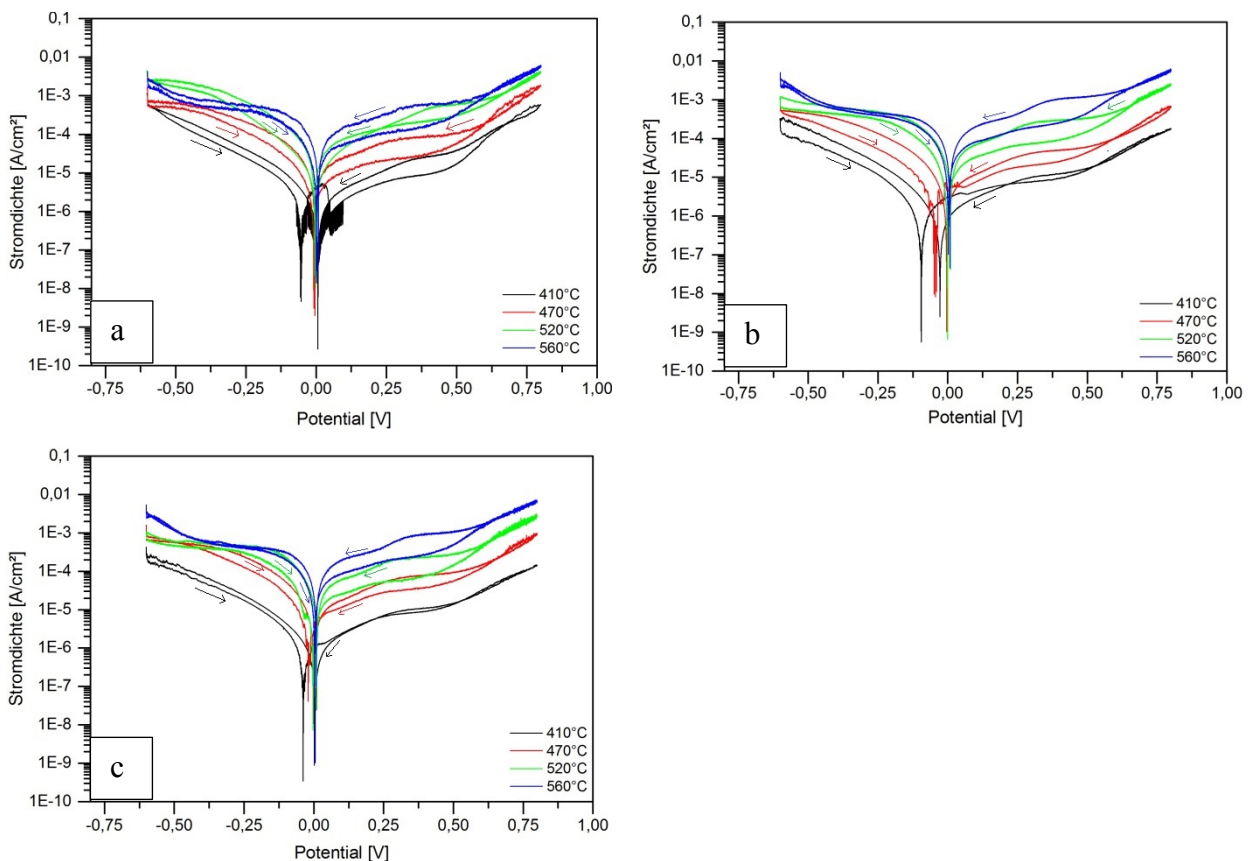


Abbildung 5-7: I/E - Kurven von (a) 1.4404, (b) 1.4571 und (c) 1.4903/T91 jeweils bei 410, 470, 520 und 560 °C in Solarsalz (99,5 % Reinheit)

Die Temperaturabhängigkeit der Stähle 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 wird in Abbildung 5-8, Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 in Form Nyquist- und Bode-Plots veranschaulicht. Sowohl

im Bode-, als auch im Nyquist-Plot des nichtrostenden Stahls 1.4404 (Abbildung 5-8) ist die Abhängigkeit der Impedanz und des Phasenwinkels von der Temperatur eindeutig. Mit zunehmender Temperatur sinken die Werte für den Polarisationswiderstand deutlich. Bei 410°C ist im Nyquist-Plot erneut eine Messunsicherheit im niederfrequenten Bereich zu erkennen. Die Phasenwinkel bei 520°C und 560°C zeigen deutlich flachere Peaks als bei 470°C und 410°C, was auf eine unterschiedliche Porosität sowie Schichtzusammensetzung (durch die kapazitiven Geraden) hinweisen könnte.

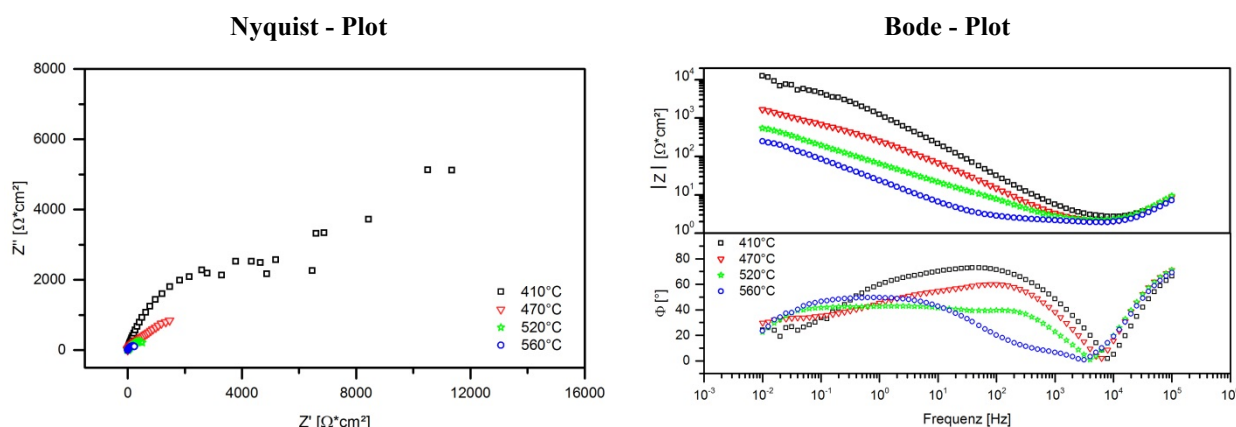


Abbildung 5-8: EIS von 1.4404 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO₃ + 40 % KNO₃ (99,5 % Reinheit)

Die Impedanzmessungen für 1.4571, dargestellt in Abbildung 5-9, weisen dasselbe Verhalten, wie die Ergebnisse für 1.4404 auf.

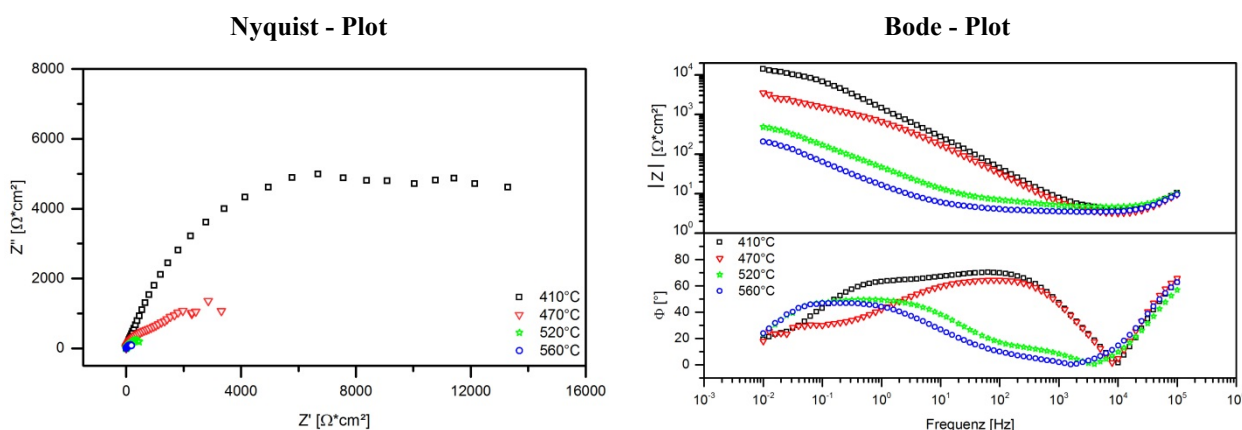


Abbildung 5-9: EIS von 1.4571 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO₃ + 40 % KNO₃ (99,5 % Reinheit)

Der Polarisationswiderstand steigt mit abnehmender Temperatur. Die kapazitiven Geraden, und Phasenwinkelpeaks zeigen jeweils für die niedrigeren Temperaturen (410°C und 470°C) sowie für die höheren Temperaturen (520°C und 560°C) ähnliche Kurvenverläufe. Womöglich liegen

bei der Oxidation unterschiedliche Stofftransportvorgänge bei den verschiedenen Temperaturbereichen vor. Bei 410°C könnten im Nyquist-Plot von 1.4571 zwei Halbkreise statt einem vorhanden sein. Die Ausprägung ist allerdings nicht sehr deutlich sichtbar.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der beiden nichtrostenden Stähle, zeigt auch der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 (Abbildung 5-10) die eindeutige Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes und somit der Korrosionsbeständigkeit von der Temperatur. Im Nyquist-Plot sind hier eindeutig zwei Halbkreise bei 410°C zu sehen. Auch bei diesem Werkstoff lassen sich zwei Temperaturbereiche mit ähnlichem Werkstoffverhalten identifizieren.

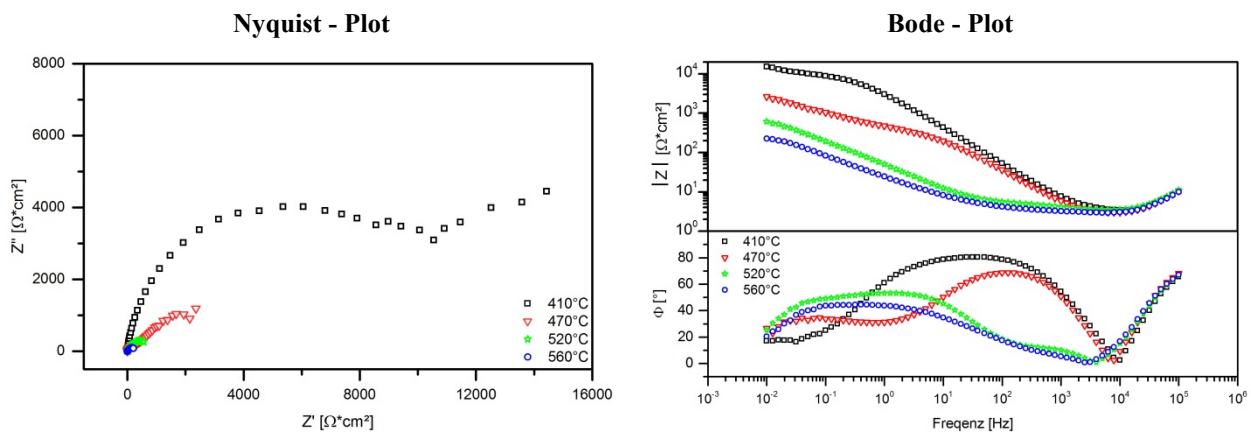
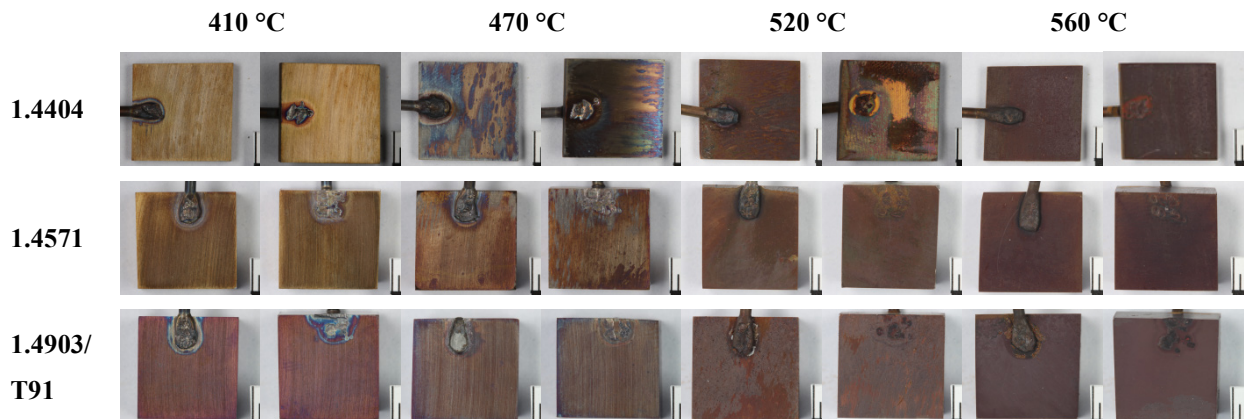


Abbildung 5-10: EIS von 1.4903 bei 410, 470, 520 und 560 °C in 60 % NaNO₃ + 40 % KNO₃ (99,5 % Reinheit)

In Tabelle 5-1 sind die Makro-Aufnahmen der Probenoberflächen der drei untersuchten Stähle nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 560°C in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit zu sehen. Die gebildeten Oxidschichten zeigen hinsichtlich ihrer Farbe, Beschaffenheit und Dicke eine Abhängigkeit von der Temperatur. Während die Schichten bei 1.4404 und 1.4571 bei 410°C eine gelb-goldene homogene Färbung aufweisen und sehr dünn zu sein scheinen, gehen sie bei 470°C in eine blau-braune fleckige Färbung über. Bei 520°C und 560°C weisen die Oberflächen eine braun-rote dichtere Oxidschicht auf. Im Gegensatz dazu ist die ausgebildete Oxidschicht beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 bei 410°C von rot-orangener Färbung und nimmt dann mit steigender Temperatur sowohl an Schichtdicke (die Schleifriefen sind nicht mehr sichtbar) als auch an braun-roter Färbung zu. Die Farben der Oxidschichten können eventuell ähnlich wie bei den Anlauffarben von Edelstählen bei Wärmebehandlung Aufschluss über Schichtdicken und Beschaffenheit der Oxidschichten geben.

Tabelle 5-1: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach OCP, IE und EIS bei 410, 470, 520 und 560 °C



5.2.4 Abhängigkeit vom Chloridgehalt in der Salzschnmelze

Der Einfluss des Chlorid-Gehalts in der Salzschnmelze wurde analog zu den Auslagerungsversuchen untersucht, um dessen möglichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe zu überprüfen. Für 1.4404 ist die Abhängigkeit in den aufgezeichneten Nyquist- und Bode-Plots (Abbildung 5-11) veranschaulicht. Äquivalent, wie in den Oxidationsversuchen, ist auch bei der elektrochemischen Analyse kein Einfluss des Chlorid-Gehalts in der Salzschnmelze auf das Korrosionsverhalten (R_p) sowie die kapazitiven Geraden und Phasenwinkel erkennbar. Die vermeintlichen Unterschiede im niederfrequenten Bereich des Nyquist-Plots sind auf Messunsicherheiten, aufgrund der langen Prüfdauer bei niedrigen Frequenzen, zurückzuführen. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei 1.4571 zu beobachten.

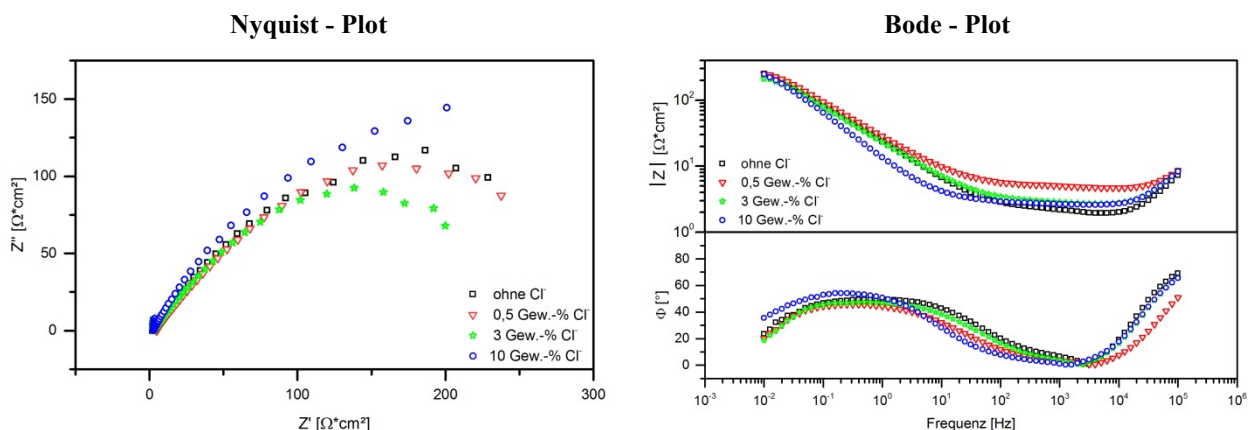


Abbildung 5-11: EIS von 1.4404 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%

Anhand der Impedanzspektren von 1.4571 (Abbildung 5-12) ist auch für diesen nichtrostenden Stahl keine Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit bei Chloridgehalten bis zu 10 Gew.-% sichtbar. Die kapazitiven Geraden und Phasenwinkelpeaks im Bode-Plot sind für alle Chloridgehalte beinahe deckungsgleich. Eine Auswertung der Höhe des Real- und Imaginärteils der Impedanz im Nyquist-Plot ist aufgrund der Messschwierigkeit im niederfrequenten Bereich nur bedingt möglich und aussagekräftig.

