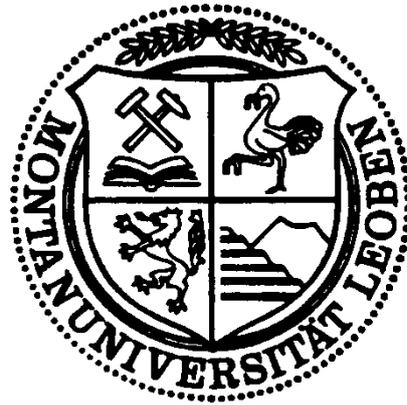


# Korrosion von Molybdän in unterschiedlichen Wässern



Leoben, Juni 2012

Christoph Holzer

## **Korrosion von Molybdän in unterschiedlichen Wässern**

Die Firma Plansee Hochleistungswerkstoffe in Reutte (Tirol) ist ein Teil der Plansee Gruppe und gehört zu den weltweit führenden Herstellern von Refraktärmetallen. Das Unternehmen fertigt unter anderem Rohre aus rein Mo, welche als Sputtertargets eingesetzt und zur Beschichtung von Solaranlagen verwendet werden. Durch die intensive Wärmeentwicklung während des Sputterprozesses, müssen diese Targets gekühlt werden.

In den Industrieanlagen werden Kühlmittel mit unterschiedlichen Zusammensetzungen eingesetzt. Diese bewirken einen Korrosionsangriff auf Molybdän und an verwendeten Bauteilwerkstoffen, wobei die gängigsten Werkstoffe Kupfer und Edelstahl sind.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, welches Kühlmittel heranzuziehen ist, um den geringsten Korrosionsangriff an den unterschiedlichen Werkstoffpaarungen (Mo-Kupfer, Mo-Edelstahl) zu gewährleisten. Zusätzlich sollen unterschiedliche gängige Inhibitoren den Kühlmitteln zugesetzt und verschiedene Temperaturen des Kühlmediums getestet werden.

Im Literaturteil ist eine Zusammenfassung möglicher Korrosionsangriffe auf Molybdän enthalten. Des Weiteren ist der Einsatz von Inhibitoren und deren Auswirkung auf das Korrosionsverhalten zu klären.

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe,

## **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume

---

Datum

---

Unterschrift

# Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde am Christian-Doppler Labor für örtliche Korrosion an der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma Plansee Hochleistungswerkstoffe durchgeführt.

Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Diplomarbeit, sowie die fachlichen Ratschläge und Diskussionen, möchte ich mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Clemens Vichytil. Er hatte immer ein offenes Ohr für etwaige Schwierigkeiten und stand mir stets mit Rat und Tat bei meinen Versuchen und Auswertungen zur Seite. Zusätzlich bedanke ich mich bei ihm für die Durchsicht meiner Arbeit.

Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei der Firma Plansee Hochleistungswerkstoffe, Reutte, Tirol, herzlich bedanken. Hier gilt der Dank besonders Herrn Dipl.-Ing. Christian Linke, welcher immer ein ausgezeichneter Ideengeber war und zusätzlich mit seiner fachlichen Kompetenz zu etlichen Problemlösungen beigetragen hat.

Für die Bereitstellung der Infrastruktur, die meine Arbeit erst ermöglicht hatte, sage ich den Leitern des Lehrstuhles für Allgemeine und Analytische Chemie, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider und Herrn Ao.Univ.-Prof. Mag. rer. nat. Dr. mont. Thomas Meisel herzlichen Dank.

Herrn Hubert Falk danke ich für die tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Versuche, sowie für interessante Anregungen und Diskussionen.

Hervorzuheben sind besonders meine Eltern und meine Familie, die es mir ermöglicht haben ein Studium zu absolvieren. Ganz besonders am Herzen liegt mir die Erwähnung meiner Freundin, die mir auch in schwierigen Zeiten immer zur Seite stand und mir sehr viele außeruniversitäre Aktivitäten abnahm.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHER TEIL</b>	<b>2</b>
2.1 HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON MOLYBDÄN	2
2.2 KORROSION VON MOLYBDÄN	3
2.2.1 <i>Gleichförmige bzw. atmosphärische Korrosion</i>	3
2.2.1.1 Hochtemperaturkorrosion	3
2.2.1.2 Korrosion in wässrigen Elektrolyten	5
2.2.2 <i>Galvanische Korrosion von Molybdän</i>	18
2.3 KORROSION SINHIHITOREN	18
2.3.1 <i>Allgemeine Grundlagen</i>	18
2.3.2 <i>Einteilung von Inhibitoren</i>	20
<b>3. PRAKTISCHE VERSUCHE</b>	<b>23</b>
3.1 WERKSTOFFE, MEDIEN UND TEMPERATUREN	23
3.1.1 <i>Werkstoffe</i>	23
3.1.2 <i>Medien</i>	25
3.1.3 <i>Temperaturen</i>	27
3.2 VERSUCHSAUFBAU	27
3.2.1 <i>Auslagerungsversuche</i>	27
3.2.2 <i>Stromdichte-Potential-Kurven</i>	30
3.2.3 <i>Evans-Diagramme</i>	32
3.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	34
3.3.1 <i>Auslagerungsversuche</i>	34
3.3.2 <i>Stromdichte-Potential-Kurven</i>	36
3.3.3 <i>Evans-Diagramme</i>	38

<b>4. ERGEBNISSE</b>	<b>39</b>
4.1 AUSLAGERUNGSVERSUCHE OHNE INHIBITOREN	39
4.2 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN OHNE INHIBITOREN	51
4.2.1 <i>Stromdichte-Potential-Kurven</i>	51
4.2.2 <i>Evans-Diagramme</i>	54
4.3 AUSLAGERUNGSVERSUCHE MIT INHIBITOREN	56
4.4 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT INHIBITOREN	59
<b>5. DISKUSSION</b>	<b>61</b>
5.1 MESSMETHODEN	61
5.2 AUSLAGERUNGSVERSUCHE OHNE INHIBITOREN	62
5.3 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN OHNE INHIBITOREN	67
5.4 AUSLAGERUNGSVERSUCHE MIT INHIBITOREN	68
5.5 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT INHIBITOREN	70
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>71</b>
<b>7. AUSBLICK</b>	<b>72</b>
<b>8. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>73</b>

# 1. Einleitung

Die Firma Plansee Hochleistungswerkstoffe zählt zu den weltweit führenden Herstellern von Refraktärmetallen. Unter anderem fertigt dieses Unternehmen Rohrtargets aus Reinmolybdän, welche als Sputtertargets eingesetzt und zur Beschichtung von Solaranlagen Verwendung finden. Durch die intensive Wärmeentwicklung während des Sputterprozesses müssen diese Targets gekühlt werden.

Aufgrund der notwendigen Kühlung wird eine gute chemische Beständigkeit des Molybdäns gegenüber dem Kühlmedium gefordert. Die Korrosionsbeständigkeit soll auch durch Kontakt mit anderen im Kühlkreislauf eingesetzten Materialien nicht verschlechtert werden.

In der Praxis treten Schädigungen bereits nach kurzer Einsatzdauer von wenigen Stunden auf. Anzeichen sind eine ausgeprägte Blaufärbung des Kühlmediums und ein Abfall des pH-Werts. Dieses Kühlmedium besteht aus Wasser unterschiedlicher Zusammensetzung je nach Anwender. Die maximale Kühlwassertemperatur beträgt 45°C. Teilweise ist die Rohrrinnenoberfläche mit weißen Belägen versehen.

Daher ist das Korrosionsverhalten von Molybdän in unterschiedlichen Kühlmedien, Temperaturen und in Kontakt mit Edelstahl und Kupfer von Interesse.

Untersuchungen mit Inhibitoren dienen zur Abklärung ihrer Wirkung auf das Korrosionsverhalten von Molybdän.

