



Doctoral Thesis

**Strukturelle und elektronische Eigenschaften der unter Heisswassereinwirkung auf Chrom-Nickel-Stahl gebildeten Spinelloxide
elektrochemische Impedanzspektroskopie, Mott-Schottky-Analyse und Photoelektrochemie an Oxidschichten des austenitischen Chrom-Nickel-Stahls (1.4571)**

Author(s):

Mailand, Irene

Publication Date:

1995

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001556797> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

DISS. ETH Nr. 11 372

**Strukturelle und elektronische Eigenschaften
der unter Heißwassereinwirkung auf
Chrom-Nickel-Stahl gebildeten Spinelloxide**

**Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Mott-Schottky-Analyse
und Photoelektrochemie an Oxidschichten des austenitischen
Chrom-Nickel-Stahls (1.4571)**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH



Cat E

vorgelegt von

Irene Mailand

Diplomchemiker, Technische Universität Dresden

geboren am 14. Januar 1963

in Dresden (BRD)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Böhni, Referent

Dr. O. Dossenbach, Korreferent

1995

1 ZUSAMMENFASSUNG

Im Ergebnis dieser Arbeit wurden die Zusammensetzung, die Struktur und die elektronischen Eigenschaften von Spinelloxiden auf austenitischem Chrom-Nickel-Stahl in hochreinem Wasser bei 290°C als Funktion von der Oxidationszeit untersucht. Die Kenntnis des Mechanismus und der Kinetik der Oxidschichtbildung bei höherer Temperatur ist von bedeutendem Interesse in Kernkraftwerken.

Zur Anwendung kamen oberflächenanalytische Methoden, wie Röntgenbeugung und Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie, die Aussagen über die Struktur und Verteilung der Elemente in der Oxidschicht lieferten.

Die Schichtdicke und der Porenwiderstand konnten aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt werden.

Die elektronischen Eigenschaften der Oxidschicht wurden mittels Mott-Schottky-Analyse und Photoelektrochemie bestimmt. Mit Hilfe der unterschiedlichen Methoden, deren Ergebnisse sich ergänzen und zusätzliche Informationen liefern, konnte ein ganzheitliches Modell der Oxidation unter Heißwasserbedingungen, wie sie im Siedewasserreaktor (SWR) herrschen, aufgestellt werden.

Drei zeitlich aufeinanderfolgende Etappen des Schichtwachstums wurden festgestellt und können als Anfangsphase (Filmbildung), Zerstörung und Neubildung der Oxidschicht und „stabile“ Wachstumsphase bezeichnet werden:

In der Anfangsphase bildet sich eine Schicht mit einer Dicke bis ungefähr 20 nm, die aus den Spinellen Nickelchromit (NiCr_2O_4), Nickelferrit (NiFe_2O_4), und magnetischem Maghämmit ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) besteht. Der geringe Porenwiderstand und der geringe Anteil an Fe^{2+} -Ionen, der ein Maß für die Leitfähigkeit darstellt, deuten auf eine sehr korrosionsbeständige und schützende Oxidschicht hin. Die Oxidschicht besitzt eine Bandlückenenergie von 1.7eV. Es liegen p- und n-Typ Halbleitung zu gleichen Anteilen vor.

Die zweite Phase der Oxidation ist durch eine Zerstörung und Neubildung der Oxidschicht, kombiniert mit einer starken Eisendiffusion gekennzeichnet. Diese Schicht zerstört sich auf Grund der Volumenerhöhung selbst. Zusätzlich zu den oben erwähnten Spinellen kommen die Oxide Eisenchromit (FeCr_2O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hinzu.

Dieses Schichtwachstum ist von einem geringen Porenwiderstand und einer hohen Fe^{2+} -Ionenkonzentration auf der Oberfläche gekennzeichnet.

Die Oxidschicht verliert ihre anfangs vorhandenen schützenden Eigenschaften.

Der Gehalt an Fe^{2+} -Ionen in der magnetitischen Maghämitschicht nimmt mit zunehmender Oxidationszeit ab und es entstehen in zunehmendem Maße die Oxide des Eisens auf der Oberfläche, welche durch eine n-Typ Halbleitung charakterisiert sind. Durch den Eisenchromit verringert sich die Bandlückenenergie auf 1.6eV. Unmittelbar auf der Oberfläche werden die Fe^{2+} -Ionen im magnetitischen Maghämīt zu Fe^{3+} -Ionen zu Maghämīt aufoxidiert, der jedoch nicht dem stöchiometrischem Maghämīt entspricht. Der Spinell Magnetit, FeFe_2O_4 , konnte nicht nachgewiesen werden.

Die dritte Phase, als „stabile“ Wachstumsphase bezeichnet, ist von einer Oxidschichtzusammensetzung gekennzeichnet, die sich nur noch unwesentlich verändert. Die Schicht wurde als Einlagenstruktur mit der Summenformel $(\text{Fe}_x\text{Ni}_y)(\text{Fe}_z\text{Cr}_{2-z})\text{O}_4$ mit $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $x + y = 1$ und $0 < z \leq 2$ identifiziert. Die Zusammensetzung verändert sich kontinuierlich, wobei sich der Metallionenanteil der Spinelle in Richtung Heißwasser analog zur Reihenfolge der Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen ($\text{Fe} > \text{Ni} \gg \text{Cr}$) verhält.

Die Schutzwirkung der Oxidschicht läßt auf Grund der Verringerung des Porenwiderstandes im Laufe der Oxidation nach.