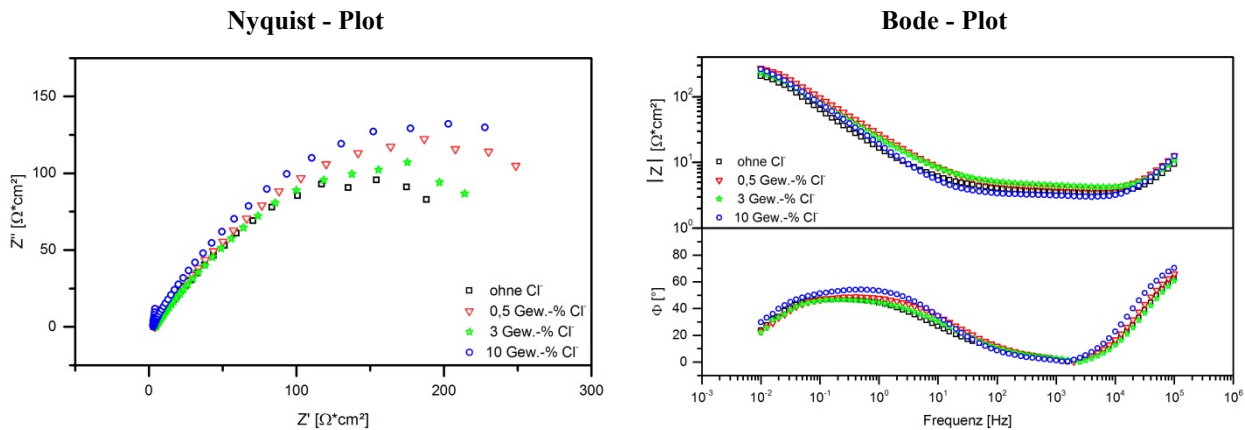


Abbildung 5-12: EIS von 1.4571 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%

Die Nyquist-, und Bode-Plots des hochwarmfesten Stahls 1.4903 in Abhängigkeit des Chloridgehalts sind in Abbildung 5-13 dargestellt.

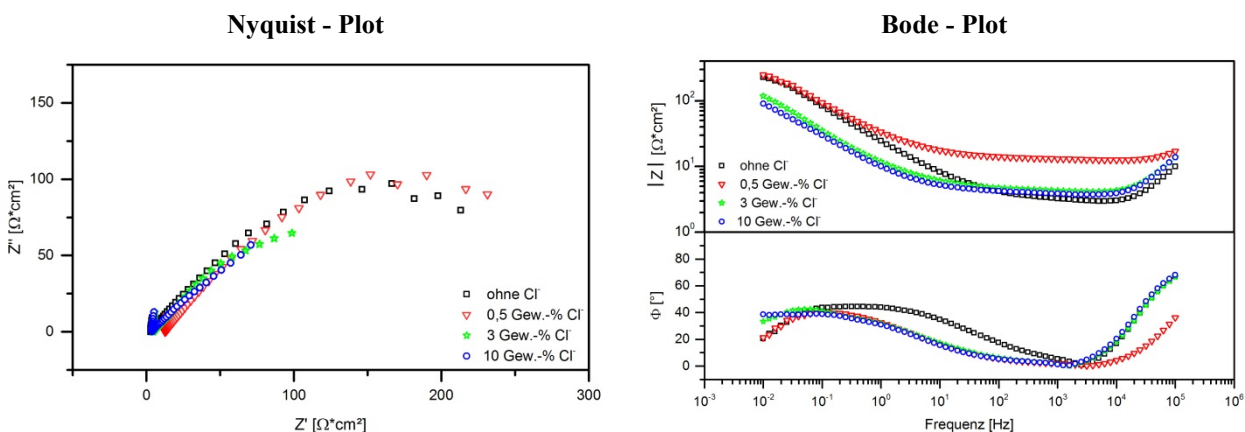


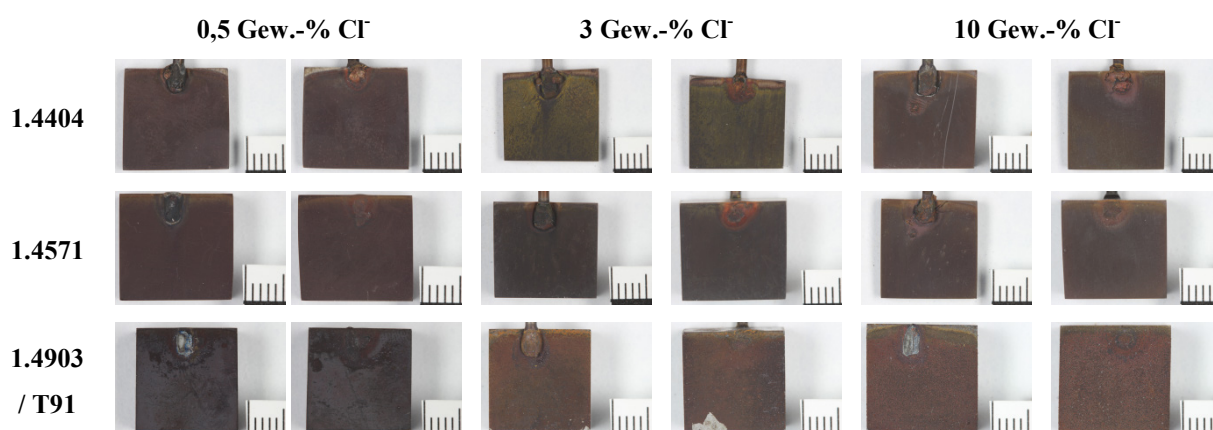
Abbildung 5-13: EIS von 1.4903 bei 560°C in Solarsalz (99,5 % Reinheit) mit Chloridgehalten von 0 / 0,5 / 3 und 10 Gew.-%

Im Vergleich zu den elektrochemischen Spektren der nichtrostenden Stähle sind bei diesem Werkstoff Unterschiede abhängig vom Chlorid-Gehalt in der Salzschieme erkennbar. Dieses

Verhalten stimmt mit den Ergebnissen aus den Auslagerungsversuchen überein (Abschnitt 4.3.1.a/Abbildung 4-6). Während bei 0,5 Gew.-% Cl^- im Nyquist-Plot kein Unterschied sichtbar ist, weichen im Bode-Plot bereits der hochfrequente Abschnitt der Impedanz und der Phasenwinkel von der Messung in Salzsämelze ohne Chloride ab, während der Polarisationswiderstand gleich zu bleiben scheint. Bei 3 und 10 Gew.-% ist ebenfalls im Nyquist- und Bode-Plot eine Verminderung der Korrosionsbeständigkeit sichtbar. Der Polarisationswiderstand ist deutlich abgefallen, die kapazitiven Geraden liegen deutlich tiefer.

Die nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 560°C in Solarsalz mit verschiedenen Chlorid-Gehalten aufgenommenen Makro-Aufnahmen von 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 sind in Tabelle 5-2 zu sehen. Da Chloride in wässrigen Lösungen bei nichtrostenden Stählen zu Lochkorrosion führen können, sollten die Proben speziell auf Korrosionsangriffe dieser Art untersucht werden. Es wurde allerdings weder mittels Lichtmikroskopie noch REM-Untersuchungen, übereinstimmend mit den elektrochemischen Kurven, kein Hinweis auf Lochkorrosion gefunden. Sowohl die nichtrostenden Stähle als auch 1.4903/T91 zeigen eine unterschiedliche Färbung der Oxidschichten abhängig vom Chlorid-Gehalt. Eventuell gehen die Chloride mit Eisen oder Chrom Verbindungen zu Fe-, oder Cr-Chlorid ein.

Tabelle 5-2: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach OCP, IE und EIS bei Cl^- -Gehalten in der Salzsämelze von 0,5 / 3 und 10 Gew.-%



5.2.5 Abhängigkeit von der Voroxidationszeit / Oxidschichtdicke und Beschaffenheit

Die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Voroxidationszeit, also von der Dicke, der Stabilität und Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten, wurde zusätzlich zur mikroskopischen Analyse mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht.

Nyquist- und Bode-Plots von 1.4404 sind in Abbildung 5-14 dargestellt. In beiden Diagrammen wird deutlich, dass der Polarisationswiderstand R_P vom geschliffenen Zustand (schwarz) über 168 h (rot) ansteigt und dann bis zu 1008 h (blau) konstant bleibt.

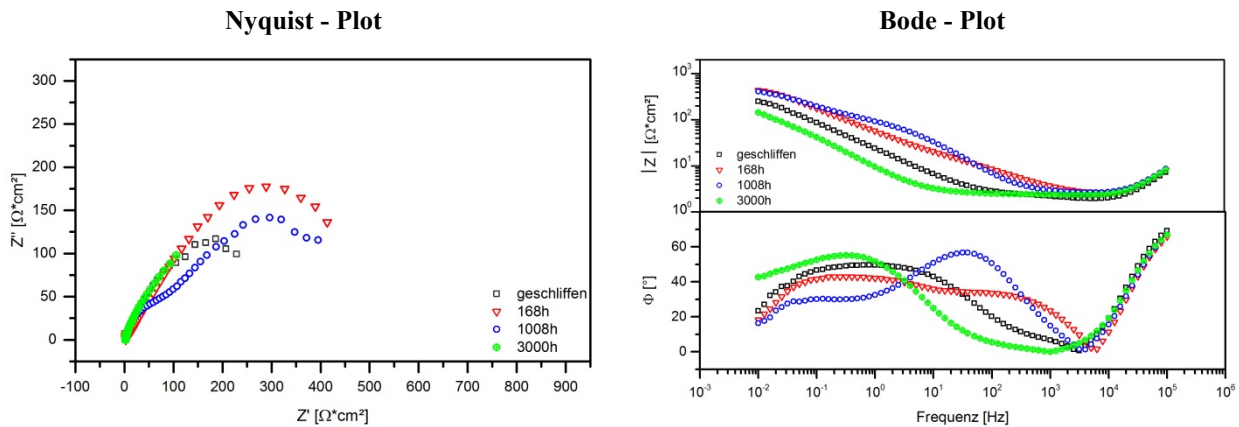


Abbildung 5-14: EIS von 1.4404 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Nach 3000 h Voroxidation (grün) ist der Wert dann jedoch sogar geringer als der der geschliffenen Probe. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe der Phasenwinkel deuten auf eine abweichende Porosität der gebildeten Oxidschichten hin.

In Abbildung 5-15 sind Nyquist- und Bode-Plots des nichtrostenden Stahls 1.4571 für verschiedene Voroxidationszeiten zu sehen.

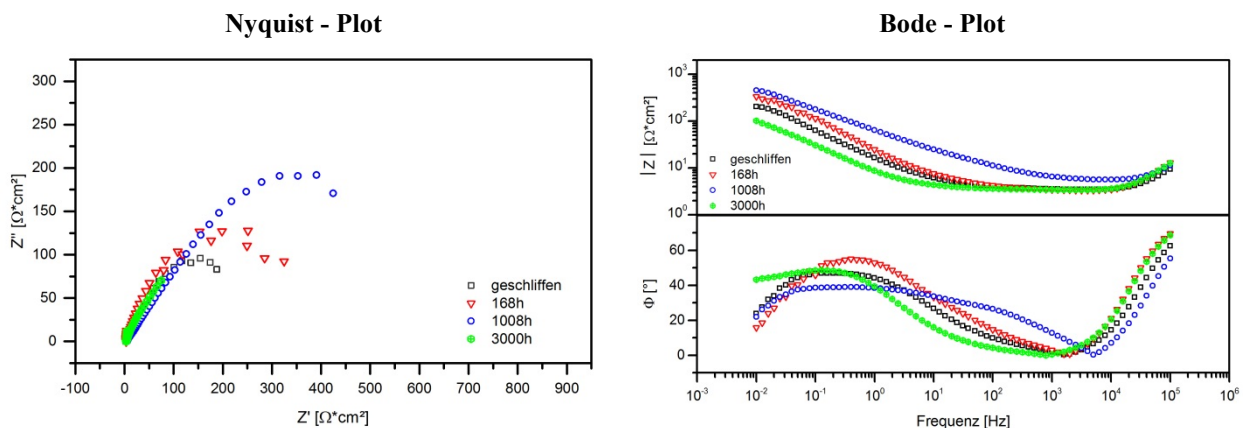


Abbildung 5-15: EIS von 1.4571 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Identisch wie bei 1.4404 steigt auch bei diesem Werkstoff der Polarisationswiderstand (Bode- und Nyquist-Plot) bis zu einer Voroxidationszeit von 168 h (rot) an, bei 1008 h Voroxidation (blau) liegt er noch etwas höher. Nach 3000 h Auslagerung (grün) ist der Wert erneut geringer, als ohne Voroxidation. Auch bei diesem Werkstoff lässt sich anhand der Phasenwinkel eine abweichende Porosität der Schichten in Abhängigkeit von der jeweiligen Dicke der Oxide erkennen.

Abbildung 5-16 zeigt die Abhängigkeit der Impedanzspektren von der Dicke und Beschaffenheit der Oxidschichten des Stahls 1.4903/T91. Im Vergleich zu den nichtrostenden Stählen steigt bei diesem Werkstoff R_P nur bis zu einer Voroxidationszeit von 168 h (rot) an. Nach 1008 h (blau) und 3000 h (grün) Auslagerung ist die Korrosionsbeständigkeit geringer.

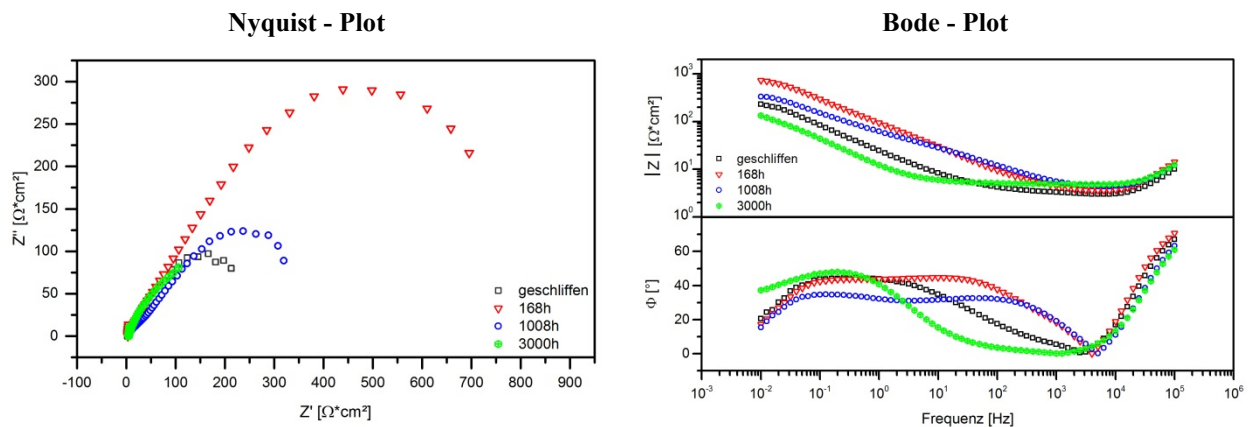
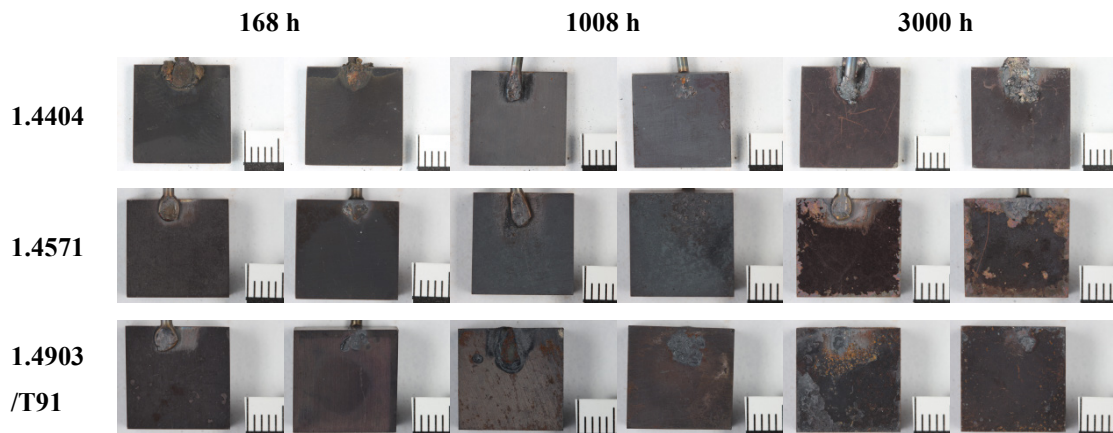


Abbildung 5-16: EIS von 1.4903 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sowie im geschliffenen Zustand in Solarsalz (99,5 % Reinheit) bei 560°C

Die Probenoberflächen der Stähle sind nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 560°C in Solarsalz mit 99,5 % Reinheit in Tabelle 5-3 zu sehen. Beide nichtrostenden Stähle weisen von 168 h bis zu 1008 h Voroxidation relativ homogene grau-braun gefärbte Oxidschichten auf. Nach 3000 h Oxidation sind die Oxidschichten weniger homogen, eher fleckig und bräunlich gefärbt.

Der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 zeigt bereits ab 1008 h sehr fleckige, inhomogen gewachsene oder angegriffene Oxidschichten. Nach 168 h scheint die Oxidschicht homogener und dunkler gefärbt, als bei den längeren Voroxidationszeiten.

Tabelle 5-3: Probenoberflächen (Vorder- und Rückseite) nach der Voroxidation für 168, 1008 und 3000 h nach OCP und EIS



5.2.6 Quantitative Auswertung – Fitten der elektrochemischen Impedanzspektren

Um eine adäquate quantitative Auswertung zu gewährleisten, ist es nötig, das vorliegende System aus Werkstoff, gebildeten Schichten und Elektrolyt möglichst genau zu kennen. Anschließend kann mittels der Zuweisung von elektrischen Elementen zu den einzelnen Bestandteilen des Systems ein möglichst passendes Ersatzschaltbild entwickelt werden. Das Ersatzschaltbild, das nach sorgfältiger Überprüfung und Anpassung auf Basis des physikalischen elektrochemischen Systems in dieser Arbeit zur quantitativen Auswertung der EIS-Messungen verwendet wurde, ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

Anhand der Charakterisierung der ausgelagerten Proben mittels mikroskopischer Analysetechniken wurden für Auslagerungszeiten unter 3000 h inhomogen gewachsene Oxidschichten identifiziert (siehe Abschnitt 4.3.2.a). Es gab Bereiche, auf denen nur dünne Cr-Oxidschichten vorhanden waren, während unterhalb der dicken Fe-reichen Oxidschichten ein muldenartiger Korrosionsangriff identifiziert wurde. Diese Mulden waren ebenfalls mit porösem Oxid gefüllt. Da davon auszugehen ist, dass diese unterschiedlichen Bereiche verschiedene Eigenschaften hinsichtlich des Schutzes vor weiteren Reaktionen mit der Schmelze, also eine unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit aufweisen, ist eine Abdeckung beider Bereiche im elektrischen Ersatzschaltbild nötig.