Es werden möglichst praxisnahe Auslagerungstests sowie zum Verständnis beitragende elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Der Einfluss von Fremdwirkstoffen auf die galvanische Korrosion von Molybdän wird über Evans-Diagramme charakterisiert.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Herstellung und Eigenschaften von Molybdän

Molybdän zählt zu den 92 natürlich vorkommenden Elementen. Es besitzt ein kubisch raumzentriertes Metallgitter und zählt mit seinem Schmelzpunkt von 2617°C (2890 K) zu den Refraktärmetallen [1,2,3].

Molybdän und Molybdänlegierungen können durch verschiedene Herstellungsprozesse erzeugt werden, entweder pulver- oder schmelzmetallurgisch. Die wichtigsten Mineralien für die Herstellung von Molybdän sind Molybdänglanz ( $\text{MoS}_2$ ) und Gelbbleierz oder Wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ) [1]. Die Erze enthalten meist circa 0,5%  $\text{MoS}_2$ . Diese Tatsache bedingt eine Trennung von den Begleitmineralien unter gleichzeitiger Anreicherung durch Flotation. Anschließendes Rösten des Konzentrats bewirkt, dass das Molybdänsulfid in Molybdäntrioxid übergeführt wird. Das abgeröstete Konzentrat wird zur weiteren Abtrennung von Verunreinigungen entweder sublimiert oder chemisch behandelt. Ammoniummolybdat und Molybdäntrioxid sind die Ausgangsstoffe für die Molybdänpulvererzeugung [2]. Diese Ausgangsstoffe werden in einer zweistufigen Reduktion mit Wasserstoff zu Molybdänpulver reduziert, woraufhin ein Sieb- und Homogenisierungsvorgang folgt. Das so erzeugte Pulver wird zu Platten oder Stäben mit gewünschten Abmessungen gepresst und anschließend bei 1800-2200°C in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gesintert. Diese Sinterlinge können anschließend zu den unterschiedlichsten Halbzeugen verarbeitet werden [2,3].

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes behält Molybdän bis zu hohen Temperaturen seine Festigkeit und Kriechbeständigkeit bei, wobei die maximale Einsatztemperatur bei etwa 1900°C liegt. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Reinheit, die Art und Menge der Legierungsbestandteile und durch die Mikrostruktur beeinflusst. Mit zunehmendem Verformungsgrad ist, wie bei allen anderen Metallen, ein Anstieg der Festigkeit zu beobachten - im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen steigt im Fall der Molybdänwerkstoffe mit zunehmendem Verformungsgrad auch die Duktilität an. Eine weitere Möglichkeit die Duktilität des Molybdäns zu steigern bzw. die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur zu tieferen Temperaturen zu verschieben, besteht darin mit Rhenium zu legieren. Generell kann durch Zulegieren geringer Mengen von beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Kohlenstoff, Kalium oder Lanthan-, Yttrium- bzw. Ceroxid das Eigenschaftsprofil der Werkstoffe (Duktilität, Festigkeit,

Kriechfestigkeit oder Ver- und Bearbeitbarkeit) deutlich verbessert werden. Je nach Einsatztemperatur und Produktform kommen unterschiedliche Molybdänlegierungen zum Einsatz [2,3]. Als Beispiele seien hier TZM-Legierungen (Mo 0,5%Ti 0,08%Zr 0,01-0,04%C), welche als Drehanoden in Röntgenröhren Anwendung finden und ML-Legierungen (Mo 0,3%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welche als Glühschiffchen dienen, erwähnt [2].

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaftsmerkmale von Molybdän aufgelistet.

Tabelle 1: Eigenschaftsdaten von Molybdän [2,3]

Eigenschaften	Wert
Ordnungszahl	42
Atommasse	95,94 [g/mol]
Schmelzpunkt	2620 [°C]
Siedepunkt	5560 [°C]
Atomvolumen	1,53·10 <sup>-29</sup> [m <sup>3</sup> ]
Dichte bei 20°C	10,28 [g/cm <sup>3</sup> ]
Kristallstruktur	krz
Gitterkonstante	0,3147 [nm]
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bei 20°C	5,2·10 <sup>-6</sup> [m/(m K)]
Wärmeleitfähigkeit bei 20°C	140 [W/(m K)]
Spezifische Wärme bei 20°C	0,254 [J/(g K)]
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	17,9·10 <sup>6</sup> [1/(Ωm)]
Spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C	0,056 [(Ωmm <sup>2</sup> )/m]

## 2.2 Korrosion von Molybdän

### 2.2.1 Gleichförmige bzw. atmosphärische Korrosion

#### 2.2.1.1 Hochtemperaturkorrosion

Da es sich bei Molybdän um ein Refraktärmetall handelt, ist überwiegend der Einsatz bei hohen Temperaturen von Bedeutung und daher die Hochtemperaturkorrosion an Luft. Der Oxidationsvorgang beginnt bei ca. 300°C, wobei mit steigender Temperatur die Korrosionsrate zunimmt [4]. Die Oxidation verläuft zweistufig, zuerst bildet sich MoO<sub>2</sub>, das dann zu MoO<sub>3</sub> weiter oxidiert. Die Oxidschicht besteht innen aus MoO<sub>2</sub> und

außen aus  $\text{MoO}_3$ . Das  $\text{MoO}_2$  ist im Temperaturbereich von  $300\text{-}700^\circ\text{C}$  stabil, wobei sich mit zunehmender Schichtdicke ab  $400^\circ\text{C}$  an der Oberfläche  $\text{MoO}_3$  bildet. Über  $500^\circ\text{C}$ , beginnt das  $\text{MoO}_3$  zu sublimieren und ab  $770^\circ\text{C}$  besteht ein Gleichgewicht zwischen Verflüchtigungs- und Bildungsrate [4]. Die Gesamtoxidationsrate ist abhängig von der Oxidation des Dioxids zum Trioxid. Zur Ausbildung von geschmolzenem  $\text{MoO}_3$  kommt es ab  $815^\circ\text{C}$ . Dies beschleunigt den Angriff, da das flüssige Oxid von der Metalloberfläche abrinnt und die Diffusionsrate des Sauerstoffs durch die flüssige Phase hoch ist [4].

Abbildung 1 veranschaulicht die Massenabnahme des Molybdäns bei  $500^\circ\text{C}$  durch Verflüchtigung des  $\text{MoO}_3$  im Unterschied zu anderen Metallen [5].

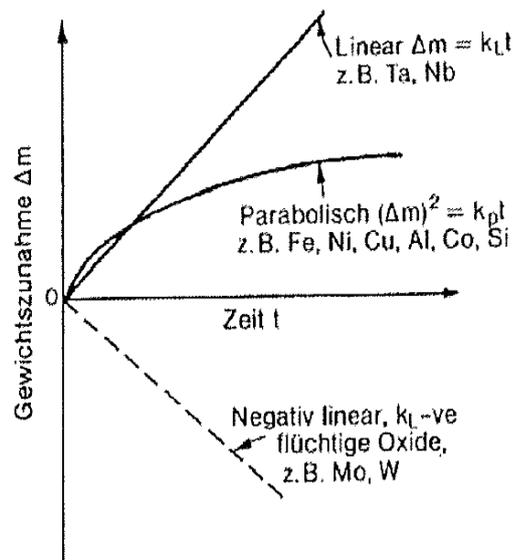


Abbildung 1: Oxidationsverhalten von Molybdän und anderen Metallen in oxidierender Atmosphäre bei  $500^\circ\text{C}$  [5]

Die Charakterisierung der entstehenden Oxidschichten an Molybdänoberflächen wurde durch Atom Probe Field Ion Microscope - Analysen (APFIM) möglich [6]. Die zur Analyse herangezogene Oxidschicht, hat sich nach einer einstündigen Wärmebehandlung an Luft bei  $500\text{K}$  ausgebildet, wobei die Dicke 20 bis 30 nm betrug [6]. Die Auswertungen haben gezeigt, dass das Oxid nichtstöchiometrischer Natur ist, jedoch in zwei Regionen mit den Zusammensetzungen  $\text{MoO}_{2,40}$  und  $\text{MoO}_{1,75}$

eingeteilt werden kann. Zusätzlich konnte eine großteils amorphe Struktur nachgewiesen werden, wobei trotzdem geringe strukturierte Zwischenbereiche vorhanden sind. Der Übergang Metall zu Metalloxid liegt sehr ausgeprägt vor [6]. Diese Aussagen decken sich mit früheren Erkenntnissen, wonach sich mit fortschreitender Oxidation zwei Oxidschichten ausbilden.  $\text{MoO}_3$  an der äußeren Seite der Schicht und  $\text{MoO}_2$  am Übergang zum Metall [7]. *Zhang et.al* [8] vermutet eine Vermischung des kristallinen  $\text{MoO}_2$  mit dem amorphen  $\text{MoO}_3$  und Zwischenoxiden. Dies würde zu einem Oxid führen, welches auch der äußeren  $\text{MoO}_{2,40}$ -Schicht entspricht [6]. Die Abweichung der inneren  $\text{MoO}_{1,75}$ -Schicht von  $\text{MoO}_2$  könnte auf eine nicht vollständige Oxidation zurückzuführen sein [6].

