

Das Korrosionsverhalten von nanokristallinen PVD-Modellstahlschichten

Einfluss der Struktur und des Molybdän-Gehaltes

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
Zürich

vorgelegt von
MAREN KRAACK
Dipl. Ing. der Werkstoffwissenschaften
Universität des Saarlandes, Saarbrücken
geboren am 2. Februar 1965
Saarbrücken, Deutschland

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Böhni, Referent
W. Muster, Korreferent

A. Zusammenfassung

Mit dem Magnetron-Sputter-Verfahren können Modellstahlschichten mit definierten Eigenschaften für gezielte Untersuchungen hergestellt werden. Durch die Einstellung der Herstellungsparameter lassen sich einzelne Eigenschaften der Schichten variieren. In der vorliegenden Arbeit wurden Stahlschichten mit ca. 18% Cr und 7% Ni hergestellt, um bestimmte Einflussgrößen auf die Korrosionsbeständigkeit von massiven CrNi-Stählen zu untersuchen. Diese Schichten wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrem Gefüge, ihrer Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie charakterisiert. Sie unterscheiden sich von metallurgisch hergestellten Proben gleicher Zusammensetzung durch ihre geringere Korngrösse (60-100 nm) und ihre ferritische Struktur. Im Gegensatz zu metallurgisch hergestellten Stählen enthalten sie keine nichtmetallischen Einschlüsse.

Zunächst wurde der Einfluss dieser strukturellen Unterschiede auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Dazu wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten mit denen von metallurgisch hergestellten Stählen vergleichbarer Zusammensetzung (DIN 1.4301) in neutralen und sauren chloridhaltigen Lösungen verglichen. Die Stahlschichten zeigten in 1 M NaCl, in 5 M NaCl und in 0.1 M HCl eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Lochfrass und Spaltkorrosion. Sie wurden meist durch Spaltkorrosion angegriffen, wobei die Initiierung wahrscheinlich durch metastabilen Lochfrass im Spaltbereich erfolgte. Initiierungsorte waren u. a. Cluster oder Kratzer an der Oberfläche. Diese physikalischen Inhomogenitäten werden, der höheren Korrosionsbeständigkeit der Stahlschichten zufolge, erst bei höheren Cl⁻-Konzentrationen angegriffen als Einschlüsse, wie z. B. Mangansulfide. Der Vergleich des Aktiv/Passiv-Übergangs der Stahlschichten und der massiven Stähle in sauren Lösungen zeigte den Einfluss der Struktur auf die Kinetik der Passivierung.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde der Einfluss von Mo auf die Korrosionsbeständigkeit von CrNi-Stahlschichten untersucht. Dazu wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Stahlschichten mit zunehmender Mo-Konzentration aber gleicher Struktur und CrNi-Konzentration verglichen. Die Beständigkeit der Schichten gegen Lochfrass- und Spaltkorrosion stieg mit zunehmendem Mo-Gehalt. In sauren Lösungen zeigte sich der Einfluss von Mo auf den Aktiv/Passiv-Übergang. Während das Passivierungspotential unabhängig von der Mo-Konzentration war, nahm die kritische Stromdichte der Filme am Aktiv/Passiv-Übergang mit zunehmendem Mo-Gehalt ab und das Ruhepotential

wurde zu positiveren Werten verschoben. Die Abhängigkeit der beiden Größen von der Mo-Konzentration der Stahlschichten deutet auf eine kritische Mo-Konzentration bei 5-6% Mo hin. Bei einer weiteren Erhöhung der Mo-Konzentration sind nur noch kleine Veränderungen zu beobachten. Im passiven Bereich hat Mo keinen Einfluss auf die Auflösungsstromdichte und daher möglicherweise keinen Einfluss auf die Auflösungskinetik. Mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte ein Einfluss von Mo auf den Aufbau des Passivfilms von Stahlschichten in unterschiedlichen Polarisationszuständen nachgewiesen werden.

B. Abstract

By magnetron sputtering model steel films with specific properties can be prepared for purposive surveys. By changing the deposition parameters certain properties of these films can be influenced. For this thesis steel films with 18% Cr and 8% Ni have been prepared in order to study specific parameters on the corrosion resistance of bulk stainless steel. The chemical composition, the microstructure, the cristallographic structure, and the surface morphology of these films have been characterized. In comparison to bulk steel sheets with the same chemical composition they have a smaler grain size (60-100 nm) and a ferritic structure. In contrast to bulk steel sheets they don't contain any nonmetallic inclusions like Mn-sulfides.

First the influence of these structural differences on the corrosion resistance has been studied. For this purpose the electrochemical properties of the sputter-deposited steels have been compared with the properties of steel sheets with a similar chemical composition (DIN 1.4301, AISI 304) in neutral and acidic Cl⁻ solutions. The sputter-deposited stainless steel films showed a higher resistance against pitting and crevice corrosion in 1 M NaCl, in 5 M NaCl and in 0.1 M HCl. Mostly they have been attacked by crevice corrosion. The initiation step was likely metastable pitting in the crevice region. Physical inhomogeneities as clusters and scratches at the surface could be observed to be initiation sites for pitting. According to the electrochemical results these sites are attacked at higher Cl⁻ concentrations than inclusions like Mn-sulfide. The comparison of the activ/passive-transition of PVD and bulk stainless steel in acidic solutions showed the influence of the structure on the passivation kinetic.

On the basis of these results the influence of molybdenum on the corrosion properties of sputter-deposited stainless steel films has been examined. The electrochemical behaviour of stainless steel films with an increasing Mo-concentration but with the same structure and CrNi-content have been compared. The resistance of these samples against crevice and pitting corrosion increased with the Mo-concentration. In acidic solutions the influence of the Mo-concentration on the activ/passiv-transition could be proved. The passivation potential was not changed but a decrease of the critical current density and an increase of the corrosion potential with increasing Mo content was observed. The correlation to the Mo-concentration indicates a critical Mo-content of 5-6% Mo. In the passive state Mo has no influence on the anodic current density. By photoelectronspectroscopy (XPS) the influence of Mo on the composition of the passive layer of stainless steels in different polarisation states could be shown.