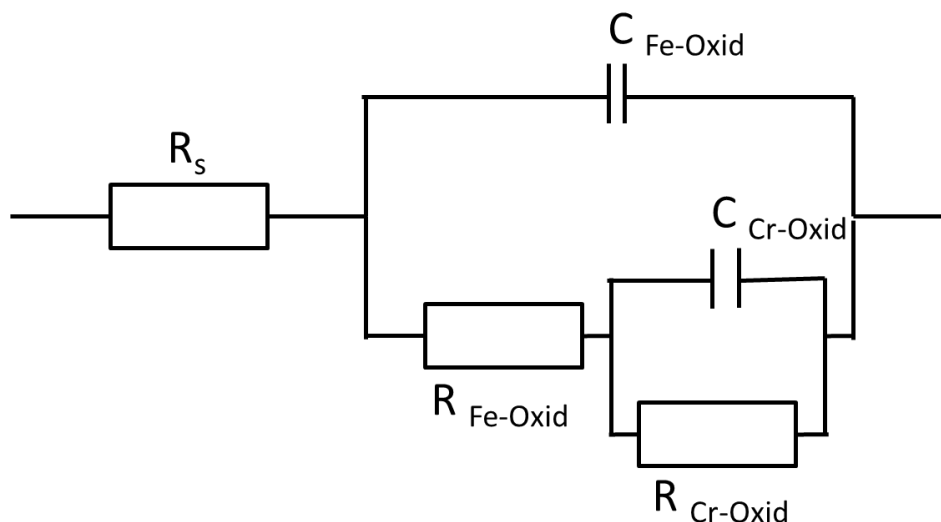


Abbildung 5-17: Ersatzschaltbild zum Fitten der elektrochemischen Impedanzspektren

Der in Reihe geschaltete Widerstand R_s entspricht im Ersatzschaltbild (Abbildung 5-17) dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten, also der hochionischen Salzschnmelze. Der Kondensator $C_{Cr-Oxid}$ und der Widerstand $R_{Cr-Oxid}$ stehen für die physikalischen Vorgänge bzw. Eigenschaften in den dünnen Oxidschichtbereichen. Dort ist der Werkstoff durch die Cr-reiche Oxidschicht vor weiterer Oxidation geschützt, solange die Schicht nicht aufreißt oder abplatzt. In den dicken Oxidschichtbereichen ist nur eine geringe Schutzwirkung vor weiterer Korrosion vorhanden, solange keine neue dichte Cr-Oxidschicht wächst. Anstelle dessen kommt es zu einem starken lokalen Korrosionsangriff und schnell wachsendem Fe-Oxid. Die physikalischen Eigenschaften dieses Bereiches werden im Ersatzschaltbild durch die Elemente $C_{Fe-Oxid}$ und $R_{Fe-Oxid}$ abgedeckt.

Zur quantitativen Ermittlung der Kennwerte dieses Systems, wurde das Programm Gamry Echem Analyst verwendet. Die im Ersatzschaltbild dargestellten Kondensatoren wurden durch CPE's ersetzt, da kein ideales Kondensatorverhalten zu erwarten war. Die Werte wurden nach dem Fitten mittels der in Abschnitt 2.3.4.c dargestellten Gleichung (2-35) mit Unterstützung der Gamry Software in Farad/cm² umgerechnet.

In Tabelle 5-4, Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 sind die mittels Fitten berechneten Kennwerte der elektrochemischen Impedanzmessungen der Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit wiedergegeben. Zusätzlich sind, um die Ergebnisse der gefitteten Werte auf Basis der gebildeten Schichten und deren physikalischen Eigenschaften interpretieren zu können, die FIB-Querschnitte der drei Werkstoffe nach 168, 1008 und 3000 h wiederholt in Abbildung 5-18, Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20 dargestellt.

Tabelle 5-4: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4404 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit

	168 h	1008 h	3000 h	
R_s	2,1	2,6	2,4	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Cr-Oxid}}$	909,8	471,3	394,0	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Fe-Oxid}}$	196,5	86,8	143,1	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$(\text{CPE})_{\text{Cr-Oxid}}$	6,1E-04	7,5E-03	4,0E-02	$\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}/\text{cm}^2$
$C_{\text{Cr-Oxid}}$	6,1E-04	1,6E-02	1,5E-01	F/cm^2
n	1,00	0,63	0,68	
$(\text{CPE})_{\text{Fe-Oxid}}$	6,2E-03	8,3E-04	2,9E-02	$\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}/\text{cm}^2$
$C_{\text{Fe-Oxid}}$	7,5E-03	4,8E-04	4,7E-02	F/cm^2
m	0,50	0,83	0,75	
Goodness of Fit	4,6-03	6,3E-04	6,4E-04	

Der Elektrolytwiderstand R_s (Tabelle 5-4) ist bei den Messungen an 1.4404 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation mit Werten zwischen 2,1 und 2,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ sehr stabil. Der Widerstand der intakten Cr-Oxidschicht sinkt im Verlauf der Zeit von 910 auf 394 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, dass bedeutet die Schutzwirkung der Schicht verschlechtert sich. Die Kapazität $C_{\text{Cr-Oxid}}$ steigt dagegen mit zunehmender Voroxidationszeit und Schichtdicke. Interessant ist auch, dass sich das CPE des Chromoxids nach 168 h wie ein idealer Kondensator verhält: die empirische Konstante n ist 1. Im Gegensatz dazu liegt der Widerstand des Fe-Oxids nach 168 h bei 197 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, sinkt nach 1008 h auf 87 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ab und steigt nach 3000 h wieder auf 143,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ an. Auffällig ist, dass die Widerstände in diesem Bereich, in dem lokale Korrosion stattfindet, deutlich geringer sind als in den Bereichen, in denen die Cr-Oxidschicht vorhanden ist. Speziell nach 168 h ist ein großer Unterschied zwischen den Widerständen vorhanden, nach 3000 h weisen die Werte geringere Unterschiede zueinander auf. Diese Werte stehen also im Einklang mit den Ergebnissen der FIB-Querschnitte von 1.4404 in Abbildung 5-18. Nach 168 und 1008 h sind zwei Bereiche mit verschiedener Beständigkeit gegenüber Korrosion vorhanden. Nach 3000 h ist die Schicht homogen, es sind keine zwei verschiedenen Bereiche mehr detektierbar. Vielmehr ist die Na,Fe-reiche Oxidschicht obenauf gewachsen. Der Einfluss dieser Schicht auf das Korrosionsverhalten bleibt zu diskutieren.

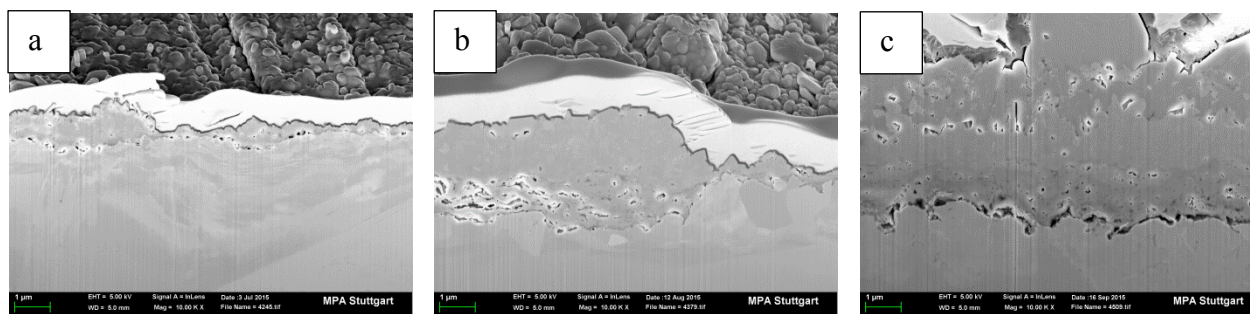


Abbildung 5-18: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4404 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)

Die gefitteten Werte für 1.4571 nach 168, 1008 und 3000 h Voroxidation sind in Tabelle 5-5 wiedergegeben. Der Widerstand der Salzschmelze R_s ist nach 168 und 3000 h mit 3,4 und 3,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ quasi gleich, nach 1008 h weicht er mit 5,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ etwas ab. Der Widerstand gegen Ladungstransfer des Cr-reichen Oxids liegt nach 168 h bei 363 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, nach 1008 h steigt er auf 934 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ an und sinkt nach 3000 h schließlich wieder auf 199 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ab. Das bedeutet, dass sich die Schutzwirkung der Schicht von 168 h nach 1008 h verbessert, nach 3000 h allerdings deutlich abbaut.

Tabelle 5-5: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4571 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit

	168 h	1008 h	3000 h	
R_s	3,4	5,6	3,5	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Cr-Oxid}}$	363,3	933,9	198,9	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Fe-Oxid}}$	7,5	14,9	211,1	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$(\text{CPE})_{\text{Cr-Oxid}}$	5,5E-03	5,6E-03	1,8E-01	$\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}/\text{cm}^2$
$C_{\text{Cr-Oxid}}$	6,8E-03	2,6E-02	1,8E-01	F/cm^2
n	0,77	0,52	1,00	
$(\text{CPE})_{\text{Fe-Oxid}}$	5,4E-03	1,1E-03	4,4E-02	$\text{S}^*\text{s}^{\wedge}\text{a}/\text{cm}^2$
$C_{\text{Fe-Oxid}}$	1,8E-03	1,8E-04	1,3E-01	F/cm^2
m	0,75	0,71	0,67	
Goodness of Fit	1,8E-03	7,1E-04	5,8E-04	

Auch bei diesem Werkstoff wurde anhand der EDX-Analysen festgestellt, dass sich nach dieser Auslagerungsdauer eine Na,Fe-reiche Oxidschicht gebildet hat. Diese reduziert womöglich die Beständigkeit der Oxidschicht. Der Widerstand der Fe-reichen Oxidschichtbereiche steigt über

die Zeit an, das bedeutet, dass sich in diesem Bereich die Schutzwirkung mit der Zeit verbessert. Vermutlich hat sich über die Zeit in diesen Bereichen wieder eine schützende Cr-Oxidschicht ausgebildet, die weitere Oxidation unterbindet. Auffallend ist, dass bei diesem Werkstoff, die Widerstände nach 3000 h von Cr- und Fe-Oxid nahezu identische Werte aufweisen und damit mit den Ergebnissen der Querschnittsaufnahmen von 1.4571 in Abbildung 5-19 übereinstimmen.

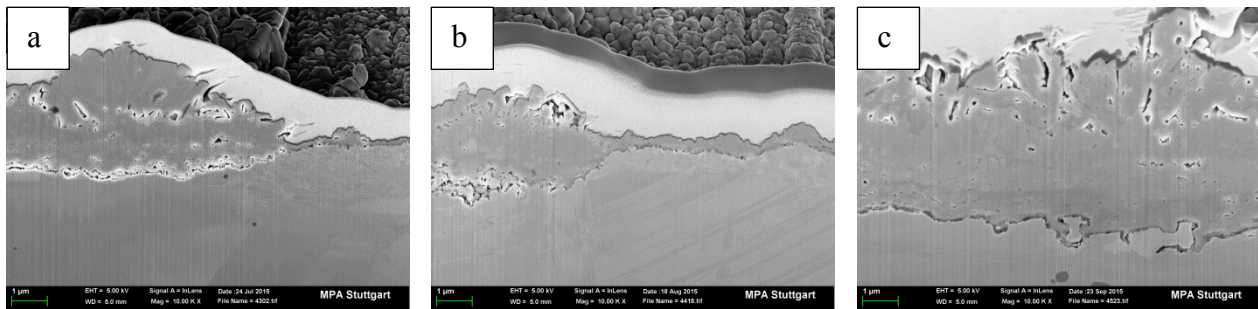


Abbildung 5-19: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4571 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)

Die Korrosionsbeständigkeit der Fe-reichen Oxidschichtbereiche beim Werkstoff 1.4903/T91 sinkt mit zunehmender Auslagerungsdauer. Dies bedeutet, dass sich vermutlich mit der Zeit immer mehr der muldenförmigen lokalen Angriffsstellen ausbilden und sich dort schnell wachsendes, nicht schützendes Fe-Oxid bildet.

Tabelle 5-6: Quantitative Auswertung mittels Fitten für 1.4903/T91 in Abhängigkeit der Voroxidationszeit

	168 h	1008 h	3000 h	
R_s	3,3	4,2	4,9	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Cr-Oxid}}$	1009,0	481,9	257,2	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{\text{Fe-Oxid}}$	74,4	33,6	0,00053	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$(\text{CPE})_{\text{Cr-Oxid}}$	2,2E-03	7,0E-03	4,1E-04	S^*s^a/cm^2
$C_{\text{Cr-Oxid}}$	3,6E-03	1,7E-02	5,0E-07	F/cm^2
n	0,60	0,57	0,25	
$(\text{CPE})_{\text{Fe-Oxid}}$	1,8E-03	1,3E-03	3,1E-02	S^*s^a/cm^2
$C_{\text{Fe-Oxid}}$	6,5E-04	2,7E-04	1,8E-04	F/cm^2
m	0,66	0,67	0,68	
Goodness of Fit	1,6E-03	1,4E-03	8,8E-04	

Nach 3000 h sinkt der Wert auf einen kaum messbaren Wert, während der Widerstand in den Cr-reichen Bereichen ca. 250 x höher liegt. Dieses Verhalten kann an dieser Stelle nicht den mikroskopischen Analyse-Ergebnissen zugeordnet werden. Die Korrosionsbeständigkeit der mit Cr-Oxid geschützten Bereiche nimmt analog zu 1.4404 mit zunehmender Auslagerungsdauer ab. Die Kapazität des Fe-Oxids bleibt für alle Voroxidationszeiten relativ konstant, während die des Cr-Oxids erst steigt und nach 3000 h extrem abfällt.

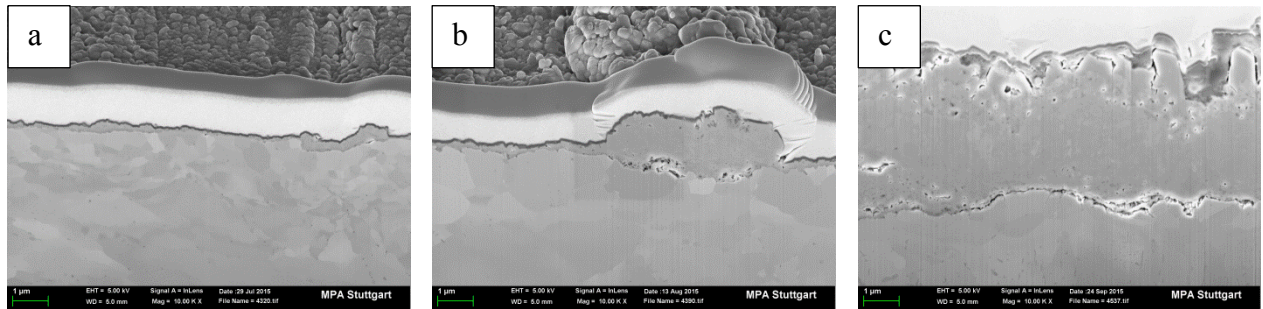


Abbildung 5-20: Querschnitt der Oxidschicht von 1.4903/T91 nach 168 (a), 1008 (b) und 3000 h (c)

5.3 Zusammenfassung elektrochemische Charakterisierung

Um elektrochemische Prüfmethoden in Solarsalz bei hohen Temperaturen durchführen zu können, stand zuerst die Wahl und Suche nach einer geeigneten Referenzelektrode im Fokus. Es wurde versucht, ein System aus Ag/AgNO₃ mittels der Nernst'schen Gleichung zu eichen. Leider war diese Eichung bei 560°C in Solarsalz nicht erfolgreich. Daher wurde für die Messung aller elektrochemischen Kurven in dieser Arbeit Platin sowohl als Quasi-Referenzelektrode als auch als Gegenelektrode verwendet.

Sowohl mittels Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven, als auch der Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Korrosionsbeständigkeit der Stähle maßgeblich von der Temperatur abhängt. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Polarisationswiderstand / die Korrosionsbeständigkeit. Die Oxidschichten wiesen je nach Temperatur unterschiedliche Färbungen auf. Bei den nichtrostenden Stählen waren sie bei niedrigeren Temperaturen gelb-blau und bei 1.4903/T91 rötlich gefärbt. Mit Zunahme der Temperatur nahmen die Oxide eine braun-rote Farbe an. Zudem wurden mittels EIS zwei verschiedene Temperaturbereiche (410°C und 470°C sowie 520°C und 560°C) mit wechselndem Transportmechanismus identifiziert. Die Grenze beider Messmethoden ist allerdings die Differenzierung einzelner Werkstoffe bei gleichen Bedingungen. Vermutlich sind die in der Salzschnmelze auftretenden Zersetzungsreaktionen deutlich dominanter als die Metallauflösungsströme der Werkstoffe. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Messmethode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auch im Bereich der Untersuchung von Werkstoff/Salzsystemen eine probate Methode zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit darstellt.

Der Einfluss von Chloriden auf das Korrosionsverhalten der austenitischen nichtrostenden Stähle und den hochwarmfesten Stahl wurde mittels EIS-Messungen untersucht. Im Vergleich zu wässrigen Lösungen, in denen Chloride fatale Folgen für die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle darstellen, wurde in nitrathaltigen Salzschnmelzen kein Einfluss durch eine Zugabe zwischen 0,5 und 10 Gew.-% Chloriden auf die Korrosionsbeständigkeit festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigte der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 bereits nach einer Zugabe von 3 Gew.-% Cl⁻ einen deutlichen Abfall des Polarisationswiderstandes und damit der Korrosionsbeständigkeit. Die Farben der gebildeten Oxidschichten unterscheiden sich je nach Chloridgehalt voneinander. Ein Grund hierfür könnten Reaktionen von Chrom und Eisen mit den Chloriden und der damit verbundenen Bildung von Metallchloriden sein.

Um den Einfluss der Eigenschaften und Beschaffenheit in Salzschnmelzen gebildeter Oxidschichten auf die weitere Korrosionsbeständigkeit prüfen zu können, wurden voroxidierte

Proben (168, 1008 und 3000 h) im Anschluss elektrochemisch bei 560°C in Solarsalz mittels EIS untersucht.