### 2.2.1.2 Korrosion in wässrigen Elektrolyten

In wässrigen Medien weist Molybdän eine gute Beständigkeit gegenüber reduzierenden Säuren, wie zum Beispiel Salz-, Fluss-, Phosphor- und Schwefelsäure auf [4]. Oxidierende Bedingungen verschlechtern jedoch deutlich das Korrosionsverhalten in Säuren. Bereits das Belüften der vorher genannten Säuren bewirkt einen verstärkten Angriff. Oxidierende Säuren, wie zum Beispiel Salpetersäure oder reduzierende Säuren, welche mit oxidierenden Zusätzen versetzt sind, führen zu geringerer Beständigkeit [4].

Auch in Basen führt ein Vermeiden von Sauerstoff zu einem guten Schutz des Molybdäns. Bei belüfteten Lösungen mit Ammoniumhydroxid gibt es jedoch nur eine mäßige Beständigkeit. Sehr starke Angriffe sind in Natriumhypochlorit-Lösungen (pH11 oder höher) zu verzeichnen [4].

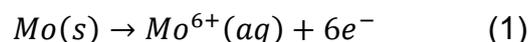
Molybdän zeigt hervorragende Beständigkeit gegenüber 3 Gew.-% Natriumchlorid-, 10 Gew.-% Aluminiumchlorid- und 10 Gew.-% Ammoniumchlorid-Lösungen bis 100°C. Starker Angriff tritt durch Lösungen mit 20 Gew.-% Eisen- oder Kupferchloriden schon bei 35°C auf [4].

Untersuchungen von Molybdän in diversen wässrigen Lösungen haben gezeigt, dass es stets zur Ausbildung einer Passivschicht an Molybdänoberflächen kommt [9]. Es existieren jedoch bis heute unterschiedliche Meinungen über den Aufbau und die Zusammensetzung des Passivfilms und dadurch differenzierte Modelle über das

Verhalten der Schicht in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten [9]. Einige Lösungen postulieren hauptsächlich eine  $\text{MoO}_2$ -Schicht. In sauren Lösungen wurde jedoch zusätzlich neben der  $\text{MoO}_2$ - eine  $\text{MoO}_3$ -Schicht identifiziert, wohingegen in alkalischen Lösungen  $\text{MoO}_3$ - und  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ -Schichten gebildet werden. Passivfilme, welche in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen pH und in Anwesenheit von Chlorid- oder Sulfationen gebildet werden, bestehen hauptsächlich aus  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  [9].

Molybdän kann die Oxidationszustände 0, +2, +3, +4, +5, +6 einnehmen [10]. Die Oxidationsstufe von Molybdän bei anodischer Auflösung ist hauptsächlich +6. Die  $\text{Mo}^{6+}$ -Ionen bewirken keine Färbung des Elektrolyten. Die ausbleibende Gelb- oder Rotfärbung der Lösung ist ein Zeichen dafür, dass keine  $\text{Mo}^{7+}$ -Ionen vorhanden sind [11]. Bei  $\text{Mo}^{6+}$  handelt es sich um das Endprodukt der Molybdänoxidation, wobei das Molybdän in Säuren mit der Oxidationsstufe +3 in gelöster Form auftreten kann [12]. Die Reduktion des  $\text{Mo}^{6+}$  erfolgt in zwei Schritten. In schwefelhaltiger Säure findet zuerst eine Reduktion zu  $\text{Mo}^{5+}$  bei einem Potential von +0.2 V (SCE) und anschließend zu  $\text{Mo}^{3+}$  bei -0.2 V (SCE) statt [12]. Bei auftretender Wasserstoffentwicklung wird die Weiterreduktion von  $\text{Mo}^{5+}$  zu  $\text{Mo}^{3+}$  unterbunden [12]. In stark sauren Lösungen liegt  $\text{Mo}^{3+}$  als  $\text{MoO}^+$  und  $\text{Mo}^{5+}$  als  $\text{MoO}_2^+$  oder als  $\text{MoO}^{3+}$  vor [12]. In neutralen oder basischen Lösungen ist die Reduktion des  $\text{Mo}^{6+}$  nicht möglich [12].

Gleichung 1 [11] veranschaulicht den hauptsächlich auftretenden Oxidationsvorgang bei in Lösung gehenden Molybdänionen.



An den Oberflächen des Molybdäns ist auf Grund der unterschiedlichen Oxidationszustände ein Auftreten der bereits erwähnten Metalloxide  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  und der  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ - Verbindung möglich [12]. Weitere nichtstöchiometrische Oxide wie  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}$  und  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ) können auch gebildet werden [12].

Molybdän ist sehr edel. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die entstehende Schicht dicht ist und den direkten Kontakt mit dem Elektrolyten unterbindet. In Abbildung 2 sind die möglichen Molybdän-Wasser-Verbindungen eingetragen, welche sich um das Ruhepotential bei unterschiedlichen pH-Werten bilden können. Das Ruhepotential als Funktion des pH-Werts ist in Abbildung 2 mit Kreisen eingezeichnet.

Deutlich ersichtlich ist, dass das Ruhepotential im Potentialbereich der Oxidation von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  zu  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  liegt. Das Lösungsschema für Molybdän im sauren wie auch im basischen ist in den Reaktionsgleichungen 2a bis 10b wiedergegeben [11]. Speziell die  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ -Verbindung ist für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlich, da diese sehr dicht und relativ unlöslich in Wasser und kalten Säuren ist [11].

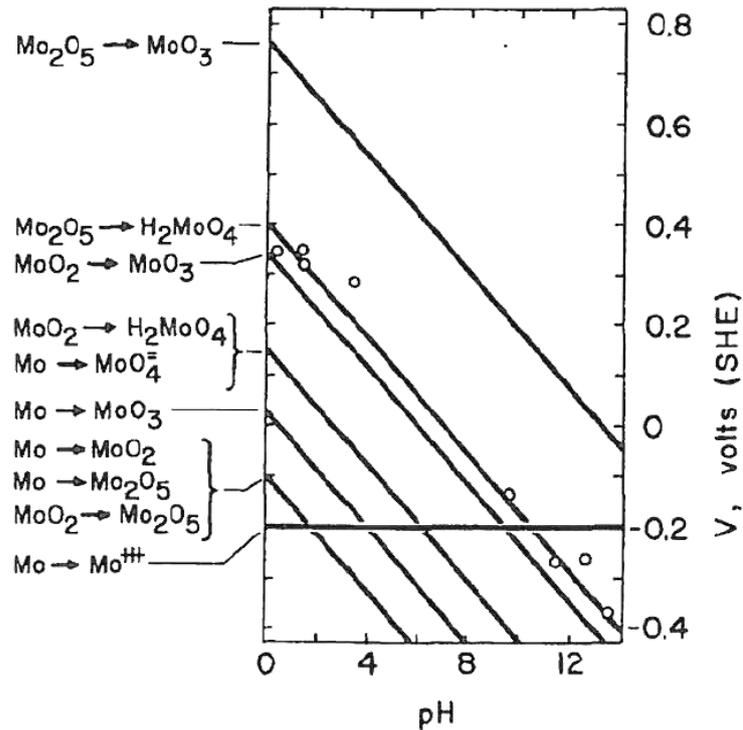
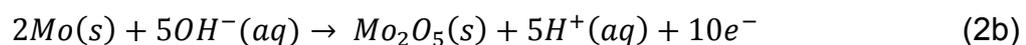
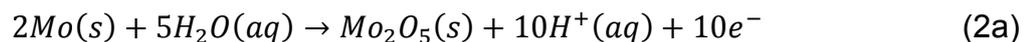