Die Spinelle können Metallionenüberschuß oder Sauerstoffdefizit bzw. Metallionendefizit aufweisen, was zu n-bzw. p-Typ Halbleitung führt. Während des größten Teiles der Oxidationszeit dominiert n-Typ Halbleiterverhalten mit einer Bandlückenenergie von 1.8 bis 1.9 eV (indirekter Übergang), was dem magnetitischen Maghämīt entspricht. Nach einer längeren Oxidationszeit (85 Tage) überwiegt der p-Typ Halbleiter, der einen beschleunigten Einbau von Metallionen aus der Lösung, wie z.B. ^{60}Co -Ionen, ermöglicht.

Die Hämatitschicht und die magnetitische Maghämitschicht wurden galvanostatisch reduziert und in Lösung gebracht, um die darunterliegenden Spinelle zu untersuchen. Der hohe Chromgehalt und das p-Typ Halbleiterverhalten weisen auf das Vorhandensein von Eisenchromit hin, weswegen die Schicht nicht vollständig reduziert und aufgelöst werden konnte. Der reduzierbare Anteil beträgt $1/4$ der gesamten Oxidschichtdicke.

Die Dicke der Oxidschicht wurde mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gemessen. Das Schichtwachstum folgt ab einer Dicke des Passivfilms von $d = 3\text{nm}$ exponentiell der Beziehung $d = t^{2/3}$.

Es wurde gezeigt, daß die Impedanzmeßtechnik für in-situ-Messungen der Oxidschichtdicke und des Elektrolytwiderstands mit einer geeigneten Heißwasserzelle möglich ist, welches als on-line-monitoring in hochtemperierten Medien eingesetzt werden kann.

2 ABSTRACT

The knowledge of the mechanism and kinetics of oxide layer formation is of a general technical interest in all cases where stainless steels encounter high temperature aqueous solutions - e.g. in nuclear power stations. In this connection the composition, the structure and the electronic properties of spinel oxides on stainless steel in pure high temperature (290°C) water were investigated as a function of the oxidation time.

For the characterization of the oxide layers surface analytical methods were applied such as X-ray diffraction and secondary neutral mass spectroscopy in order to get information on the structure and the depth distribution of the elements in the layer.

The thickness and the resistance of the pores were measured with the electrochemical impedance spectroscopy.

The electronic properties were determined with Mott-Schottky analysis and photoelectrochemistry. The results of the different methods used are complementary and confirm each other as well as deliver additional information for a complex model for the oxidation process at Boiling Water Reactor (BWR) conditions.

Three sequential stages of the layer growth were found which can be described as initiation phase (film formation), destruction and renewing phase and „stable“ growth phase:

In the initiation phase the film thickness increases approximately until 20 nm, consisting of the spinels nickel chromite (NiCr_2O_4), nickel ferrite (NiFe_2O_4), and magnetitic maghemite ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). The small pore resistance and the small amount of Fe^{2+} -ions, represented by the measure for the conductivity, indicate a good corrosion resistivity and a protective layer. A band gap energy of 1.7 eV was found for the initial oxide layer. Both, p- and n-type semiconductivity in an equal extent were found.

The second phase is characterized by destruction and renewing of the layer, combined by a strong iron diffusion. The layer is destroyed by a noticeable increase of the oxide volume. Additionally to the spinels mentioned above iron chromite, FeCr_2O_4 , and hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are present in the oxide layers.

The layer growth is determined by a small pore resistance and a large concentration of Fe^{2+} -ions on the surface. The oxide layer loses the protective qualities, which were formed in the initiation phase.

The concentration of Fe^{2+} -ions in the magnetitic maghemite layer increases with the oxidation time and increasing amount of iron oxides can be found on the surface. The oxide layer is characterized by n-type semiconductivity. The band gap energy is decreased to 1.6 eV due to the presence of iron chromite. On the surface, the Fe^{2+} -ions in the magnetitic maghemite oxidizes to Fe^{3+} -ions to maghemite, which is however, not a stoichiometric maghemite. The spinel magnetite, FeFe_2O_4 , could not be found.

The third stage, the „stable“ growth phase is characterized by a constant oxide composition. The layer can be identified by the formula $(\text{Fe}_x\text{Ni}_y)(\text{Fe}_z\text{Cr}_{2-z})\text{O}_4$ with $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $x + y = 1$ and $0 < z \leq 2$ of a unilayer structure. The content of the components changes continuously in direction of the hot water interface, where the concentration of metal ions within the spinels shows the same behavior as the diffusion rates of the ions ($\text{Fe} > \text{Ni} \gg \text{Cr}$).

The protective behavior of the oxide layer decreases with the pore resistance during the oxidation.

In principle, the spinels indicate the presence of extra metal ions (interstitials) with respect to absence of oxygen ions (vacancies) or a absence of metal ions, resulting in either n- or p-type semiconductivity. During a large part of the oxidation time, n-type semiconductivity dominates with a band gap energy of 1.8 ... 1.9 eV (indirect transition), this is identical with maghemite. After oxidation times longer than 85 days, the p-type semiconductivity predominates and can accelerate the incorporation of metal ions from the solution, e.g. ^{60}Co -ions.

The hematite and the magnetitic maghemite layers were galvanostatically reduced and dissolved in order to examine the underlying spinels. The large content of chromium and the p-type semiconductivity indicate the presence of iron chromite. Therefore this layer could not be reduced and dissolved completely. Only $1/4$ of the oxide layer could be reduced.

The oxide layer thickness was measured with the electrochemical impedance spectroscopy. With a layer thickness greater than $d = 3$ nm the growth follows an exponential law: $d = t^{2/3}$. Further it is shown that the impedance spectroscopy is useful for in-situ-measurements of the layer thickness and the electrolyte resistance using a suitable cell thus enabling the on-line-monitoring of oxide growth in high temperature media.