Der Polarisationswiderstand des Werkstoffs 1.4404 stieg im Vergleich zur nicht voroxidierten Probe bis 168 h an, blieb bei 1008 h quasi konstant und sank dann nach 3000 h Voroxidation auf einen Wert unterhalb des Wertes der nicht voroxidierten Probe. Anhand unterschiedlicher Phasenwinkel-Peaks lässt sich aussagen, dass die gebildeten Schichten eine unterschiedliche Porosität aufweisen. Die voneinander abweichenden kapazitiven Geraden im Bode-Plot bestätigen diese Aussage, da sich abhängig von der Voroxidationszeit unterschiedlich strukturierte Oxidschichten gebildet haben.

Für den zweiten austenitischen nichtrostenden Stahl 1.4571 ist ein ähnliches Verhalten identifiziert worden. Der Polarisationswiderstand und damit ebenfalls die Korrosionsbeständigkeit steigen hier allerdings von 168 h auf 1008 h etwas weiter an. Nach 3000 h ist auch hier der Wert für R_p geringer als der der nicht voroxidierten Probe. Das Verhalten in Bezug zu den gebildeten Oxide und deren Porosität ist ähnlich wie bei 1.4404.

Im Vergleich dazu steigt die Korrosionsbeständigkeit des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 nur vom geschliffenen Zustand auf 168 h an. Bereits nach 1008 h ist ein deutlicher Abfall von R_p sichtbar. Auch bei diesem Werkstoff sinkt der Polarisationswiderstand nach 3000 h deutlich unter den der geschliffenen Probe.

Die Oxidschichten von 1.4903/T91 sind nach 168 h von grau-brauner Farbe und relativ homogen. Nach längeren Auslagerungszeiten weisen die Schichten eine weniger homogene Verteilung auf, vielmehr sehen sie nun fleckig aus. Im Vergleich dazu weisen die nichtrostenden Stähle bis zu einer Voroxidation von 1008 h homogene, grau-braun gefärbte Oxide auf. Erst nach 3000 h Voroxidation sind auf den Oberflächen fleckige Oxide zu sehen.

Generell konnten bereits durch die rein qualitative Auswertung der EIS-Messungen gute und vergleichende Aussagen zum Temperatur-, Chlorid- und Voroxidationseinfluss auf die Korrosionsbeständigkeit getroffen werden. Da zur quantitativen Auswertung (Fitten) der Ergebnisse nur bei den unterschiedlichen Voroxidationszeiten zusätzliche mikroskopische Analysen zu den gebildeten Oxiden vorlagen, wurden auch nur diese gefittet. Zum erfolgreichen Fitten der gemessenen Daten ist es unerlässlich, möglichst viel Grundwissen über das vorliegende System, also den gebildeten Schichten, der Stabilität und das Verhalten der Salzschnmelze und über die im System ablaufenden physikalische Prozesse, zu vereinen.

Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Ersatzschaltbild gibt die Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten wieder, da es sowohl für die dünnen Bereiche mit der schützenden Cr-Oxidschicht einen Widerstand und Kondensator enthält sowie zusätzlich Elemente für die

Bereiche, in denen lokale Korrosion mit schnell wachsenden Eisenoxiden entsteht. Die Salzschmelze wird durch einen Widerstand dargestellt. Andere physikalische Elemente, wie bspw. die elektrochemische Doppelschicht, werden in dieser Arbeit beim Fitten vernachlässigt, da ihr Einfluss vermutlich deutlich geringer ist, als der der Cr- und Fe-reichen Oxidschichtbereiche. Generell ist es das Ziel der quantitativen Auswertung, das vorliegende System möglichst genau mit Hilfe des Ersatzschaltbildes zu simulieren. Eine höhere Anzahl an Elementen im Ersatzschaltbild erhöht jedoch auch die Wahrscheinlichkeit von falschen „Fits“. Daher sollte das Ziel immer sein, einen passenden Kompromiss aus einer 100% genauen Abbildung des Systems, die eine Auswertung aufgrund zu vieler Elemente erschwert und einer weniger genauen Abbildung, die nur die wichtigsten Elemente des Systems enthält, zu finden.

Die quantitative Auswertung des Werkstoffs 1.4404 ergab einen Abfall des Widerstands der Cr-Oxidschicht mit zunehmender Auslagerungsdauer, während der Widerstand des Bereichs mit Fe-Oxid nach 1008 h im Vergleich zu 168 h Voroxidation abfällt und dann nach 3000 h wieder ansteigt. Die Kapazität der Cr-reichen Oxidschicht steigt mit zunehmender Voroxidationszeit, während die der Fe-reichen Oxidschicht nach 168 und 1008 h einen ähnlichen Wert aufweist und nach 3000 h ansteigt.

Der Widerstand der Cr-reichen Oxidschicht des stabilisierten Stahls 1.4571 steigt zwischen 168 und 1008 h stark an und sinkt nach 3000 h Oxidation auf einen geringeren Wert als nach 168 h Auslagerung, während die Kapazität dieses Bereichs mit zunehmender Voroxidationszeit einen größeren Wert annimmt. Die Kapazität des dicken Fe-reichen Oxidschichtbereichs fällt nach 1008 h im Vergleich zu 168 h ab und steigt nach 3000 h wieder an, während $R_{\text{Fe-Oxid}}$ mit zunehmender Voroxidationszeit zunimmt.

Die Kapazität des mit Cr-Oxid geschützten Bereichs beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 steigt zwischen 168 und 1008 h Voroxidation an und sinkt nach 3000 h stark. Der zugehörige Widerstand $R_{\text{Cr-Oxid}}$ sowie der Widerstand $R_{\text{Fe-Oxid}}$ sinken mit zunehmender Voroxidationszeit. Die Kapazität des Fe-reichen Oxids ist bei diesem Werkstoff relativ konstant.

Ob die quantitative Auswertung im Vergleich zur rein qualitativen Auswertung weitere Aussagen über das vorliegende Korrosionssystem ermöglicht, wie diese zu interpretieren sind und wie hoch die Eignung der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Stählen in Salzschmelzen mittels EIS und quantitativer Auswertung zu bewerten ist, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

6 Diskussion

Für die Wahl geeigneter Konstruktionsmaterialien in technischen Anlagen ist es immer dann zwingend notwendig die Korrosionseigenschaften der Materialien zu kennen, wenn diese mit einem Medium in Berührung kommen, da es dann zu Korrosionsprozessen kommt und ein Korrosionssystem, bestehend aus dem Werkstoff und dem Medium, entsteht.

Auftretende Korrosionsmechanismen in Salzschnmelzen variieren abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Salzschnmelze, von der chemischen Zusammensetzung der Werkstoffe sowie den Prozessparametern, wie Temperatur und Reinheit der Salzschnmelze. Für die Auslegung und Planung von solarthermischen Anlagen mit Energiespeichersystem ist es notwendig, die Einflüsse all dieser Parameter auf auftretende Korrosionsmechanismen zu kennen und demnach eine gezieltere Werkstoffauswahl treffen zu können. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Gravimetrische Auswertung der Versuche

Anhand von Auslagerungsversuchen von Werkstoffen wurde die Korrosionsbeständigkeit abhängig von der Legierungszusammensetzung, der Reinheit der Schnmelze sowie von der Temperaturbelastung untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe können nach folgendem Ranking hinsichtlich ihrer Abtragsraten eingeordnet werden, wobei die Korrosionsbeständigkeit von links nach rechts abnimmt.

$$1.4571 < 1.4404 < 1.4541 < 1.4903/T91 < 1.4307 < 1.4301$$

Der positive Einfluss von Nickel-, Titan- und Molybdän-Legierungsanteilen ist anhand der Abtragsraten von 1.4571, 1.4541 und 1.4404 erkennbar. 1.4571 hat Anteile aller drei Legierungselemente und weist unter allen Bedingungen die geringsten Abtragsraten auf. 1.4404 enthält Nickel und Molybdän und nimmt die zweite Stelle ein, während 1.4541 zusätzlich zur Titanstabilisierung den dritthöchsten Nickelgehalt aufweist. Interessanterweise enthalten diese drei Werkstoffe mit 16 bis 17 % geringere Chromanteile als 1.4301 und 1.4307, aber mit 8,9 bis 10,3 % höhere Nickelanteile. Daher lässt sich schlussfolgern, dass Nickel zusätzlich zu Chrom eine besonders positive Rolle für die Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen in Salzschnmelzen einzunehmen scheint. In den nachfolgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde bei 1.4571 eine Ni-reiche metallische Schicht an der Grenze zwischen Grundmaterial und Oxid unterhalb des Cr-Oxids identifiziert. Der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 enthält 8,8 % Chrom und ca. 1 % Molybdän. Anhand der Abtragsraten in reinen

Nitratsalzschnmelzen nimmt er eine Position im Mittelfeld ein. Die nichtrostenden Stähle 1.4301 und 1.4307 zeigen die höchsten Abtragsraten im Vergleich zu den anderen Stahlsorten, was vermutlich auf die geringeren Nickelgehalte und das Fehlen von Molybdän als Legierungselement zurückzuführen ist. Die Rolle des Molybdäns in der Hochtemperaturoxidation ist bisher nicht deutlich untersucht worden. Bekannt ist lediglich ein positiver Effekt dieses Elements auf die Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit in wässrigen Medien. [58] Bei 1.4301 wurde zudem starke interkristalline Korrosion nach dem Abbeizen der Oxidschichten beobachtet.

Anhand elektrochemischer Untersuchungen wurde der Einfluss der Temperatur auf den Polarisationswiderstand untersucht. Alle Werkstoffe zeigen eine klare Abhängigkeit: Die Korrosionsbeständigkeit sinkt mit zunehmender Temperatur. Damit folgen die stattfindenden Reaktionen grundsätzlich einem zu erwartenden Arrhenius-Typ für aktivierungskontrollierte Reaktionen, wobei die Temperatur direkt die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, also die Korrosionsprozesse schneller ablaufen, was direkt über den Polarisationswiderstand ausgewertet werden kann [103]. Allerdings sind bei genauerer Betrachtung der elektrochemischen Impedanzspektren von 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 aber auch Anzeichen für einen Mechanismuswechsel gegeben: In den Bode-Plots für den Phasenwinkel ist gut erkennbar, dass sich jeweils die Kurvenverläufe für 410°C und 470°C ähneln sowie ebenfalls die Kurven bei 520°C und 560°C. Zwischen 470°C und 520°C ist bspw. zwischen den kapazitiven Geraden ein großer Abstand auffällig. Möglicherweise findet in diesem Temperaturbereich ein Mechanismuswechsel statt: Vermutlich sind die Stofftransporte bei 410°C und 470°C eher diffusionsgesteuert und bei 520°C und 560°C könnte der Transport an der Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Über das Werkstoffverhalten verschiedener Stähle bei sonst gleichen Bedingungen konnte keine Differenzierung erfolgen, da speziell bei den nichtrostenden Stählen, die Bedeutung der jeweiligen Legierungsanteile bei den elektrochemischen Messungen, speziell bei der EIS, nicht zu erkennen ist. Eventuelle Unterschiede, die auf die Legierungszusammensetzung zurückzuführen sind, fallen zu gering aus, um sie darstellen zu können. Auf der anderen Seite könnten mögliche Metallauflösungssignale durch die Zersetzungsreaktionen der Salzschnmelze beeinflusst oder auch überlagert werden.

In der Literatur finden sich bislang wenige Angaben zu Abtragsraten, die unter vergleichbaren Versuchsbedingungen, wie in dieser Arbeit, bestimmt wurden. Die annähernd gleichen Versuchsbedingungen sind aber von entscheidender Bedeutung für die Vergleichbarkeit der gemessenen Daten, da schon geringe Temperaturerhöhungen große Auswirkungen auf die Höhe

des Materialabtrags haben, wie mittels EIS bestätigt wurde. Goods et al [13] haben bei 570°C für austenitische nichtrostende Stähle Abtragsraten zwischen 6 und 15 μm ermittelt, während Ebara et al. [104] bei 550°C verschiedene Werkstoffe in einer 50:50 Mischung aus NaNO_3 und KNO_3 untersuchten und dabei ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit beobachteten. Die ermittelten Abtragsraten liegen also in der gleichen Größenordnung, wie die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse.

Analog zu anderen Arbeiten [13,104] wurde bei Temperaturen unterhalb von 600°C nur ein geringer Einfluss von Chloridgehalten bis zu 0,5 Gew.-% auf die Abtragsraten nichtrostender Stähle identifiziert. Die elektrochemischen Untersuchungen mittels EIS zeigten sogar die weitgehende Unabhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen in chloridhaltigen Nitratschmelzen bei 560°C für Chloridgehalte bis zu 10 Gew.-%. Allerdings beobachteten Spiegel und Mentz [18] bei 600°C beim Werkstoff 1.4301 gesteigerte Oxidationsraten bei Chloridgehalten zwischen 0,05 und 0,82%. Also scheint die Wirkung von Chloriden in der Salzschieme auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit aufzuweisen. Im Gegensatz zu den nichtrostenden Stählen, liegt für den hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 eine sehr starke Abhängigkeit von Chloriden in der Salzschieme vor. Nach Auslagerungsversuchen bei 560°C in Solarsalz, das mit 0,5 Gew.-% Cl⁻ verunreinigt wurde, steigt die Abtragsrate dieses Werkstoffs um einen Faktor von 130 an, verglichen mit der Auslagerung in reinem Solarsalz. Diese Chlorid-Abhängigkeit von niedriglegierten Stählen lässt sich ebenfalls anhand von Literaturvergleichen [104–108] bestätigen. Analog wurde auch durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie die Abhängigkeit von 1.4903/T91 vom Chloridgehalt in der Schmelze dargestellt. Ab 3 Gew.-% Cl⁻ zeigte dieser Werkstoff eine Reduzierung des Polarisationswiderstandes und somit auch der Korrosionsbeständigkeit. Singh [109] evaluierte zwischen 350 und 550°C an einem Baustahl bei 7,5 Gew.-% NaCl höhere Korrosionsraten, niedrigere Polarisationswiderstände und eine verminderte Aktivierungsenergie mittels elektrochemischer Messungen. Hosary et al. [110] führten zwischen 300 und 450°C Potentialmessungen in Abhängigkeit vom Chloridgehalt an einem Baustahl durch und erzielten übereinstimmende Ergebnisse.

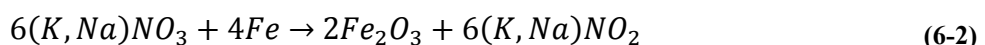
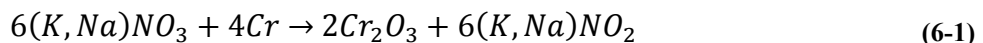
Ein Grund für die in chloridhaltigen Salzschiemen deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 im Vergleich mit nichtrostenden Stählen könnte die von Singheiser [75] beschriebene Bildung von Metallchloriden sein. Die Chloride in der Salzschieme reagieren mit den Metallen der Legierung zu unterschiedlichen flüchtigen Metallchloriden, wie z.B. Cr-Chlorid oder Fe-Chlorid. Diese Verbindungen diffundieren dann in die Oxidschieme, wandeln sich dort in Metalloxide um und verursachen dadurch Spannungen in

der Oxidschicht. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Schmelzpunkte und Dampfdrücke dringen die Metalloxide unterschiedlich weit in die Oxidschicht ein und haben daher einen anderen Einfluss auf die Stabilität der Oxidschicht. Liu et al. [111] beschreiben den Einfluss von chloridhaltiger Kohle auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von T91 und dem austenitischen Stahl TP347H. Dabei bilden sich auf 1.4903/T91 überwiegend FeCl_2 oder FeCl_3 , während bei 347H CrCl_2 oder CrCl_3 sowie NiCl_2 gebildet werden. Die durch Diffusion von Chlor an die Phasengrenze Metall/Oxid gebildeten Eisenchloride führen zum Abplatzen der Oxidschichten, da ihre Oxidation weiter außen erfolgt, als die der weniger flüchtigen Chromchloride. Spiegel und Grabke [112] untersuchten das Korrosionsverhalten von hochlegierten Stählen in N_2 - O_2 -HCl- SO_2 -Atmosphären bei 600°C. Dabei wiesen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ - sowie Spinell-Deckschichten einen geringeren Schutz des Materials gegenüber der Metallchlorid-Bildung auf, als Werkstoffe die durch eine einphasige Cr_2O_3 -Deckschicht geschützt waren. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen wurde in dieser Arbeit bei 1.4903/T91 eine deutlich schlechtere Haftfestigkeit, bzw. stark abblätternde Oxidschichten, nach Auslagerung in chloridhaltigen Salzschnmelzen beobachtet.

Thermodynamische und kinetische Aspekte der Oxidschichtbildung

Anhand der Massenzunahmen der Stähle während der Auslagerung konnte zur Kinetik der Schichtbildung folgendes Verhalten schlussgefolgert werden: Alle Stähle weisen ein Schichtwachstum mit zunehmender Auslagerungsdauer auf. Für die korrosionsbeständigsten Stähle 1.4571 und 1.4404 konnte parabolisches Schichtwachstum nachgewiesen werden, während die Dickenzunahme der Oxidschichten von 1.4301, 1.4307 und 1.4903/T91 eher linear als parabolisch erfolgt.

Die Redoxreaktionen zur Oxidschichtbildung aller in dieser Arbeit untersuchten Stähle laufen nach Gleichung (6-1) und Gleichung (6-2) ab.