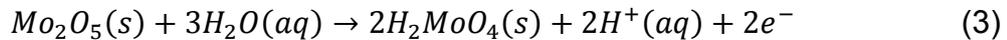
Abbildung 2: Vergleich gemessener Ruhepotentiale bei verschiedenen pH-Werten (Kreise) mit unterschiedlichen Molybdän-Wasser Reaktionen bei 25°C [11]

Die Ausbildung von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  in wässrigen Lösungen kann durch zwei mögliche, schnell ablaufende Reaktionen stattfinden:



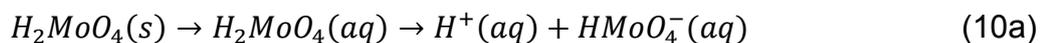
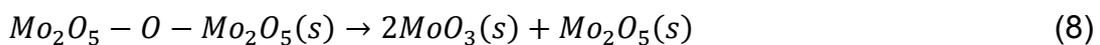
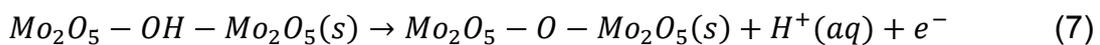
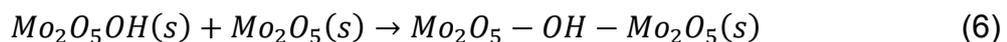
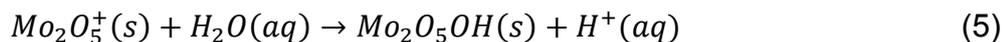
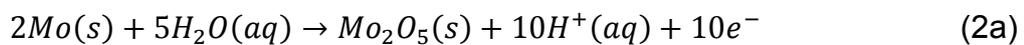
Gleichung 2b ist in der dargestellten Form zu hinterfragen, da saure und basische Spezies in einer Reaktionsgleichung praktisch nie vorkommen.

$\text{Mo}_2\text{O}_5$  besitzt eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit, wodurch eine weitere Oxidation stattfinden kann:

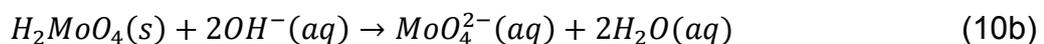
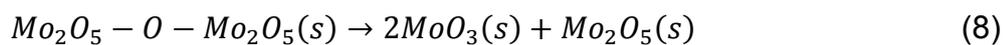
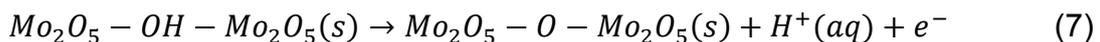
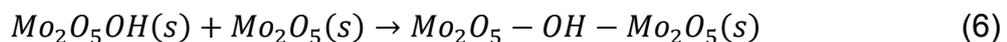
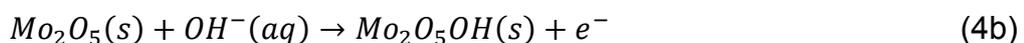
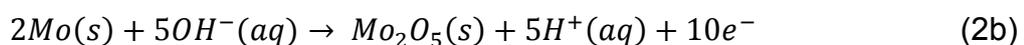


$\text{H}_2\text{MoO}_4$  ist in Säuren und Basen löslich, und wird anodisch aufgelöst

Die Gleichungen 2a-10a zeigen die Oxidation von Molybdän in Säuren:



Die Gleichungen 2b-10b zeigen die Oxidation von Molybdän in Basen:



Laut Hull et.al [12] konnte ermittelt werden, dass der Übergang von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_4^{2-}$  erst bei höheren aufgezwungenen Potentialen stattfindet. Bei neutralen Potentialen entsteht zuerst eine  $\text{MoO}_2$ -Schicht, welche anschließend durch eine Disproportionierungsreaktion zu  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen führt [12].

In sauren Lösungen ist Gleichung 5 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In starken Basen ist Gleichung 6 der entscheidende Faktor. Bei schwachen Basen wird die Reaktion 6 schwächer und Reaktion 4b übernimmt die dominierende Rolle [11].

$\gamma$ - und  $\beta$ -Oxide, welche auch an Mo-Oberflächen festgestellt wurden, lassen darauf schließen, dass zusätzlich zu der in Gleichung (3) beschriebenen Reaktion, Sauerstoffbrücken zwischen den  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  Verbindungen ausgebildet werden. Diese Brücken führen zur Bildung von Polyoxiden wie z.B.  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}$ . Diese Zwischenprodukte spalten sich im Anschluss daran wieder zu  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  auf.

Abbildung 3 zeigt schematisch die Ausbildung der Sauerstoffbrücken und die Weiterentwicklung zu  $\text{MoO}_3$  [11].

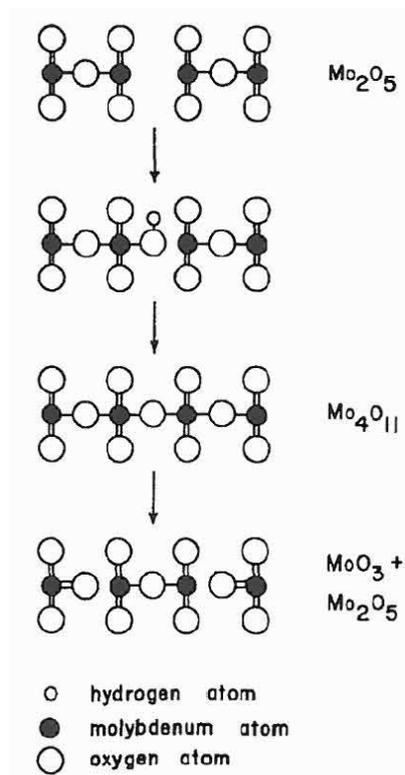


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Oxidation von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  zu  $\text{MoO}_3$  [11]

Steigende Stromdichten bewirken höhere Sauerstoffgehalte der Oberflächenschichten. Dies ist mit der zunehmenden  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}^-$ - und  $\text{MoO}_3$ -Verbindungen an der Oberfläche zu begründen. Eine sehr hohe  $\text{MoO}_3$  Bedeckung führt zu limitierenden Strömen hinunter bis zur Auflösungsrate von  $\text{MoO}_3$  [11].

Durch Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie und Polarisations-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass der auftretende Passivfilm in sauren Lösungen stabiler ist, als in basischen. Die Begründung für die geringere Stabilität liegt in der Bildung der löslichen Spezies ( $\text{HMoO}_4^-$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) und zusätzlich werden in basischen Lösungen nur geringere Aktivierungsenergien zur Oxidschichtauflösung benötigt [9].

Das elektrochemische Gleichgewicht des Systems Molybdän- $\text{H}_2\text{O}$  wird durch das in Abbildung 4 dargestellte Pourbaix-Diagramm erläutert [13].