Chrom oder Eisen werden dabei also oxidiert, während die Bestandteile der Salzschnmelze $(\text{K}, \text{Na})\text{NO}_3$ zu Nitrit reduziert werden. Dabei stellt Cr-Oxid aufgrund seiner niedrigeren freien Reaktionsenthalpie eine stabilere Oxidverbindung als Fe-Oxid dar und bildet sich zunächst auf den Oberflächen der Werkstoffe, sofern der Sauerstoffpartialdruck den Bildungsdruck von

Chromoxid überschreitet. Analog dazu konnte anhand der rasterelektronischen Untersuchungsmethoden und zusätzlicher EDX-Analysen in dieser Arbeit folgender Schichtaufbau beobachtet werden: An der Grenzfläche zum Grundmaterial bildet sich bei allen Werkstoffen eine durchgängige und schützende Cr-reiche Oxidschicht (siehe Abbildung 6-1). Auf den nichtrostenden Stählen sollte diese erste Schicht aus reinem Cr_2O_3 bestehen, während beim hochwarmfesten Stahl aufgrund seines zu geringen Chromgehalts von 8,8 % eher ein Spinell aus Fe,Cr-Oxid gebildet wird, das weniger schützenden Charakter als die reine Cr-Oxidschicht aufweist. [62]

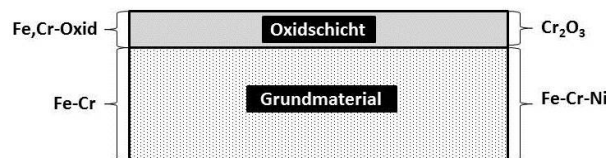


Abbildung 6-1: Oxidschichtbildung - Cr-reiche Oxidschicht

Anhand der REM-Aufnahmen der FIB-Schnitte der Werkstoffe kann für keinen der Werkstoffe direkt ausgesagt werden, ob es sich um reine Cr-Oxidschichten oder Fe,Cr-Spinelle handelt. Damit die sich bildende Cr-Oxidschicht schützende Eigenschaften aufweist, wird bei der Hochtemperaturoxidation in Gasen ein minimaler Chromgehalt von ca. 13-14 % in Fe-basierten Legierungen benötigt [61]. Bei der elektrolytischen Korrosion wird für die Bildung und Aufrechterhaltung einer schützenden Cr-Passivschicht ein Chromgehalt von ca. 11% gefordert [58]. Alle in dieser Arbeit untersuchten nichtrostenden Stähle weisen Chrom-Gehalte von minimal 16 % auf. Warum es trotz der Ausbildung von zunächst schützenden Schichten zu einem lokalen korrosiven Angriff kommen kann, soll im Folgenden erläutert werden: Betrachtet man das Pilling-Bedworth-Verhältnis von Cr_2O_3 erhält man einen Wert von 2,06. Es liegt also zunächst ein stabiles und schützendes Oxid vor, das aufgrund von Wachstumsdruckspannung jedoch dazu neigt, lokal abzuplatzen [73]. In diesem Fall liegen dann lokal ungeschützte Cr-verarmte Bereiche im Grundwerkstoff vor, an denen es dann zur Oxidation anderer Legierungsbestandteile, wie z.B. von Eisen, kommt (Abbildung 6-2a). Für alle Werkstoffe für Auslagerungszeiten bis 1008 h ist dann folgender Schichtaufbau zu beobachten: Es entstehen dünne und dicke Oxidschichtbereiche. Während die dünnen Oxidschichtbereiche aus einem Cr-reichen Oxid bestehen, entstehen parallel, aufgrund des schnellen Wachstums der Fe-Oxide, Bereiche mit dicken mehrlagigen Oxiden. Unterhalb dieser Bereiche ist muldenförmiger Korrosionsangriff zu beobachten. Diese Mulden sind mit Fe,Cr-haltigem porösem Oxid gefüllt, während oberhalb vorwiegend Fe-reiche Oxide beobachtet werden (Abbildung 6-2b).

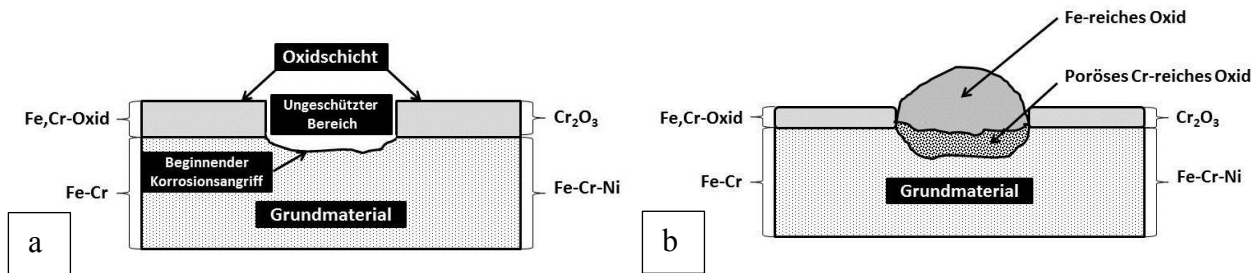


Abbildung 6-2: (a) Lokales Aufreißen und Abplatzen der Oxidschicht aufgrund von Wachstumsspannungen sowie beginnender Korrosionsangriff, (b) Breakaway - Mechanismus

Dieser Mechanismus ist aus der Literatur bei der Hochtemperaturkorrosion in Gasen unter der Bezeichnung „Breakaway-Mechanismus“ bekannt. Evans et al. [113,114] beschreiben den Mechanismus an Cr,Ni-Stählen bei hohen Temperaturen folgendermaßen: Nach anfänglicher Chromoxidschichtbildung kommt es lokal zu einem Abplatzen der Oxidschicht, woraufhin aufgrund der Chromverarmung direkt unterhalb der zuerst gebildeten Cr-reichen Schicht ein korrosiver Angriff des Grundmaterials zur Bildung von Fe-Oxid führt. Sobald die Mulden so tief werden, dass sie in Bereiche des Grundwerkstoffs reichen, in denen der Cr-Gehalt wieder hoch genug ist, bildet sich erneut eine durchgängige Cr-Oxidschicht. Als treibende Kraft für das Ausbeulen und anschließende Abplatzen der Cr-Oxidschichten wirken die durch das Schichtwachstum entstehenden Druckspannungen [74]. Ein optisch ähnlicher Korrosionsmechanismus wurde bereits in sulfathaltigen Schmelzen von Spiegel und Grabke [112] beschrieben. Dabei handelt es sich um Heißgaskorrosion mit saurem Aufschluss, bei dem ebenfalls ein pustelartiger Korrosionsangriff auftritt. Dieser Mechanismus wird von Spiegel et al. [18] ebenfalls auf das Korrosionsverhalten des Ni-Basis-Werkstoffs Alloy 617 in Solarsalz bei 600°C übertragen. Auch dort entsteht ein Korrosionsangriff, der der Heißgaskorrosion Typ II ähnelt, obwohl die Solarsalzschnmelzen basischer Natur sind. Der Breakaway-Mechanismus wird allerdings, ebenso wie bei Dorcheh et al. [17], nicht bei nichtrostenden Stählen beobachtet. Ein Grund hierfür könnte der Einfluss der höheren Temperatur von 600°C sein, da bekanntlich das Korrosionsverhalten der Stähle in der Salzschnmelze stark von der Temperatur abhängt. Die Topografie und Dicke der auf P91 oder auch P92 gebildeten Schichten zeigt allerdings eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen in dieser Arbeit. Es wird jeweils ein zweilagiger Oxidschichtaufbau aus Cr,Fe-Spinellen sowie reinen Fe-Oxiden beobachtet und deutlich höhere Oxidschichtdicken als bei den nichtrostenden Stählen. Ebenfalls weisen die Oxidschichten der hochwarmfesten Stähle in verschiedenen weiteren Arbeiten [17,18,115] ein stark blättriges Aussehen, Abplatzungen und eine schlechte Haftfestigkeit auf.

Anhand von XRD- Analysen konnten die Fe- und Cr-reichen Schichten als folgende Phasen identifiziert werden: Die zuerst an der Werkstoffoberfläche gebildete Cr-reiche Schicht, konnte aufgrund der Messung unter streifendem Einfall und der damit eher oberflächennahen Analyse hier röntgenografisch nicht erfasst werden. Oberhalb davon befinden sich bei allen untersuchten Stählen Oxidschichtbereiche, die mit Hilfe der Röntgenanalyse als Magnetit identifiziert werden konnten. Tendenziell liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei aber eher um Fe,Cr-Mischoxide handelt, die durch eine partielle Substitution von Fe-Ionen des Magnetits (Fe_3O_4) durch Cr-Ionen entstehen. Aufgrund vergleichbarer Ionenradien können in der Magnetitstruktur 3-wertige Fe-Ionen durch 3-wertige Cr-Ionen substituiert werden [116]. Oberhalb des Fe,Cr-Spinells werden bei allen Werkstoffen ebenfalls Fe-reiche Oxide gefunden, die mittels XRD als Hämatit (Fe_2O_3) identifiziert wurden. Dieser mehrlagige Oxidschichtaufbau wurde auch analog von Schütze [117] beschrieben.

Nach 3000 h ist der Breakaway-Effekt verschwunden. Stattdessen liegt ein homogener und kompakter Schichtaufbau vor. Allerdings bildet sich zusätzlich als oberste Schicht sowohl auf den beiden nichtrostenden Stählen 1.4404 und 1.4571 sowie auf dem hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 eine Na,Fe-haltige Oxidschicht (Abbildung 6-3).

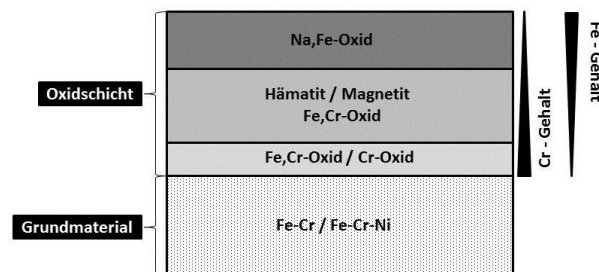


Abbildung 6-3: Bildung einer Na,Fe-reichen Oxidschicht

Die Bildung dieser Schicht entsteht nach Dorcheh [17] vermutlich über die Eindiffusion von Natrium aus der Salzschnmelze in das Oxid, das sich dort mit dem Eisenoxid zu NaFeO_2 oder NaFe_2O_3 verbindet. Alternativ könnte ebenfalls die Diffusion von Eisen aus dem Grundwerkstoff durch die Oxidschicht zur Phasengrenze Oxid/Metall zur Bildung dieser Schicht mit dem Natrium aus der Salzschnmelze führen. Kruizenga und Gill [16] beobachten die Bildung von NaFeO_2 bei einer Auslagerung in Solarsalz bei 600°C , aber nicht bei 500°C . Der Na,Fe-haltigen Schicht wird im allgemeinen kein schützendes Verhalten zugeschrieben. Goods und Bradshaw [13] finden ebenfalls NaFeO_2 und beobachten ein Wachstum dieser Schicht zwischen 1608 und 2952 h Auslagerung in Solarsalz. Die in dieser Arbeit auf den Stählen gewachsene Na,Fe-haltige

Oxidschicht wurde mittels XRD-Untersuchungen als Na_2FeO_4 identifiziert. Der Cr-Gehalt der verschiedenen Oxidlagen nimmt von innen nach außen ab, während der Fe-Gehalt zunimmt.

Die durchgeführten Marker-Experimente ermöglichen definierte Aussagen über die Entstehung und das Wachstum der Oxidschichten in dieser Arbeit. Die Goldmarker befanden sich nach den Auslagerungen an zwei charakteristischen Positionen innerhalb der Oxidschicht: In Bereichen, an denen die Stahloberfläche lediglich von der dünnen Cr-reichen Oxidschicht bedeckt war, befanden sich die Marker nach der Wärmebehandlung nach wie vor an der Werkstoffoberfläche. Nach Kofstad [67] läuft der Schichtbildungsmechanismus dann also durch die nach innen gerichtete Sauerstoffdiffusion ab, wobei er dort an der Grenze Metall/Oxid mit Chrom zu Chromoxid reagiert. In den Bereichen, in denen sich die Oxidschicht durch Mehrlagigkeit auszeichnet, findet man Marker im gesamten Oxid. Eventuell wurden die Goldmarker beim Wachsen der Fe-reichen Oxide mit nach außen getragen. Durch diese Ergebnisse lässt sich ebenfalls der Breakaway-Mechanismus bestätigen. Zu Beginn ist auf der gesamten Werkstoffoberfläche ein Cr-reiches Oxid entstanden, wobei die Marker auf der Oberfläche verbleiben. Anschließend reißt diese Schicht auf, woraufhin das darunterliegende an Chrom verarmte Material unter Bildung von Fe-Oxid korrodiert und pustelförmiges Oxidwachstum entsteht. Dabei werden die Marker mit nach außen getragen.

Da in dieser Arbeit hinsichtlich der Mechanismen viele Ähnlichkeiten zur Hochtemperaturkorrosion in Gasen beobachtet wurden, wurden ebenfalls Proben an Luft bei 560°C ausgelagert. Bei 1.4404 und 1.4571 wurden dickere Oxidschichten beobachtet, während bei 1.4571 die Schichtdicken vergleichbar mit denen in der Salzschiemele waren, was eventuell durch eine Substitution von Chrom durch Nickel und eine folglich höhere Beständigkeit entsteht. Der Breakaway Mechanismus wurde hier nicht beobachtet, da vermutlich die Salzschiemele die Haftfestigkeit und Beständigkeit des Chromoxids stärker beeinflusst, als unter Gasatmosphäre und damit das lokale Abplatzen der Schicht provoziert. Bei 1.4903/T91 wurde eine stark poröse und sehr viel dickere Oxidschicht gebildet.

Auswirkungen der Salzschiemele auf das Grundmaterial

Anhand von mikrostrukturellen Untersuchungen der Grundwerkstoffe nach 3000 h Auslagerung in Solarsalz bei 560°C mittels TEM, wurden verschiedene Einflüsse der Salzschiemele auf die Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 identifiziert. Generell kann durch die Auslagerung in der nitrathaltigen Salzschiemele von einem zusätzlichen Eintrag von Stickstoff in die

Grundwerkstoffe unterhalb der Oxidschichten ausgegangen werden. Dafür müssen jedoch folgende Bedingungen vorliegen [73]:

Die gebildete Oxidschicht hat entweder keinen schützenden Charakter oder ist lokal durch Fehlstellen, Abplatzungen, etc. verletzt. Die N_2 -Moleküle müssen zudem in dissoziierter Form vorliegen.

Beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91 wurden nach 3000 h Auslagerung in der gesamten Matrix nadelförmige Ausscheidungen detektiert, die mittels EDX als chrom- und stickstoffhaltig identifiziert werden konnten. Nach [73] beobachtet man in chromhaltigen Werkstoffen meist nadelförmige Nitride der Art CrN und Cr_2N . Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4404 zeigt nach 3000 h Auslagerung unterhalb der Oxidschicht Ni-reiche Bereiche, bzw. Körner, die zusätzlich runde chromhaltige Ausscheidungen enthalten. EDX-Analysen identifizierten zusätzlich Stickstoff- und Mangan-Anteile in diesen Ausscheidungen, was durch die Mischform Cr,Mn-Nitrid eventuell zu einer anderen Form als den nadeligen CrN bzw. Cr_2N führen kann. Im Vergleich dazu, konnte für 1.4571 die Bildung von chromhaltigen Ausscheidungen entlang der Korngrenzen gezeigt werden, was in Übereinstimmung mit der in den REM-Aufnahmen gut sichtbaren Sensibilisierung entlang der Korngrenzen steht. Das Stabilisierungselement Titan bildet Karbide mit dem im Stahl vorhandenen Kohlenstoff, um eine Ausscheidung von Chromkarbiden entlang der Korngrenzen zu vermeiden. Kommt nun aber zusätzlich Stickstoff von außen über die Schmelze hinzu, bildet er zusammen mit Chrom Chromnitride entlang der Korngrenzen und führt so zu einer Sensibilisierung der Korngrenzen. Warum das bevorzugt bei 1.4571 gefunden wird, kann eventuell darauf zurückzuführen sein, dass bei den anderen beiden Stahllarten Nitride im Korninneren gebildet werden und daher keine speziellen Korngrenzenreaktionen mehr auftreten. Der Mechanismus der Nitridbildung im Grundwerkstoff wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Bei Dorcheh et al. [17] wurden bei dem ebenfalls stabilisierten Stahl 347H analog an den Korngrenzen Chromnitride gefunden, die zu einer Sensibilisierung der Korngrenzen geführt haben. Eine zweite Theorie wäre, dass sich zusätzlich zu Titankarbiden, Titannitride oder auch Karbonitride bilden und daher nicht der komplette Kohlenstoff durch Titan stabilisiert wird und sich somit Chromkarbide entlang der Korngrenzen bilden können. Eine Abhilfe könnte hierbei eine doppelte Stabilisierung mit Titan und Niob darstellen, die im Automobilbereich bei ferritischen Cr-Stählen bereits positive Auswirkungen zeigt [118].

Weshalb bei 1.4404 im Vergleich zu 1.4571 die Nitridbildung ebenfalls im Korn und nicht nur an den Korngrenzen stattfindet, bleibt zu diskutieren. Womöglich ist hier ebenfalls ein schützender Einfluss der bei 1.4571 auftretenden Nickelschicht gegeben. Kruijzena und Gill

[16] haben bei 1.4541, einem Ti-stabilisierten Stahl, ebenfalls eine dünne nickelhaltige Schicht unterhalb der Oxidschicht gefunden, die auf eine Verarmung an Chrom und Eisen in diesem Bereich zurückzuführen ist. Ebenfalls trat bei Incoloy 800 bei 600°C interne Nitrierung durch Chromnitridbildung auf [14]. Grundsätzlich scheint die Beständigkeit und Beschaffenheit der Oxidschicht eine große Rolle bei der inneren Nitrierung zu spielen, da beim hochwarmfesten Stahl 1.4903/T91, der eine reine Cr-Oxidschicht, sondern ein weniger schützendes Cr₃Fe-Spinell ausbildet, Nitride in der kompletten Matrix gefunden wurden. Allerdings bleibt auch zu bedenken, ob der Stickstoff-Eintrag nur während des Breakaway Mechanismus über die Löcher eindiffundiert und nicht über die mit Cr-Oxid geschützten Bereiche oder ob ebenfalls nach 3000 h durch die sich bildende Na₂Fe-reiche Schicht, weiterer Stickstoffeintrag stattfindet. Auslagerungsversuche mit Oxidationszeiten oberhalb von 3000 h könnten hier Aussagen zulassen.

Grundsätzlich ändern sich die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen durch interne Nitrierung deutlich. Nitrieren wird z.B. auch als Härteverfahren verwendet [55]. Dabei wird über thermochemisches Behandeln die Randschicht eines Werkstückes mit Stickstoff angereichert und dadurch die Oberflächenschicht gehärtet, der Verschleißwiderstand und die Dauerfestigkeit erhöht sowie die Korrosionsbeständigkeit verändert.