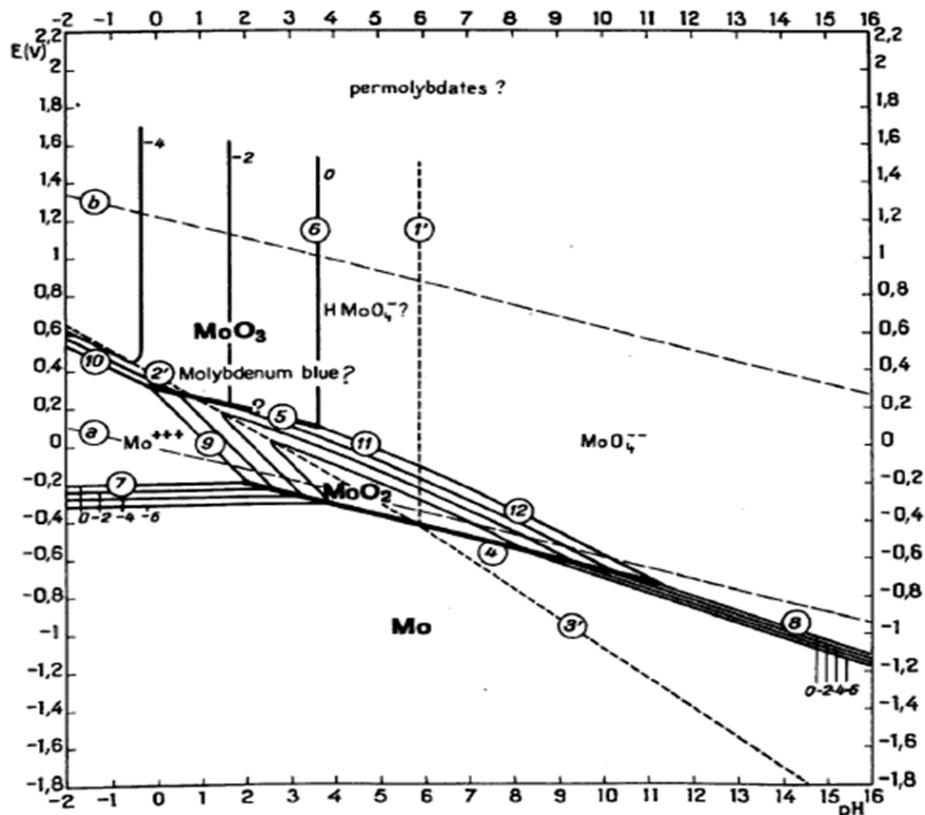


Abbildung 4: Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm (Pourbaix-Diagramm) für das System Molybdän-Wasser bei 25°C [13]

Die anodische Auflösung des Molybdäns führt im neutralen Bereich überwiegend zur Oxidationsstufe +6 [14]. Aufnahmen von Stromdichte-Potentialkurven zeigen, dass die Polarisationskurven von Molybdän kontinuierlich bis zu den höchsten gemessenen Stromdichten verlaufen. Dieser Sachverhalt lässt sich halblogarithmisch als Tafelgerade wie in Abbildung 5 ersichtlich, darstellen [14]. Die Form der Kurve ist auf der gesamten pH-Skala dieselbe, nur die Potentiallage ändert sich, wobei ein zunehmender pH-Wert des Elektrolyten zu unedleren Potentiallagen führt. Im Elektrolyten gelöster Sauerstoff wird an der Mo-Oberfläche reduziert, wodurch das Ruhepotential gegenüber dem Gleichgewichtspotential erhöht wird [14]. Es kommt zur Ausbildung einer dunklen Deckschicht, wobei der Elektrolyt vollkommen farblos bleibt [14].

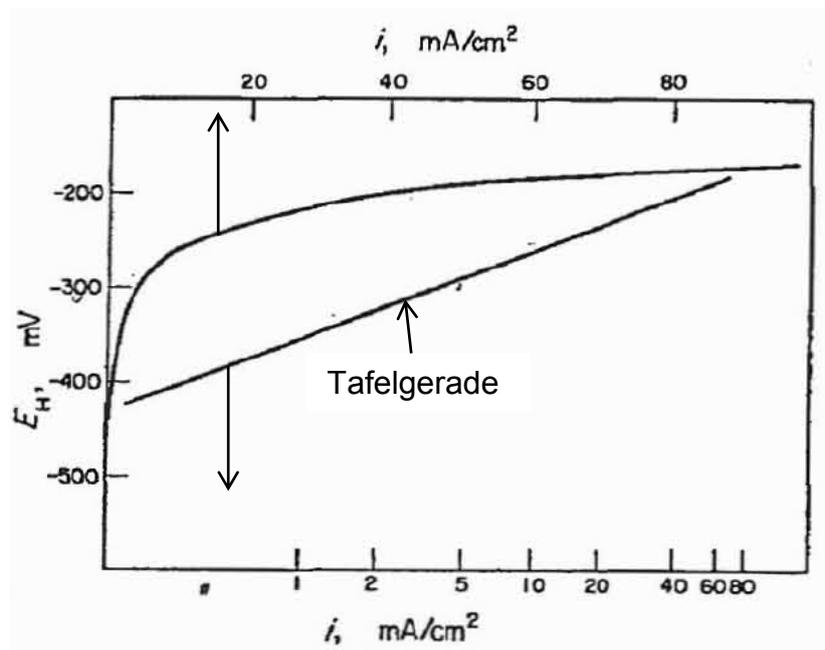


Abbildung 5: Anodische Polarisation von Molybdän in KOH 10M mit linearer und logarithmischer Auftragung der Stromdichte [14]

Stromdichte-Potential-Kurven an blanken und mit einer Schicht bedeckten Proben, zeigen idente Ergebnisse. Das bedeutet, dass die Deckschicht keinen wesentlichen Widerstand im Stromkreis hervorruft und somit keine passivierenden Eigenschaften besitzt [14].

Aus dem Verlauf der  $i$ - $U$ -Kurve ist kein Aufbau einer Oxidschicht ersichtlich. Die entstehende Schicht muss folglich extrem dünn sein und sich schon bei unmessbar

kleinen Stromdichten oder sogar spontan an Luft oder in wässrigen Elektrolyten ausbilden [14].

*Johnson et.al* [15] haben durch Versuche in HCl-KCl-Lösungen gezeigt, dass die Oxidationsstufe des in Lösung gehenden Molybdäns geringfügig unterhalb von +6 liegt [15]. Währenddessen entsteht an der Molybdänoberfläche ein Oxid mit der Zusammensetzung von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ . Dieses  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  wird weiter zu  $\text{MoO}_3$  oxidiert. Die anodische Auflösung wird nun folgerichtig durch diese Oxidation bestimmt, da das  $\text{MoO}_3$  hydrolysiert und sich löst [15].

Die Auswirkung unterschiedlicher pH-Werte auf die Oxidationszahlen der in Lösung gehenden Molybdänionen ist in Abbildung 6 ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass mit sinkendem pH-Wert die Abweichung von der Oxidationsstufe +6 zunimmt.

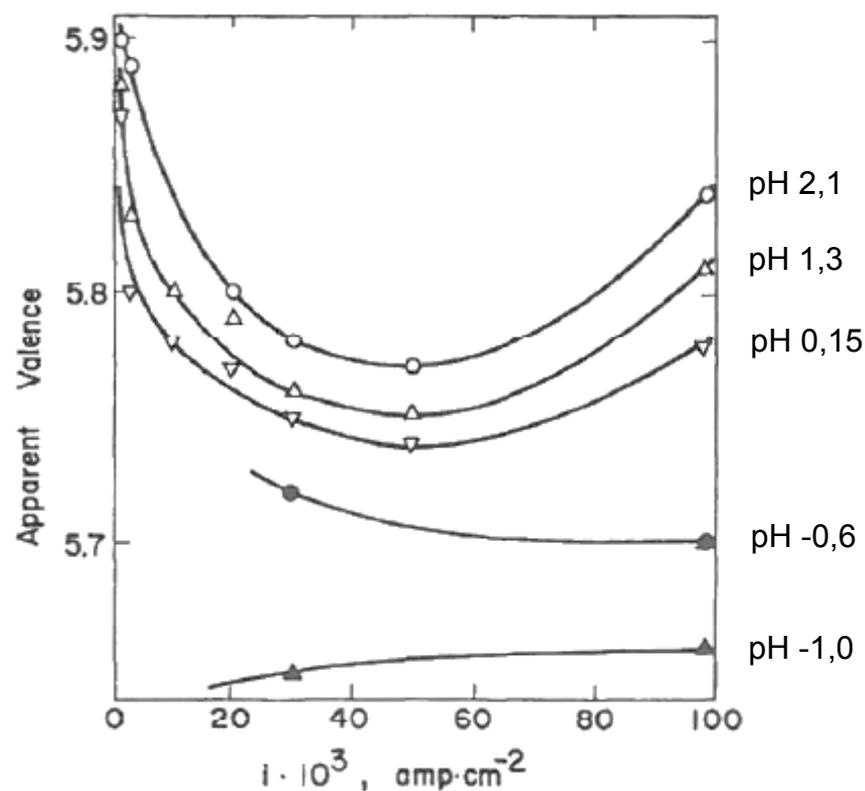


Abbildung 6: Auswirkung der Stromdichte auf die Oxidationszahl der in Lösung gehenden Molybdänionen bei 25°C in sauren chloridhaltigen Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert (pH = -1,0 ▲; -0,6 ●; 0,15 ∇; 1,3 Δ; 2,1 ○) [15]

Das anodische Polarisationsverhalten von Molybdän ist in Abbildung 7 dargestellt, worin man deutlich die linearen Tafelregionen erkennen kann [15].