Für zyklische Temperaturbelastung wurde weder ein Einfluss auf die Abtragsraten, noch auf die Ausbildung der Oxidschichten gefunden.

Elektrochemische Charakterisierung

Zu Beginn der elektrochemischen Charakterisierung der Werkstoffe lag der Fokus auf der Suche nach einer geeigneten Referenzelektrode für den Einsatz in Solarsalz bei 560°C. Nach einer Literaturstudie und dem Abgleich der notwendigen Eigenschaften, wurde ein System aus Ag/AgNO₃ hinsichtlich seiner Stabilität untersucht. Eine geeignete Referenzelektrode sollte einen stabilen Potentialbereich, eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine Beständigkeit bis 560°C und einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizient aufweisen. Es wurde versucht, die vorgeschlagene Referenzelektrode durch Einwaage unterschiedlicher Silbernitratkonzentrationen in die Salzschnmelze mittels der Nernst'schen Gleichung bei 560°C zu eichen. Diese Eichung konnte aufgrund einer beginnenden Zersetzung des Silbernitrats und der damit verbundenen Ausfällung von Silberionen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Für alle folgenden elektrochemischen Messungen, wurde nachfolgend wie in einigen anderen Publikationen [37,39] ein Platindraht als Quasi-Referenzelektrode verwendet. Damit ist es zwar nicht möglich, das

Potential quantitativ im Bezug zur Normalwasserstoffelektrode darzustellen, ein Vergleich verschiedener Werkstoffe oder Parameter untereinander ist aber ohne Grenzen möglich. In relevanten aktuellen Publikationen [38,40] werden teilweise keine Angaben zum Typ der verwendeten Referenzelektrode gemacht. Elektrochemische Messungen in anderen Salzsystemen wurden u.a. mit Ag/AgNO₃-, Nitrat- oder Yttrium-stabilisiertem Zirkon [32,35,119] als Referenzelektroden durchgeführt. Rahmel [120] beschreibt 1970 eine Ag/Ag₂SO₄ Referenzelektrode für Untersuchungen in geschmolzenen Sulfatsalzen zwischen 600 und 650°C. Auch diese Elektrode zeigte je nach Ag₂SO₄-Konzentration instabile Potentiale sowie eine Zunahme der Silberionenkonzentration in der Schmelze, die vermutlich auf eine Korrosion des Silberdrahtes zurückzuführen war.

Generell erwies sich die elektrochemische Untersuchung des vorliegenden Systems anhand der Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven als ungeeignet. Es konnte kein Unterschied im Verlauf der Kurven sowohl für die nichtrostenden Stähle als auch für den hochwarmfesten Stahl im Vergleich festgestellt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die durch partielle Zersetzung der Salzschnmelze stattfindenden Reaktionen jegliche Reaktion, die zur Auflösung oder Oxidation der Werkstoffe führt, überlagert. Eine Möglichkeit zum erfolgreichen Einsatz dieser Messmethode wäre allerdings, den Sauerstoffpartialdruck über Zuführen von Gasgemischen gezielt einzustellen und damit die Zersetzungsreaktionen zu unterbinden. Erste Auslagerungsversuche unter Einstellung einer gezielten Atmosphäre zeigten bereits, dass das Stattfinden von Zersetzungsreaktionen der Salzschnmelze dadurch beeinflussbar ist [1].

Anhand der elektrochemischen Messmethoden konnten verschiedene korrosionschemische Aspekte der Werkstoffe 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 nachgewiesen werden. Der Anstieg des Polarisationswiderstands (Korrosionsbeständigkeit) mit sinkender Temperatur lässt sich deutlich anhand der gemessenen EIS-Kurven zeigen. Aus dem Nyquist-Plot kann dieser Wert direkt durch den Vergleich der Halbkreisradien abgelesen werden. Ebenfalls konnte dieses Verhalten durch die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven nachgewiesen werden. Mit abnehmender Temperatur sanken die Stromdichten der Werkstoffe. Das bedeutet, je tiefer die Temperatur ist, desto höher ist die Korrosionsbeständigkeit der Stähle (s. Abbildung 5-5, Abbildung 5-8, Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10). Auffällig war auch, dass das Korrosionspotential in den Stromdichte-Potential-Kurven bei Hin- und Rückreaktion zwischen 470 und 560°C annähernd gleich war, während bei 410°C eine Abweichung beobachtet werden konnte. Ein Grund hierfür könnte eine Änderung der Viskosität der Salzschnmelze mit zunehmender Temperatur sein. Die

gebildeten Oxidschichten wiesen abhängig von der Temperatur unterschiedliche Färbungen auf. Während bei 410 und 470°C eher gelb-blaue Oxidfarben auftraten, waren die Oxidschichten bei 520 und 560°C eher rot-braun gefärbt. Dieses Verhalten ist ähnlich, wie es anhand von Anlauffarben bei der Wärmebehandlung von Edelstahl beobachtbar ist und aus einer Dickenzunahme der Oxidschicht resultiert [121]. Je nach Temperatur und Abkühlung bilden sich dann unterschiedlich gefärbte Schichten aus.

Der Effekt von Chloriden in nitrathaltigen Salzschnmelzen wurde bislang nicht mittels EIS untersucht. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind daher völlig neuartig. Anhand der Untersuchungen mittels EIS konnte kein Einfluss von 0,5, 3 und 10 Gew.-% Chloriden in der Salzschnmelze auf das Korrosionsverhalten der nichtrostenden Stähle 1.4404 und 1.4571 identifiziert werden. Die Impedanzspektren der beiden Werkstoffe waren in allen Salzschnmelzen, abhängig vom Chlorid-Gehalt und sogar in chloridfreier Salzschnmelze nahezu identisch. Im Vergleich dazu können Chloride in wässrigen Lösungen zu schwerwiegenden Korrosionserscheinungen, wie Loch- oder Spaltkorrosion, bei nichtrostenden Stählen führen. Der Polarisationswiderstand bzw. die Korrosionsbeständigkeit des hochwarmfesten Stahls 1.4903/T91 zeigte jedoch eine deutliche Abhängigkeit vom Cl⁻-Gehalt in der Salzschnmelze. Bereits ab 3 Gew.-% Chlorid konnte ein Abfall von R_p beobachtet werden, wobei der Wert bei einem Chloridgehalt von 10 Gew.-% dann vergleichbar war. Dieses Ergebnis weist eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten aus den Auslagerungsversuchen auf. Auch bei diesen Untersuchungen zeigten die nichtrostenden Stähle keine eindeutige Abhängigkeit vom Chloridgehalt in der Salzschnmelze, während beim hochwarmfesten Stahl bereits ein Chloridgehalt von 0,5 Gew.-% ausreichte, um die Abtragsrate um den Faktor 130 zu erhöhen und stark abblätternde Oxidschichten zu verursachen. Wie bereits diskutiert wurde, ist dieses Verhalten der Ausbildung von Metallchloriden, nämlich Fe-, und Cr-Chloriden und der damit verbundenen Änderung der Stabilität der Oxidschichten [111] zuzuschreiben. Ebenfalls die unterschiedliche Färbung und Beschaffenheit der Oxidschichten auf den nichtrostenden Stählen und dem hochwarmfesten Stahl ist vermutlich ein Hinweis auf die Bildung dieser instabilen Verbindungen, die die Tendenz haben in die Oxide zu diffundieren und dort durch die Bildung von Metalloxiden Spannungen in den Oxidschichten verursachen.

Der Einfluss der Dicke und Beschaffenheit der Oxidschicht wurde mittels EIS-Messungen an 1.4404, 1.4571 und 1.4903/T91 untersucht. Bei allen drei Stählen wurde nach Voroxidation im Vergleich zu nicht voroxidierten Proben ein positiver Effekt auf den Polarisationswiderstand und somit die Korrosionsbeständigkeit beobachtet. Die nichtrostenden Stähle wiesen bis zu einer

Voroxidationszeit von 1008 h einen Anstieg von R_p auf, während bei 1.4903/T91 bereits nach 168 h der höchste Polarisationswiderstand identifiziert wurde. Nach 3000 h Voroxidation wurde eine deutliche Reduzierung der Korrosionsbeständigkeit aller drei untersuchten Werkstoffe festgestellt, die vermutlich auf die sich bildende, nicht schützende Natriumferrat-Schicht zurückzuführen ist. Abschließend kann also schlussgefolgert werden, dass die wachsenden Oxidschichten, unabhängig von der Ausbildung lokaler Korrosionsangriffe, die weitere Korrosion der Werkstoffe zumindest für bestimmte Zeiträume hemmen, bis die Barriere-Wirkung der Schicht wieder nachlässt. Anschließend sind erneut weitere Oxidationsvorgänge möglich, wodurch sich deutliche negative Konsequenzen für die Langzeitstabilität der untersuchten Werkstoffe ergeben.

Die erzielten Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur, Chloriden und Oxidschichtverhalten legen nahe, dass bereits durch die rein qualitative Auswertung der EIS-Messungen in vielen Fällen vergleichende Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Stahltypen in Nitratsalzschmelzen getroffen werden können, bzw. die Eignung von Stählen bei bestimmten Systemparametern überprüft werden kann. Dennoch wurden die EIS-Messungen, die mit voroxidierten Proben durchgeführt wurden, im Anschluss gefittet, um quantitative Kennwerte des Systems zu erhalten.

Das in dieser Arbeit zum Fitten verwendete Ersatzschaltbild gibt die Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten wieder, da es sowohl für die dünnen Bereiche mit der schützenden Cr-Oxidschicht einen Widerstand und Kondensator enthält sowie zusätzlich Elemente für die Bereiche, in denen die schützende Schicht abplatzt und als Folge lokale Korrosion mit schnell wachsenden Eisenoxiden entsteht. Generell war dabei das Ziel, das vorliegende System möglichst genau mit Hilfe des Ersatzschaltbildes zu simulieren, also die substantiellen Vorgänge im Korrosionssystem abzubilden.

Wie bereits vorab beschrieben, ist die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe in den Nitratsalzschmelzen von der Ausbildung und Beständigkeit der schützenden Cr-Oxidschicht abhängig. Platzt die Schicht ab, entsteht lokal Korrosion in Form von Mulden, bzw. bildet sich schnell wachsendes Fe-Oxid, das eine deutlich geringere Schutzwirkung aufweist. Die weitere Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs ist dann also abhängig von den nach wie vor geschützten Bereichen sowie, ob sich in den bereits angegriffenen Bereichen erneut schützende Schichten bilden. Es wird angenommen, dass die elektrochemische Doppelschicht bei diesen Prozessen eher eine untergeordnete Rolle spielt und wird daher nicht im Ersatzschaltbild simuliert. Der Polarisationswiderstand R_p beschreibt die Korrosionsbeständigkeit des Systems

und ist gleichzeitig die Summe aus dem Widerstand der Salzschmelze R_S und aus $R_{Fe-Oxid}$ und $R_{Cr-Oxid}$. Der Widerstand der hochionischen Schmelze weist sehr geringe Werte auf und ist daher vernachlässigbar. Der Widerstand der durch Cr-Oxid geschützten Bereiche $R_{Cr-Oxid}$ sollte im Verhältnis zum Widerstand $R_{Fe-Oxid}$ solange der Breakaway-Mechanismus andauert, einen deutlich höheren Wert aufweisen und somit nahezu identisch mit R_P sein. Bildet sich erneut eine schützende Cr-Oxidschicht über den lokalen korrodierten Bereichen, sollte der Widerstand $R_{Fe-Oxid}$ ansteigen und sein Einfluss auf die gesamte Korrosionsbeständigkeit zunehmen. Die Kennwerte der Kondensatoren (Kapazitäten) geben Hinweise auf die Schichtdicken, sind aber in dieser Arbeit eher schwierig zu interpretieren, da dabei nicht klar ist, ob die komplette mehrlagige Schicht oder nur einzelne Phasen dominant sind und in den Wert einfließen. Generell ist aber bei einer großen Kapazität mit eher dünnen Schichtdicken zu rechnen.

Die quantitative Auswertung des Werkstoffs 1.4404 ergab einen Abfall des Widerstands der Cr-Oxidschicht ($R_{Cr-Oxid}$) mit zunehmender Auslagerungsdauer. Das bedeutet, dass der schützende Charakter dieser Schicht kontinuierlich abnimmt. Gründe dafür könnten weitere Abplatzungen sowie lokale Auflösung sein. Der Widerstand des Bereichs mit Fe-Oxid ($R_{Fe-Oxid}$) fällt im Vergleich zu 168 h Voroxidation nach 1008 h ab. Das bedeutet, dass sich nach dieser Voroxidationszeit weitestgehend keine neue schützende Cr-Oxidschicht in den lokal korrodierten Bereichen gebildet hat. Im Bode-Plot dieses Werkstoffs sind nach 168 und 1008 h Voroxidation zwei Peaks zu sehen, während die Untersuchung nach 3000 h nur eine Zeitkonstante aufweist. Diese Beobachtung passt sehr gut zur ermittelten Breakaway-Oxidation bis 1008 h, wo an zwei Bereichen unterschiedliche Korrosionsbeständigkeiten vorliegen und demnach auch zwei Zeitkonstanten (Parallelschaltungen mit jeweils einem Widerstand R und einem Kondensator C) vorliegen und der homogen bedeckten Oberfläche nach 3000 h.

Beim stabilisierten Stahl 1.4571 steigt der Widerstand der Cr-reichen Oxidschicht zwischen 168 und 1008 h stark an und sinkt nach 3000 h Oxidation auf einen geringeren Wert als nach 168 h Auslagerung, während die Kapazität dieses Bereichs mit zunehmender Voroxidationszeit einen größeren Wert annimmt. Die Kapazität des dicken Fe-reichen Oxidschichtbereichs fällt nach 1008 h im Vergleich zu 168 h ab und steigt nach 3000 h wieder an, während $R_{Fe-Oxid}$ mit zunehmender Voroxidationszeit zunimmt und sich nach 3000h an den Wert von $R_{Cr-Oxid}$ annähert. Das bedeutet, dass sich bei diesem Stahl mittels Fitten die Ausbildung des Breakaway-Effekts sehr gut nachweisen lässt. Allerdings ist ebenfalls auffällig, dass im Bode-Plot nach allen Auslagerungszeiten nur ein einzelner Peak im Phasenwinkel beobachtet wird. Möglicherweise ist

bei diesem Effekt die unterhalb des Cr-Oxids auftretende dünne Ni-Schicht von grundlegender Bedeutung.

Äquivalent wie bei 1.4404 weist auch der hochwarmfeste Stahl 1.4903/T91 nach 168 und 1008 h Voroxidation zwei Zeitkonstanten und nach 3000 h lediglich eine einzige Zeitkonstante auf. Der zugehörige Widerstand $R_{Cr-Oxid}$ sowie der Widerstand $R_{Fe-Oxid}$ sinken mit zunehmender Voroxidationszeit. Diese Werte sprechen für eine kontinuierliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs sowie, dass es nicht zur erneuten Ausbildung einer zumindest vorübergehend schützenden Schicht kommt sondern eher linear weitere Oxidation voranschreitet.

Die Auswertung und Interpretation mittels Fitten ergab somit, dass das vorgeschlagene Ersatzschaltbild nur eine erste Näherung des vorliegenden Systems darstellt. Die Verwendung von ein und demselben Schaltbild für alle Voroxidationszeiten gestaltet sich hinsichtlich der Interpretation als schwierig.

Eine detaillierte Darstellung der ablaufenden physikalischen Prozesse wäre vermutlich durch den Einsatz verschiedener Ersatzschaltbilder nach verschiedenen Voroxidationszeiten möglich. Dabei könnte man sich bei der Entwicklung der Schaltbilder anhand der Anzahl der Zeitkonstanten im Nyquist- und Bode-Plot orientieren sowie durch zusätzliche elektronenmikroskopische Analyse nach der elektrochemischen Impedanzspektroskopie einen tieferen Einblick in das Werkstoffverhalten bekommen. Die Publikation von Zeng et al. [32] verdeutlicht bereits anhand vier verschiedener vorgeschlagener Ersatzschaltbilder die Komplexität, die Korrosionsprozesse in Salzschnmelzen mittels EIS interpretieren zu können.

Bei allen drei in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen müssten die Impedanzspektren nach 3000 h mittels eines anderen Ersatzschaltbildes mit einer einzigen zeitlichen Konstante, vermutlich einer Randles-Zelle, gefittet werden, da sich Natriumferrat auf der gesamten Oberfläche bildet und der Breakaway-Effekt nicht mehr vorliegt. Theoretisch sollte also die Korrosionsbeständigkeit dann vollständig von dieser Schicht abhängen. Ein Versuch zum Fitten der Spektren mittels dieses Ersatzschaltbildes wurde bereits in dieser Arbeit unternommen; es konnte aber keine gute Übereinstimmung gefunden werden, sodass schlussgefolgert werden kann, dass vermutlich weitere Elemente im Ersatzschaltbild notwendig sind. Weiterhin ist trotz der guten Interpretierbarkeit der gefitteten Werte von 1.4571 der Einfluss der dünnen nickelhaltigen Schicht unterhalb der Oxidschicht nicht ganz klar. Vermutlich hat dieser Bereich

zusätzlich zum Cr-Oxid, aufgrund ihres tendenziell schützenden Charakters einen zusätzlichen Einfluss auf das Korrosionsverhalten dieses Werkstoffs. Da aber anhand der mikroskopischen Analysen auch bei 1.4571 der Breakaway-Effekt beobachtet werden konnte, müssen für die Entwicklung des Ersatzschaltbildes für diesen Werkstoff weitere grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden.

Fraglich ist ebenfalls, warum in keiner der Kurven der voroxidierten Proben lineare Anteile, also ein diffusionskontrollierter Stofftransport gefunden wurde, da man beim Schichtbildungsmechanismus von einer Diffusionskontrolle ausgehen kann. Im Vergleich dazu wurden nämlich in dieser Arbeit bei den Impedanzmessungen bei geringeren Temperaturen (410 und 470°C) durchaus Warburg-Impedanzen entdeckt, die diffusionskontrolliertem Stoffwechseltransport zuzuschreiben sind, während bei 520 und 560°C anscheinend eher ein durch den Ladungsdurchtritt kontrollierte Reaktion stattfindet.

In der Literatur werden zum Teil auch mehrere verschiedene Schaltbilder zum Fitten verwendet. Diaz [37] verwendet z.B. je nach Verweildauer in der Schmelze unterschiedliche Ersatzschaltbilder. Bei kürzeren Zeiten wird eine einfache Randles-Zelle verwendet, während die Kurven nach längeren Zeiten mittels eines Ersatzschaltbildes für poröse Schichten gefittet werden. Analog wird bei Pan et al [34] je nach Schichtaufbau ein unterschiedliches Schaltbild vorgeschlagen: In einem Modell besteht die Schicht aus einer kompakten inneren Schicht und einer äußeren porösen Schicht, während das andere Modell zwei kompakte Schichten übereinander simuliert. Trinstancho-Reyes et al. [39] zeigen drei verschiedene Ersatzschaltbilder zum Fitten der EIS-Daten von Incoloy 718 bei 588°C in sulfathaltiger Schmelze. Es wird jedoch nicht klar, welches Schaltbild zur quantitativen Auswertung herangezogen wird. Anhand der Phasenwinkel und Halbkreise werden Rückschlüsse über den Stofftransport mittels Ladungsaustausch oder Diffusion gezogen. Fernandez [40] fittet die Daten von 1.4301 und dem aluminiumhaltigen Stahl OC-4 gemäß eines Schaltbildes für schützende Schichten. Bei 390°C ist davon auszugehen, dass sich in Solarsalz auf diesen Werkstoffen nur schützende Cr- oder Cr,Al-Oxidschichten bilden. Der hochwarmfeste Stahl T22 wird mittels einer Randles-Zelle gefittet, da er keine schützende Cr-Oxidschicht bildet, sondern ein Spinell aus Fe- und Cr-Oxid.

Abschließend sollte bedacht werden, dass die Anwendung mehrere Ersatzschaltbilder sowie eine höhere Anzahl an Elementen im Ersatzschaltbild jedoch auch die Wahrscheinlichkeit von falschen „Fits“ erhöht. Daher sollte das Ziel immer sein, einen passenden Kompromiss aus einer 100% genauen Abbildung des Systems, die eine Auswertung aufgrund zu vieler Elemente

erschwert und einer weniger genauen Abbildung, die nur die wichtigsten Elemente des Systems enthält, zu finden.

Vergleich Oxidationsversuche & Elektrochemie

Die aus den Oxidationsversuchen und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gewonnenen Ergebnisse haben eine hohe Übereinstimmung, sind aber nicht zu 100 % übertragbar. Die starke Abhängigkeit des hochwarmfesten Stahls vom Chloridgehalt in der Salzschnmelze wurde analog mit beiden Untersuchungsmethoden bestätigt. Ebenfalls konnte mittels Fitten der EIS-Messungen an voroxidierten Proben das Auftreten des Breakaway-Mechanismus teilweise bestätigt werden. Jedoch stellt die Charakterisierung mittels EIS nur eine Momentaufnahme des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe dar. Zusätzlich ist der Breakaway-Mechanismus nur lokal auf der Oberfläche vorhanden, mittels EIS wird jedoch die gesamte Oberfläche des Werkstoffs analysiert. Ob der Polarisationswiderstand also in diesem Fall einen charakteristischen Wert darstellt, bleibt fraglich. Detaillierter ist vermutlich die einzelne Betrachtung von $R_{Fe-Oxid}$ und $R_{Cr-Oxid}$. Gegebenenfalls könnten diese beiden Werte sogar Hinweise auf die Flächenverhältnisse beim Breakaway-Mechanismus, im Hinblick auf die Flächenanteile die bspw. noch durch Chromoxid geschützt sind, liefern. Dazu sind aber intensivere Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Charakterisierung mittels EIS und speziell der quantitativen Auswertung notwendig. Die mikroskopische sowie chemische Untersuchung der Oxidschichten findet ebenfalls nur örtlich begrenzt auf der Oberfläche statt. In anderen Bereichen könnten sich bspw. andere Oxidschichtzusammensetzungen bilden.

Ein weiterer Einfluss auf die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Oxidschichten könnte auch die zusätzliche Temperatur- und Salzschnmelzen-Belastung bedingt durch die elektrochemische Charakterisierung sein. Um zu beantworten, ob durch diese zusätzliche „Auslagerung in Salzschnmelze bei hoher Temperatur“ Änderungen, wie z.B. eine Potentialänderung oder weitere Effekte, am vorliegenden System entstehen, wäre es notwendig, die mittels EIS untersuchten Proben im Anschluss mit Hilfe von elektronenmikroskopischer Analyseverfahren zu untersuchen. Sollte ein Einfluss vorhanden sein, könnte dies maßgebliche Auswirkungen auf die zu verwendenden Ersatzschaltbilder beim Fitten haben.

Wu et al. [122] haben EIS und gravimetrische Bestimmungen von Korrosionsraten verschiedener Legierungen, die in Na_2SO_4 - Li_2SO_4 bei 700°C chromhaltige Oxidschichten bildeten, durchgeführt und fanden ebenfalls eine gute Korrelation zwischen den beiden Prüfmethoden.

Reaktionen und Eigenschaften der Salzschnelze

Die verwendeten Nitratsalzschnelzen neigen dazu, sich aufgrund von Reduktionsreaktionen zu zersetzen, während die metallischen Legierungselemente des Stahls oxidiert werden. Dadurch ist der Nitritgehalt nach der Auslagerung erhöht, was zu einer Beeinträchtigung der thermischen Eigenschaften führt. Die Reduktion läuft nach Gleichung (6-3) ab.



Gegebenenfalls kann sich das Nitrit weiter zu nitrosen Gasen zersetzen, was dann ebenfalls nach Gleichung (6-4) in einer Erhöhung des Oxidanteils in der Schnelze resultiert.



Anhand der Ergebnisse in dieser Arbeit, wurde beobachtet, dass die Zersetzungsreaktionen der Salzschnelze durch den Kontakt mit Stählen gefördert werden. Der Grund für diese erhöhte Zersetzung muss durch zusätzliche Experimente herausgefunden werden. Eine höhere Reaktivität aufgrund der vorhandenen katalytisch wirkenden Stahloberflächen ist hierbei am wahrscheinlichsten.

Zusätzlich wurde nach den Auslagerungsversuchen teilweise eine Gelbfärbung der Salze beobachtet. Anhand von Ionenchromatographie konnte diese Färbung dem Herauslösen von Chrom aus dem Werkstoff zugeordnet werden. Diese Lösung resultiert zumeist in der Bildung von Chromat (z.B. $(Na,K)_2CrO_4$) in der Salzschnelze, das durch die oxidative Auflösung von Chrom(III)oxid gebildet wird. Diese Löslichkeit von Chrom wurde bereits 1987 von Bradshaw [14] an Incoloy 800 beobachtet. Die Toxizität von Chromaten und die damit verbundene Problematik des Recyclings von Nitratsalzen sind daher bedenklich und sollten weiter diskutiert werden. Besonders stark ist dieser Effekt bei der Auslagerung von 1.4903/T91 in Solarsalz mit 0,5 Gew.-% Chloriden aufgetreten. Da dieser Stahl zudem nur 8,8 % Chrom enthält, resultiert eine Verminderung des Chromanteils sehr schnell in einer deutlichen Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit und somit einer deutlich höheren Abtragsrate.

Nach 3000 h Auslagerung wurde die Bildung der Na,Fe-reichen Oxidphase beobachtet, die mittels XRD als Na_2FeO_4 identifiziert wurde. Diese Oxidschicht resultiert vermutlich aus einer Reaktion der Salzschnelze mit der Fe-reichen Oxidschicht des Werkstoffs. Inwiefern sich die Ausbildung dieser Schicht und der daraus resultierende Verlust von Natrium in der Salzschnelze auf die thermische Stabilität und Speichereigenschaften auswirken, bleibt zu diskutieren.

7 Fazit & Ausblick

Der in dieser Arbeit untersuchte Ti-stabilisierte nichtrostende Stahl 1.4571 erwies sich aufgrund seiner geringen Abtragsraten sowohl in reinen, als auch in mit Chloriden verunreinigten Salzschnmelzen als geeignet für die Anwendung in Solarsalz bei 560°C. Allerdings bietet die sich bildende Chromoxidschicht keinen vollständigen Schutz gegen weitere Oxidation. Es bildeten sich aufgrund des Breakaway-Effekts mit Fe-Oxid gefüllte Mulden sowie nach langen Auslagerungszeiten eine natrium- und eisenhaltige Oxidschicht, die die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs vermutlich weiter reduziert. Zusätzlich kam es aufgrund des Stickstoffeintrags aus der Salzschnmelze trotz der Titan Stabilisierung zur Ausbildung von Chromnitriden und einer einhergehenden Sensibilisierung des Werkstoffs.

Eine Alternative wäre die Verwendung von Nickel-Basis-Legierungen, die durch den hohen Nickelpreis jedoch eine extreme Kostenerhöhung von Parabolrinnen-Solarthermie-Kraftwerken verursachen würden. Allerdings wurden auch bereits für diese Werkstoffgruppe kritische Ergebnisse erzielt. Bei Alloy 617 wurde bei Auslagerung in Solarsalz bei 600°C ebenfalls Lochkorrosion, vergleichbar mit Sulfat-induzierter Heißgaskorrosion und die interne Bildung von Chromkarbiden beobachtet [18].

Kostengünstigere Alternativen wären zum einen der Einsatz von doppelt-stabilisierten austenitischen nichtrostenden Stählen, die sowohl Titan, als auch Niob als stabilisierende Elemente enthalten. Damit würde die Bildung von Chromnitriden eventuell deutlich stärker unterbunden werden. Diese doppelt-stabilisierten Stähle werden bereits in automobilen Abgassystemen eingesetzt und weisen dort eine bessere Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturoxidation auf [118].

Eine weitere Alternative wäre der Einsatz von beständigen Beschichtungen auf kostengünstigem niedriglegiertem Kohlenstoffstahl, wie z.B. der in dieser Arbeit untersuchte 1.4903/T91. Dorcheh et al. [123] untersuchten bereits Al-haltige Beschichtungen auf diesem Werkstoff in Solarsalz bei 600°C. Es bildete sich schützendes Na(Fe,Al)O_2 und führte zu einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs. MCrAlY-Beschichtungen, die durch thermisches Spritzen aufgebracht werden, könnten zudem eine andere Möglichkeit sein, um kostengünstigere Werkstoffe einsetzen zu können. Allerdings muss bei Beschichtungen immer bedacht werden, dass je nach Bauteildimensionen das Verfahren zur Beschichtungsherstellung deutlich erschwert werden kann oder gar nicht erst möglich ist. Zusätzlich ist unabdingbar, dass die Beschichtungen stabil und beständig sind und nicht lokal abplatzen und damit zu starken örtlich begrenzten Korrosionsangriffen führen.

Die elektrochemische Messmethode EIS erwies sich als nützlich und geeignet, um einen ersten Eindruck des vorliegenden Systems zu erhalten. Ihr Vorteil gegenüber herkömmlicher Auslagerung und gravimetrischer Auswertung, ist die deutlich kürzere Versuchsdauer. Allerdings erwies sich die quantitative Auswertung der Impedanzspektren, aufgrund der Komplexität des vorliegenden Korrosionssystems als relativ schwierig. Deutlich zeitintensiver, aber auch deutlich genauer wäre es, für jede untersuchte Probe, je nach Ausbildung der Oxidschicht, extra angepasste Ersatzschaltbilder zu verwenden, bzw. auch unterschiedliche auszuprobieren. Allerdings birgt auch dieses Verfahren ein hohes Risiko Fehlinterpretationen durchzuführen, da grundsätzlich alle Impedanzspektren mit mehreren verschiedenen Ersatzschaltbildern auswertbar sind und dabei auch ähnlich gute Werte des „Goodness of Fits“ erreichen können.

Eine Möglichkeit die Auswertbarkeit des Systems zu erhöhen, wäre es bis zu sehr niedrigen Frequenzbereichen zu messen, was allerdings mit hohem Zeitaufwand verbunden ist und durch die Instabilität der Salzschnmelze zu veränderten Effekten führen könnte. Eventuell könnten durch Ausprobieren neuer Messtechniken, in denen Frequenzbereiche zusammengefasst werden und damit eine kürzere Messdauer ermöglicht wird, genauere Aussagen über das Verhalten des Systems in niederfrequenten Bereich getroffen werden.

Zur eindeutigen und verlässlichen Interpretation der gefitteten Kennwerte des Systems ist es unerlässlich, weiterhin elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Gefügestrukturen und den gebildeten Oxidschichten durchzuführen. Um auch die unter Chlorid- und Temperatureinfluss gemessenen Impedanzspektren in dieser Arbeit quantitativ auswerten zu können, wäre es notwendig, entsprechende Proben auszulagern und im Anschluss mikroskopisch zu analysieren. Zusätzlich könnten auch die Proben, die mittels EIS geprüft wurden, mikroskopisch untersucht werden, um den Einfluss der elektrochemischen Charakterisierung auf die Oxidschichten zu evaluieren.

Das in dieser Arbeit verwendete Medium, eine nitrathaltige Salzschnmelze, neigt bei Temperaturen von 560°C dazu sich zu zersetzen und ist somit nicht vollständig stabil. Weiterhin hat die Salzschnmelze die Tendenz beispielsweise Chrom aus den Werkstoffen herauszulösen, was zu einer reduzierten Korrosionsbeständigkeit führt. Die Reaktionsprodukte metallischer Komponenten (z.B. Chromat) in der Salzschnmelze könnten ebenfalls problematisch werden. Verschiedene Forschergruppen, u.a. auch das DLR [49] beschäftigen sich daher mit der Untersuchung anderer Salzsysteme, die sich zum Einsatz in Energiespeichersystemen eignen könnten. Quaternäre Salzsysteme mit Calcium- oder Lithium-Anteilen zur Herabsetzung der Liquidustemperatur und verbessertem C_p der Schnmelze stehen dabei im Fokus. [124,125]

8 Literaturverzeichnis

- [1] S. Kaesche, D. Rückle, T. Bauer, A. Bonk, Projektabschlussbericht zum "Teilvorhaben Korrosionsverhalten" (FKZ 0325497B (MPA) + FKZ 0325497A (DLR)) des Verbundvorhabens "MS-Store - Flüssigsalzspeicher-Testanlage und neue Fluide", Universität Stuttgart, 2018.
- [2] R. Foster, M. Ghassemi, A. Cota, Solar energy: Renewable energy and the environment, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2010.
- [3] H. Watter, Regenerative Energiesysteme: Systemtechnik und Beispiele nachhaltiger Energiesysteme aus der Praxis ; mit 51 Tabellen, 3rd ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2013.
- [4] S. Ushak, A.G. Fernández, M. Grageda, Using molten salts and other liquid sensible storage media in thermal energy storage (TES) systems, in: L.F. Cabeza (Ed.), Advances in thermal energy storage systems: Methods and applications, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015, pp. 49–86.
- [5] D.A. Nissen, D. E. Meeker, Nitrate/Nitrite Chemistry in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Melts, Inorganic Chemistry 22 (5) (1983) 716–721.
- [6] G.S. Picard, T.A. Flament, B.L. Trémillon, Acidity and Thermochemical Stability of Molten Sodium Nitrate and Nitrite Mixtures, J. Electrochem. Soc. 132 (4) (1985) 863–868.
- [7] J.W. Slusser, J.B. Titcomb, M.T. Heffelfinger, B.R. Dunbobbin, Corrosion in Molten Nitrate-Nitrite Salts, Journal of Metals 37 (7) (1985) 24–27.
- [8] R.W. Mar, R.W. Bradshaw, R.W. Carling, A.S. Nagelberg, The use of molten nitrate salts in high temperature energy conversion systems, in: Proceedings from Int. Symp. Molten Salt Chem. Technol., 1983, pp. 285–288.
- [9] R.W. Bradshaw, Corrosion of 316SS and IN800 in molten sodium nitrate-potassium nitrate, in: Proceedings of the Symposia on Corrosion in Batteries and Fuel Cells and Corrosion in Solar Energy Systems, 83rd ed., 1983, pp. 455–471.
- [10] R.W. Bradshaw, Oxidation of iron-nickel-chromium alloys in molten alkali nitrate salt having high oxide ion content, in: Proceedings of High Temp. Mater. Chem., 86th ed., 1986, pp. 319–327.
- [11] R.B. R.W. Carling, Review of the characterization of molten nitrate salt for solar central receiver applications, in: Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 21st ed., 1986, pp. 834–838.

- [12] R.W. Bradshaw, S. H. Goods, Corrosion of alloys and metals by molten nitrates, in: Molten Salt Forum - High Temperature Corrosion in Molten Salts, 7th ed., 2003, pp. 117–134.
- [13] S.H. Goods, R.W. Bradshaw, Corrosion of Stainless Steels and Carbon Steel by Molten Mixtures of Commercial Nitrate Salts, *Journal of Materials Engineering and Performance* 13 (1) (2004) 78–87.
- [14] R.W. Bradshaw, Thermal Convection Loop Study of the Corrosion of Incoloy 800 in Molten NaNO_3 - KNO_3 , *CORROSION* 43 (3) (1987) 173–178.
- [15] R.W. Bradshaw, S. H. Goods, Effect of Temperature on Corrosion of Type 316 SS by Molten NaNO_3 and KNO_3 , in: 197th Meeting, Toronto, Canada, 12.05.2000.
- [16] A. Kruizenga, D. Gill, Corrosion of Iron Stainless Steels in Molten Nitrate Salt, *Energy Procedia* 49 (2014) 878–887.
- [17] A. Soleimani Dorcheh, R.N. Durham, M.C. Galetz, Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600 °C, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 144 (2016) 109–116.
- [18] M. Spiegel, J. Mentz, High temperature corrosion beneath nitrate melts, *Materials and Corrosion* 65 (3) (2014) 276–281.
- [19] S.H. Goods, R.W. Bradshaw, M.R. Prairie, J.M. Chavez, Corrosion of stainless and carbon steels in molten mixtures of industrial nitrates, 1994.
- [20] R.W. Bradshaw, S.H. Goods, Corrosion resistance of stainless steels during thermal cycling in alkali nitrate molten salts, 2001.
- [21] A.M. Kruizenga, D.D. Gill, M.E. LaFord, Corrosion of high temperature alloys in solar salt at 400, 500 and 680°C, 2010.
- [22] A.M. Kruizenga, David D. Gill, Marianne LaFord, Geoffrey McConohy, Corrosion of High Temperature Alloys in Solar Salt at 400, 500 and 680 °C, 2013.
- [23] A.B. Hart, A.J.B. Cutler, J.F. Mathews, B.G. Reinbold, Anodische Korrosionsprozesse auf Stählen in inerten und in oxydierenden Atmosphären, *Materials and Corrosion* 17 (3) (1966) 213–218.
- [24] A. Rahmel, Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen in einer eutektischen Alkali-sulfatschmelze, *Materials and Corrosion* 19 (9) (1968) 750–756.
- [25] A. Rahmel, Elektrochemische Vorgänge bei der Elektrolyse einer eutektischen Alkalisulfat-Schmelze, *Chemie Ingenieur Technik* 41 (4) (1969) 169–173.
- [26] A. Rahmel, E. Tatar-Moiesescu, Elektrochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Werkstoffe in Alkalisulfatschmelzen, *Materials and Corrosion* 26 (7) (1975) 513–520.