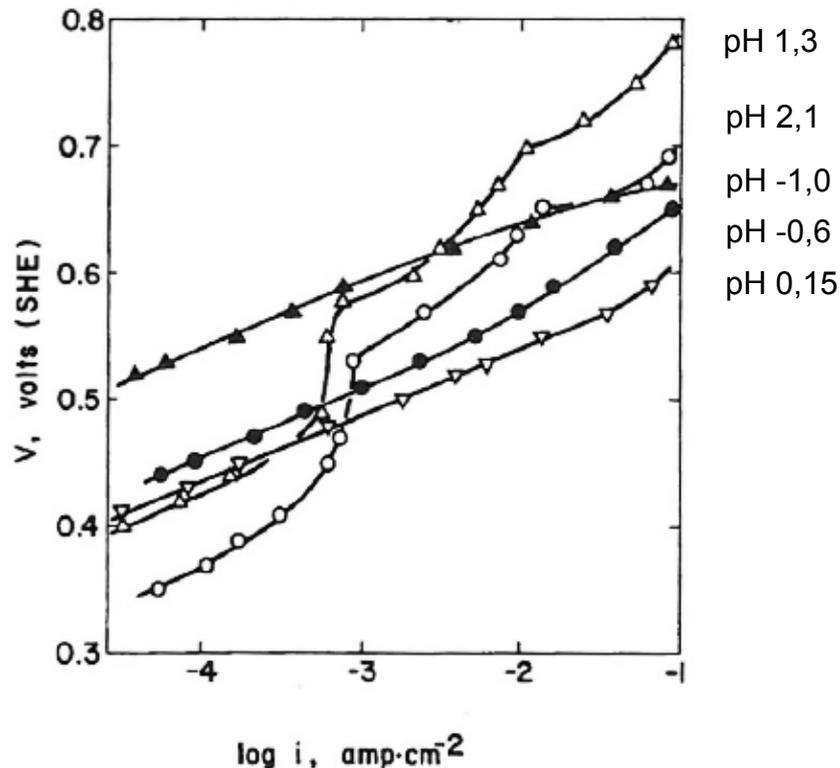


Abbildung 7: Anodische Polarisationskurve von Mo bei 25°C in sauren chloridhaltigen Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert (pH = -1,0 ▲; -0,6 ●; 0,15 ▽; 1,3 Δ; 2,1 ○) [15]

Bei pH-Werten von 1.3 und 2.1 tritt ein schmaler Passivbereich auf [15]. Dieser Bereich ist durch den Spannungsanstieg bei gleichbleibenden Stromdichten von ungefähr  $-3 \text{ A/cm}^2$  zu erkennen. Höher angelegte Potentiale führen zu einem dicker werdenden Film an der Mo-Oberfläche, begleitet von einem kontinuierlichen Anstieg des Anodenpotentials. Bei diesen Versuchen konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden [15].

Kathodische Polarisationskurven wie in Abbildung 8, zeigen keine signifikanten Stromwerte bei abnehmenden Potentialen. Auch hier tritt durch die Polarisierung eine Schwärzung des Molybdäns durch Oxidation auf [15].

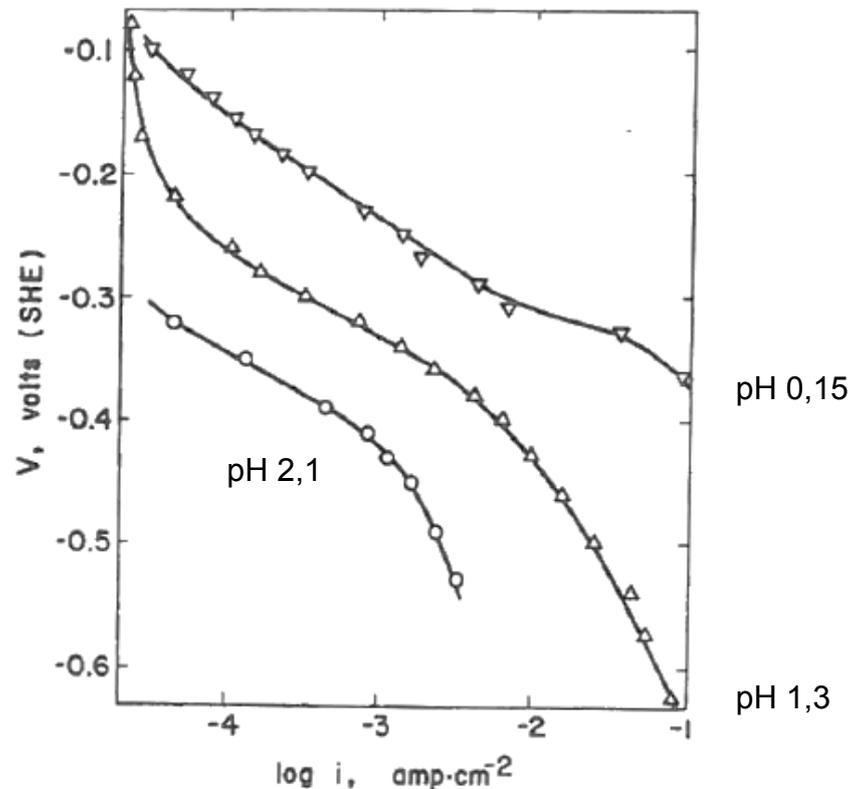


Abbildung 8: Kathodische Polarisationskurve von Mo bei 25°C in sauren chloridhaltigen Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert (pH = 0,15 ▽; 1,3 Δ; 2,1 ○) [15]

Potentialmessungen in unterschiedlichen sauren Lösungen weisen sehr ähnliche Werte auf und haben gezeigt, dass die erhaltenen Potentialwerte nur vom pH-Wert der Lösungen und nicht von den in den Lösungen vorhandenen Anionen abhängen [15].

Das ist auch der Beweis dafür, dass die schützende Schicht gegen Korrosion nicht auf Basis von unlöslichen Chloriden besteht [15]. Der Grund für die spontane Auflösung von Mo in 10N HCl liegt wahrscheinlich in der Bildung von Sauerstoff-Chlor-Komplexen, welche die Korrosion durch Auflösung des Oberflächenfilms ermöglichen. Die abnehmende Oxidationszahl in chloridhaltigen Lösungen zeigt an, dass die Korrosion während anodischer Auflösung steigt, was wiederum ein Beleg für die Komplexbildung ist [15].

*Hornung* [16] untersuchte das Korrosionsverhalten dünner Mo-Schichten in feuchter Atmosphäre. Ein Angriff findet ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% statt. Es bildet sich an der Oberfläche von Molybdän eine durchgehende Adsorptionsschicht von Wassermolekülen. Die Korrosionsrate ist abhängig von der Dicke, des Feuchtigkeitsfilms. Dies ist in Abbildung 9 zu erkennen [17].