- [27] W.C. Fang, R.A. Rapp, Electrochemical Reactions in a Pure Na_2SO_4 Melt, *J. Electrochem. Soc. (Electrochemical Science and Technology)* 130 (12) (1983) 2335–2341.
- [28] U. Jäkel, W. Schwenk, Electrochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von Chromstählen in Alkalisulfatschmelzen, *Materials and Corrosion* 26 (7) (1975) 521–529.
- [29] G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, D.M. Farrell, Electrochemical monitoring of high-temperature molten-salt corrosion, *Oxid Met* 33 (1/2) (1990) 79–94.
- [30] Y.M. Wu, Measurements of Double-Layer Capacitance at the Preoxidized Ni/Fused Na_2SO_4 Interface, *J. Electrochem. Soc.* 138 (8) (1991) 2342–2344.
- [31] X. Zheng, R.A. Rapp, Electrochemical Impedance Study of Platinum Electrode in Fused Na_2SO_4 Melts in $\text{SO}_2\text{-O}_2$ Environments, *J. Electrochem. Soc.* 140 (10) (1993) 2857–2862.
- [32] C.L. Zeng, W. Wang, W.T. Wu, Electrochemical impedance models for molten salt corrosion, *Corrosion Science* 43 (2001) 787–801.
- [33] S.-H. Song, P. Xiao, An impedance spectroscopy study of oxide films formed during high temperature oxidation of an austenitic stainless steel, *Journal of Materials Science* 38 (3) (2003) 499–506.
- [34] J. Pan, C. Leygraf, R.F.A. Jargelius-Pettersson, J. Linden, Characterization of High-Temperature Oxide Films on Stainless Steels by Electrochemical-Impedance Spectroscopy, *Oxidation of Metals* 50 (5-6) (1998) 431–455.
- [35] Y.M. Wu, R.A. Rapp, Electrochemical Impedance Studies of Hot Corrosion of Preoxidized Ni by a Thin-Fused Na_2SO_4 Film, *J. Electrochem. Soc.* 138 (9) (1991) 2683–2690.
- [36] C.S. Ni, L.Y. Lu, C.L. Zeng, Y. Niu, Electrochemical impedance studies of the initial-stage corrosion of 310S stainless steel beneath thin film of molten $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$ at 650°C , *Corrosion Science* 53 (3) (2011) 1018–1024.
- [37] E.F. Diaz, C. Cuevas-Arteaga, N. Flores-García, S. Mejía Sintillo, O. Sotelo-Mazón, Corrosion Performance of AISI-309 Exposed to Molten Salts $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ at 700°C Applying EIS and R_p Electrochemical Techniques, *Journal of Spectroscopy* 2015 (12) (2015) 1–12.
- [38] C.L. Zeng, J. Li, Electrochemical impedance studies of molten $(0.9\text{Na}, 0.1\text{K})_2\text{SO}_4$ -induced hot corrosion of the Ni-based superalloy M38G at 900°C in air, *Electrochimica Acta* 50 (28) (2005) 5533–5538.
- [39] J.L. Trinstancho-Reyes, M. Sanchez-Carrillo, R. Sandoval-Jabalera, V.M. Orozco-Carmona, F. Almeraya-Calderon, J.G. Chacon-Nava, J. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane,

- Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of Alloy Inconel-718 in Molten Salts at High Temperature, *Int. J. Electrochem. Sci.* (6) (2011) 419–431.
- [40] A.G. Fernández, A. Rey, I. Lasanta, S. Mato, M.P. Brady, F.J. Pérez, Corrosion of alumina-forming austenitic steel in molten nitrate salts by gravimetric analysis and impedance spectroscopy, *Materials and Corrosion* 65 (3) (2014) 267–275.
- [41] K.L. Summers, D. Chidambaram, Corrosion Behavior of Structural Materials for Potential Use in Nitrate Salts Based Solar Thermal Power Plants, *J. Electrochem. Soc.* 164 (8) (2017) H5357-H5363.
- [42] D. Grogan, Development of Molten-Salt Heat Transfer Fluid Technology for Parabolic Trough Solar Power Plants, 2013.
- [43] D. Kearney, B. Kelly, U. Herrmann, R. Cable, J. Pacheco, R. Mahoney, H. Price, D. Blake, P. Nava, N. Potrovitza, Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field, *Energy* 29 (5-6) (2004) 861–870.
- [44] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, A.M. Kannan, Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review, *Applied Energy* 146 (2015) 383–396.
- [45] V. Siva Reddy, S.C. Kaushik, K.R. Ranjan, S.K. Tyagi, State-of-the-art of solar thermal power plants—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 258–273.
- [46] R. Stieglitz, V. Heinzl, *Thermische Solarenergie: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [47] BINE Informationsdienst, FIZ Karlsruhe GmbH, BINE-Themeninfo II/2013 - Solarthermische Kraftwerke: Konzentriertes Sonnenlicht zur Energieerzeugung nutzen, 2013.
- [48] “Ivanpah solar power plant” by privaterbok, <https://www.flickr.com/photos/privaterbok/25106430226> is licensed under a Creative Commons license: <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/> (letzter Zugriff am 18.04.19).
- [49] DLR - Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt.
- [50] “Andasol” by Jumanji Solar, <https://www.flickr.com/photos/jumanjisolar/4377192595/> is licensed under a Creative Commons license: <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/> (letzter Zugriff am 18.04.19).
- [51] “Kuraymat” by Green Prophet, <https://www.flickr.com/photos/69471202@N07/6318008056> is licensed under a Creative Commons license: <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/> (letzter Zugriff am 18.04.19).

- [52] L.F. Cabeza, I. Martorell, L. Miró, A.I. Fernández, C. Barreneche, Introduction to thermal energy storage (TES) systems, in: L.F. Cabeza (Ed.), *Advances in thermal energy storage systems: Methods and applications*, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015, pp. 1–28.
- [53] G.J. Janz, C.B. Allen, N.P. Bansal, R.M. Murphy, R.P.T. Tomkins, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1979.
- [54] G.W. Meetham, M.H. van de Voorde, *Materials for high temperature engineering applications*, Springer, Berlin, 2000.
- [55] E. Roos, K. Maile, M. Seidenfuß, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*, 6th ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 2017.
- [56] J.R. Davis, *Stainless steels*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1996.
- [57] Deutsches Institut für Normung e.V, DIN EN 10088-1, *Nichtrostende Stähle - Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle*, Beuth Verlag GmbH, 2014.
- [58] J.A. Sedriks, *Corrosion of stainless steels*, 2nd ed., Wiley, New York u.a., 1996.
- [59] A. Sabata, W.J. Schumacher, *Martensitic and Ferritic Stainless Steels*, in: ASM International (Ed.), *CASTI handbook of stainless steels & nickel alloys*, 2nd ed., CASTI Publ. [u.a.], Edmonton, 2004, pp. 85–158.
- [60] J.D. Redmond, C.W. Kovach, *Austenitic Stainless Steels*, in: ASM International (Ed.), *CASTI handbook of stainless steels & nickel alloys*, 2nd ed., CASTI Publ. [u.a.], Edmonton, 2004, pp. 159–207.
- [61] A. Galerie, *High Temperature Materials: High Temperature Corrosion of Chromia-forming Iron, Nickel and Cobalt-base Alloys*, in: Shreir's corrosion: Volume 1 - Basic Concepts, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 583–605.
- [62] L.W. Pinder, K. Dawson, G.J. Tatlock, *High Temperature Materials: High Temperature Corrosion of Low Alloy Steels*, in: Shreir's corrosion: Volume 1 - Basic Concepts, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 558–582.
- [63] Deutsches Institut für Normung e.V, DIN EN 10302, *Warmfeste Stähle, Nickel- und Cobaltlegierungen*, Beuth Verlag GmbH, 2008.
- [64] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer, Berlin u.a., 1998.
- [65] A.S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*, 1st ed., ASM International, Materials Park OH, 2002.
- [66] H.J. Grabke, *Hochtemperaturkorrosion von Metallen durch Reaktion mit Gasen*, in: E. Kunze (Ed.), *Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen*, Wiley-VCH, Berlin, 2001.

- [67] P. Kofstad, High temperature corrosion, Elsevier Applied Science, London u.a., 1988.
- [68] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge u.a., 2006.
- [69] G.Y. Lai, High-temperature corrosion and materials applications, ASM International, Materials Park, Ohio, 2007.
- [70] D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, 1st ed., Elsevier professional, s.l., 2008.
- [71] C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B. Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie B21 (1933) 25–41.
- [72] B. Gleeson, Principles of High Temperature Corrosion: Thermodynamics and Theory of External and Internal Oxidation of Alloys, in: Shreir's corrosion: Volume 1 - Basic Concepts, High Temperature Corrosion, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 180–194.
- [73] H.J. Maier, T. Niendorf, R. Bürgel, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, 5th ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [74] P.Y. Hou, Types of High Temperature Corrosion: Oxidation of Metals and Alloys, in: Shreir's corrosion: Volume 1 - Basic Concepts, High Temperature Corrosion, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 195–239.
- [75] L. Singheiser, Hochtemperaturkorrosion durch Salzschnmelzen, in: E. Kunze (Ed.), Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH, Berlin, 2001, pp. 542–572.
- [76] P. Marcus, Introduction to Fundamentals of Corrosion Thermodynamics, in: ASM Handbook, Volume 13a, Corrosion: Fundamentals, testing and prevention, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003.
- [77] M. I. Marek, Introduction, in: ASM Handbook, Volume 13, Corrosion, 10th ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1992, p. 16.
- [78] H. Spähn, Elektrochemische Korrosion in wässrigen Lösungen ohne gleichzeitige mechanische Beanspruchung, in: E. Kunze (Ed.), Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH, Berlin, 2001, pp. 79–192.
- [79] M. Pourbaix, Thermodynamique des Solutions Aqueuses Deluées. Représentation Graphique du Rôle du pH et du Potentiel. Ph. D. Thesis, Delft, 1945.
- [80] K.-H. Tostmann, Korrosion: Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [81] Deutsches Institut für Normung e.V, DIN EN ISO 8044, Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe, Beuth Verlag GmbH, 2015.

- [82] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme, 3rd ed., Springer, Berlin, 1990.
- [83] G. S. Frankel, Pitting Corrosion, in: ASM Handbook, Volume 13a, Corrosion: Fundamentals, testing and prevention, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003, pp. 590–605.
- [84] F. Dehn, G. König, G. Marzahn, Konstruktionswerkstoffe im Bauwesen, Ernst, Berlin, 2003.
- [85] K.H. Stern, Molten Salt Corrosion Thermodynamics, in: ASM Handbook, Volume 13a, Corrosion: Fundamentals, testing and prevention, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003, pp. 86–93.
- [86] J.W. Koger, Fundamentals of High Temperature Corrosion in Molten Salts, in: ASM Handbook, Volume 13, Corrosion, 10th ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1992.
- [87] C.A.C. Sequeira, Fundamentals of Molten Salt Corrosion, in: C.A.C. Sequeira (Ed.), High temperature corrosion in molten salts, Trans Tech Publ, Uetikon-Zürich, 2003.
- [88] M. Walczak, F. Pineda, Á.G. Fernández, C. Mata-Torres, R.A. Escobar, Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants, Renewable and Sustainable Energy Reviews 86 (2018) 22–44.
- [89] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, Handbook of Reference Electrodes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2013.
- [90] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [91] E. Gileadi, Physical electrochemistry: Fundamentals, techniques and applications, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2011.
- [92] F. Mansfeld, Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: P. Marcus, F. Mansfeld (Eds.), Analytical methods in corrosion science and technology, CRC Press, Boca Raton, 2006, pp. 463–503.
- [93] Gamry Instruments, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (letzter Zugriff am 05.07.16).
- [94] V.F. Lvovich, Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena, Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [95] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance, CORROSION 57 (9) (2001) 747–748.
- [96] Gamry Instruments, Determination of the correct Value of C_{dl} from the impedance results fitted by the commercially available software (letzter Zugriff am 05.07.16).
- [97] Gamry Instruments, Equivalent Circuit Modeling in EIS (letzter Zugriff am 05.07.16).

- [98] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald (Ed.), Impedance spectroscopy: Theory, Experiment and Applications, 2nd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2005.
- [99] Deutsches Institut für Normung e.V, DIN 50905-1, Korrosion der Metalle - Korrosionsuntersuchungen - Teil 1: Grundsätze, Beuth Verlag GmbH, 2009.
- [100] Deutsches Institut für Normung e.V, DIN 50905-2, Korrosion der Metalle - Korrosionsuntersuchungen - Teil 2: Korrosionsgrößen bei gleichmäßiger Flächenkorrosion, Beuth Verlag GmbH, 1987.
- [101] K. Kelm, W. Mader, Synthesis and Structural Analysis of ϵ -Fe₂O₃, Z. anorg. allg. Chem. 631 (12) (2005) 2383–2389.
- [102] S.N. Flengas, E. Rideal, On Electrometric Titration in Fused Salts, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 233 (1195) (1956) 443–454.
- [103] M. Schrader, Prinzipien und Anwendungen der Physikalischen Chemie, Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [104] R. Ebara, H. Nakajima, D. Shouzen, T. Yamada, Molten Salt Corrosion of Heat Recovery Plant Materials, J.Japan Inst.Metals 52 (5) (1988) 508–516.
- [105] P. Spiteri, P. Saint-Paul, G. Picard, H. Lefebvre, B. Tremillon, Etude de la corrosion de différents aciers par le mélange fondu de nitrate-nitrite alcalins, Materials Science and Engineering 87 (1987) 369–378.
- [106] A.S. Dorcheh, R.N. Durham, M.C. Galetz, High temperature corrosion in molten solar salt: The role of chloride impurities, Materials and Corrosion 68 (9) (2017) 943–951.
- [107] C. Prieto, J. Gallardo-González, F.J. Ruiz-Cabañas, C. Barreneche, M. Martínez, M. Segarra, A.I. Fernández, Study of corrosion by Dynamic Gravimetric Analysis (DGA) methodology. Influence of chloride content in solar salt, Solar Energy Materials and Solar Cells 157 (2016) 526–532.
- [108] F.J. Ruiz-Cabañas, C. Prieto, V. Madina, A.I. Fernández, L.F. Cabeza, Materials selection for thermal energy storage systems in parabolic trough collector solar facilities using high chloride content nitrate salts, Solar Energy Materials and Solar Cells 163 (2017) 134–147.
- [109] I.B. Singh, U. Sen, The effect of NaCl addition on the corrosion of mild steel in NaNO₃ melt, Corrosion Science 34 (10) (1993) 1733–1742.
- [110] A.A.E. Hosary, A. Baraka, A.I. Abdel-Rohman, Effects of Halides on the Corrosion of Mild Steel in Molten NaNO₃ -KNO₃ Eutectic, British Corrosion Journal 11 (4) (1976) 228–230.

- [111] Y. Liu, W. Fan, X. Zhang, X. Wu, High-Temperature Corrosion Properties of Boiler Steels under a Simulated High-Chlorine Coal-Firing Atmosphere, *Energy Fuels* 31 (4) (2017) 4391–4399.
- [112] M. Spiegel, H.J. Grabke, Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, *Materials and Corrosion* 47 (4) (1996) 179–189.
- [113] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel, *Oxidation of Metals* 52 (5/6) (1999) 379–402.
- [114] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, The development of localized pits during stainless steel oxidation, *Oxidation of Metals* 14 (3) (1980) 235–247.
- [115] W. Zhai, B. Yang, M. Li, S. Li, M. Xin, S. Zhang, G. Huang, Study on corrosion of metal materials in nitrate molten salts, *AIP Conference Proceedings* 1794 (Issue 1) (2017).
- [116] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2003.
- [117] M. Schütze, *Protective oxide scales and their breakdown*, Wiley, Chichester, 1997.
- [118] L.-x. Wang, C.-j. Song, F.-m. Sun, L.-j. Li, Q.-j. Zhai, Microstructure and mechanical properties of 12 wt.% Cr ferritic stainless steel with Ti and Nb dual stabilization, *Materials & Design* 30 (1) (2009) 49–56.
- [119] A.J. Arví, R.C.V. Piatti, J.J. Podestá, The anodic behaviour of nickel in molten sodium-nitrate-potassium-nitrate eutectic, *Electrochimica Acta* 17 (5) (1972) 901–913.
- [120] A. Rahmel, Die Stabilität von Ag/Ag₂SO₄-Referenzelektroden für Untersuchungen in geschmolzenen Salzen, *Electrochimica Acta* 15 (7) (1970) 1267–1272.
- [121] R. Crookes, *Beizen und Passivieren nichtrostender Stähle*, 2nd ed., Euro Inox, Brüssel, 2007.
- [122] C.X. WU, A. NISHIKATA, T. Tsuru, AC Impedance and Electrochemical Techniques for evaluating Hot Corrosion Resistance, *High Temperature Corrosion of Advanced materials and Protective Coatings* (1992) 221–225.
- [123] A. Soleimani Dorcheh, M.C. Galetz, Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 146 (2016) 8–15.
- [124] F. Subari, H.F. Maksom, A. Zawawi, Corrosion Behavior of Eutectic Molten Salt solution on Stainless Steel 316L, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 195 (2015) 2699–2708.

- [125] R.W. Bradshaw, N.P. Siegel, Molten Nitrate Salt Development for Thermal Energy Storage in Parabolic Trough Solar Power Systems, ASME Proceedings (Volume 2) (2008) 631–637.