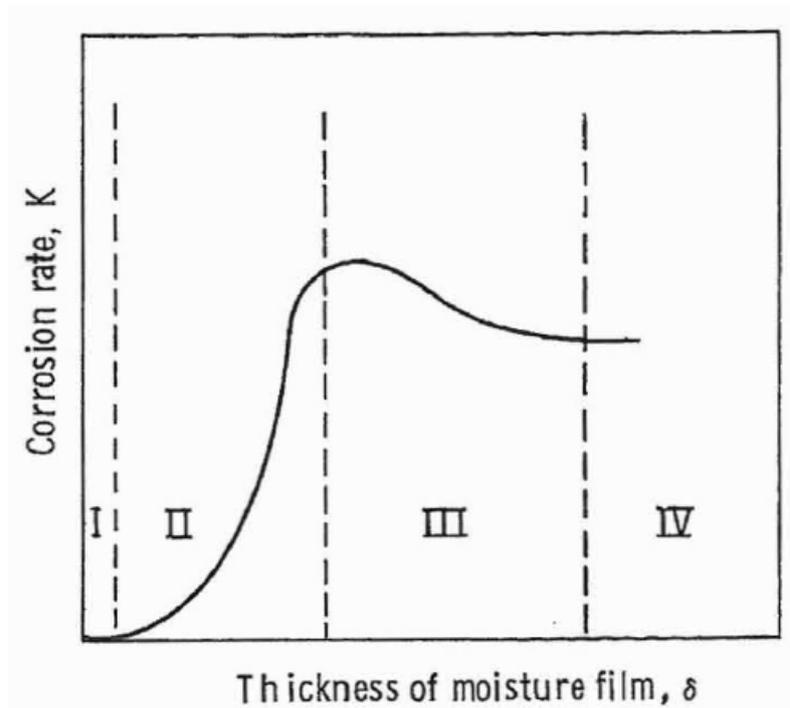


Abbildung 9: Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Dicke des Feuchtigkeitsfilms an der Molybdänoberfläche [16]

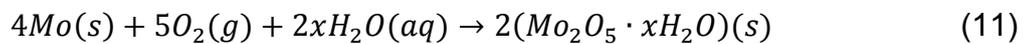
Bereich I: Erste Wassermoleküle werden an der Oberfläche adsorbiert. Die auftretende Korrosionsrate entspricht jener bei Atmosphären mit geringer Luftfeuchtigkeit [16].

Bereich II: Die adsorbierte Schicht wird immer dicker, bis sich ein kontinuierlicher Feuchtigkeitsfilm ausbildet, welcher die Funktion des Elektrolyten übernimmt. Dieser Übergang von der trockenchemischen Korrosion zur elektrochemischen Korrosion bewirkt nun den raschen Anstieg der Korrosionsrate. Dieser Bereich ist ausschlaggebend für Korrosion in feuchter Atmosphäre [16].

Bereich III: Hier kommt es durch den dicker werdenden Film zur Abnahme der Diffusion von Sauerstoff zur Molybdänoberfläche. Dies bewirkt somit eine Verringerung der Korrosionsrate. Wasserschichtdicken von einem Mikrometer und größer sind möglich [16].

Bereich IV: Eine weitere Verdickung der Wasserschicht findet statt, wobei es zu keinen gravierenden Abnahmen in der Korrosionsrate kommt. Dieser Bereich entspricht dem vollständigen Eintauchen der Probe in Wasser [16].

Gleichung 11 [16] gibt die Korrosionsreaktion an:



Für das Auftreten der Korrosion in feuchter Atmosphäre müssen gewisse relative Luftfeuchtigkeitswerte vorhanden sein, wobei dieser Wert wiederum von der Temperatur abhängt [16]. In Abbildung 10 kann man den Anstieg der Korrosionsrate bei 85°C ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% beobachten. Die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 11 dargestellt [16].

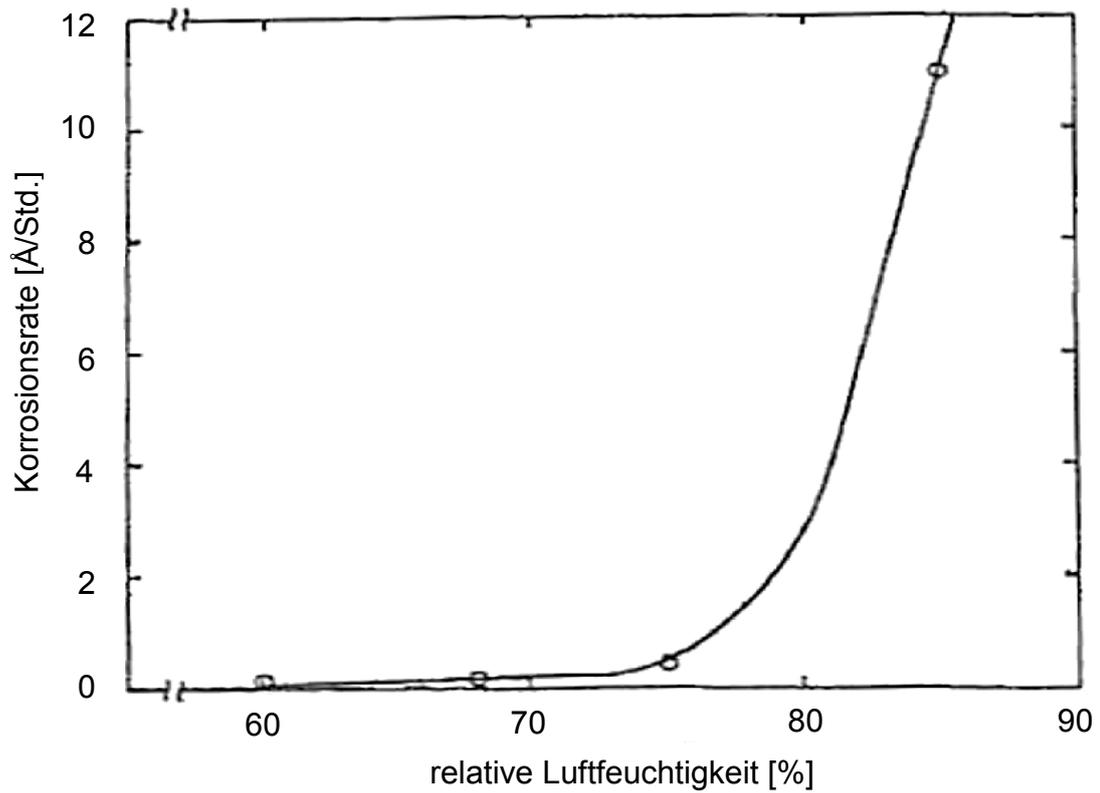


Abbildung 10: Molybdänkorrosionsrate als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit bei 85°C [16]

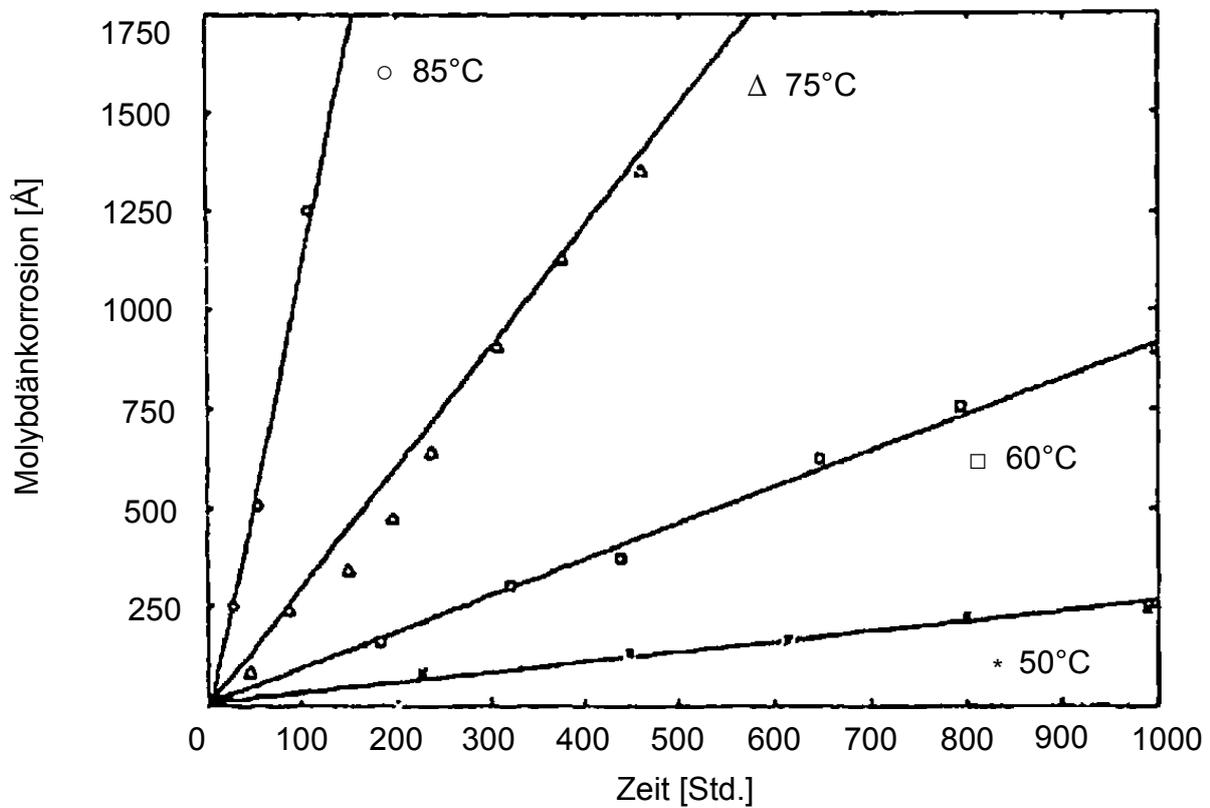


Abbildung 11: Molybdänkorrosion bei 85% relativer Luftfeuchtigkeit und unterschiedlichen Temperaturen als Funktion der Zeit [16]

## 2.2.2 Galvanische Korrosion von Molybdän

Die Literatur zu diesem Thema ist äußerst bescheiden. Korrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass die geringe Korrosionsrate des Molybdäns durch den Kontakt mit Aluminium oder Magnesium, in belüftetem synthetischem Meerwasser oder in 3 Gew.-% Natriumchlorid-Lösung weiter abnimmt. Der Kontakt mit Kupfer in synthetischem Meerwasser bewirkt etwas stärkeren Angriff auf das Mo, wohingegen diese Kombination in Natriumchlorid-Lösungen zu verzögertem Angriff führt [4].

## 2.3 Korrosionsinhibitoren

### 2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Inhibitoren verzögern oder verhindern chemische Reaktionen [18]. Diese Tatsache bedingt den Einsatz von Inhibitoren zur Minimierung von Korrosionsangriffen [19].

Nach Zugabe des Inhibitors zum angreifenden Medium, erfolgt eine Adsorption des Inhibitors an der zu schützenden Materialoberfläche [19]. Der Grund hierfür liegt in der hohen Oberflächenaktivität des Inhibitors und der sich einstellenden elektrischen Doppelschicht zwischen Metall und Elektrolyt [19].

Abbildung 12 verdeutlicht schematisch die Adsorption eines Inhibitors an einer Metalloberfläche [20].

Der Adsorptionsvorgang kann durch Physisorption (Adsorption über physikalische Kräfte) oder Chemisorption (Adsorption durch chemische Bindung) stattfinden. Physisorption ist durch einen Ladungstransfer zwischen Inhibitor und Metalloberfläche gekennzeichnet, wodurch die Bindungsstärke eher schwach ausgeprägt ist. Bei der Chemisorption findet eine chemische Bindung zwischen Inhibitor und Metalloberfläche statt. Starke Bindungskräfte und ein stabiler Inhibitorfilm an der zu schützenden Metalloberfläche sind die Folge [21].

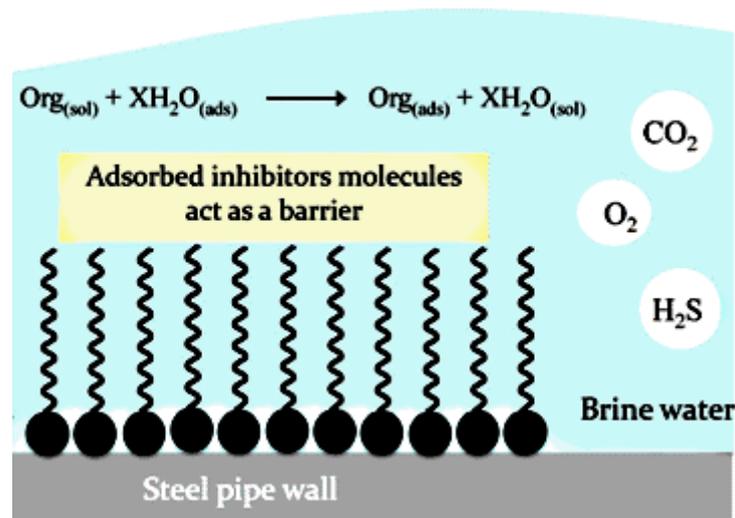


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Adsorption eines Inhibitors auf einer Metalloberfläche [20]

Die Verringerung der Korrosionsrate ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt [19]. Hieraus ist ersichtlich, dass mit zunehmender Konzentration des Inhibitors der Korrosionsangriff stark vermindert wird. Der Grund liegt in der besseren Bedeckung der Metalloberfläche [19].

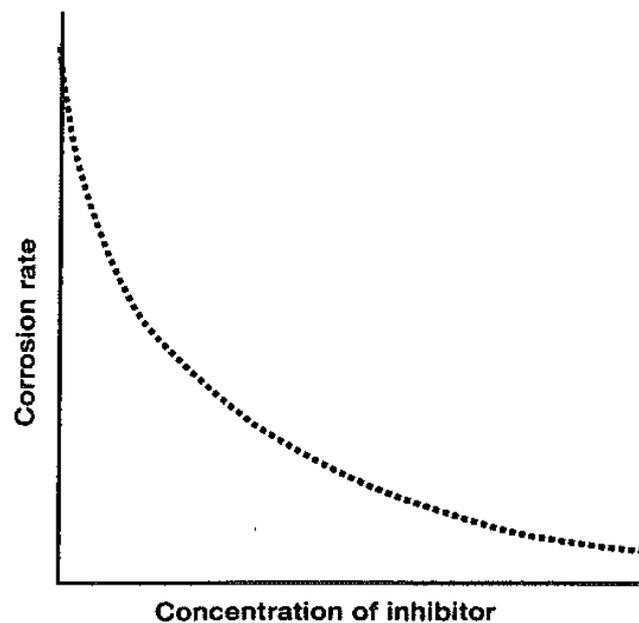


Abbildung 13: Verringerung der Korrosionsrate mit steigender Inhibitorkonzentration [19]

### 2.3.2 Einteilung von Inhibitoren

Eine Unterteilung von Inhibitoren ist auf Grund ihrer Wirkungsweise und ihrer chemischen Zusammensetzung möglich [22].

- Anodische/ Kathodische
- Organische/ Anorganische
- Abscheidende/ Flüchtige

#### **Anodische und Kathodische Inhibitoren**

Anodische Inhibitoren passivieren die Metalloberfläche durch Adsorption an Anoden und Verschiebung des Ruhepotentials zu edleren Werten [18]. Man muss bei anodischen Inhibitoren zwischen Inhibitoren mit oxidierenden und nicht oxidierenden Anionen unterscheiden. Oxidierende Inhibitoren (z.B. Sulfonat, Chromat, Nitrit und Nitrat) können in Abwesenheit von Sauerstoff die zu schützenden Materialien passivieren, wohingegen nicht oxidierende Inhibitoren (z.B. Phosphat, Wolframat, Molybdat), Sauerstoff zur Passivierung benötigen [22].

Kathodische Inhibitoren besetzen kathodische Stellen und verschieben das Ruhepotential zu unedleren Werten [18]. Sie verlangsamen dadurch entweder die kathodische Reaktion oder bewirken einen selektiven Niederschlag im kathodischen Bereich [22]. Die Hemmung kann durch kathodische Gifte (z.B. Arsenate), kathodische Ausscheidungen (z.B. Amine) oder durch Sauerstoffaufnehmer (z.B. Sulfite) erfolgen [22].

Die Verschiebung der Ruhepotentiale mittels anodischer und kathodischer Inhibierung ist in Abbildung 14 dargestellt [18].

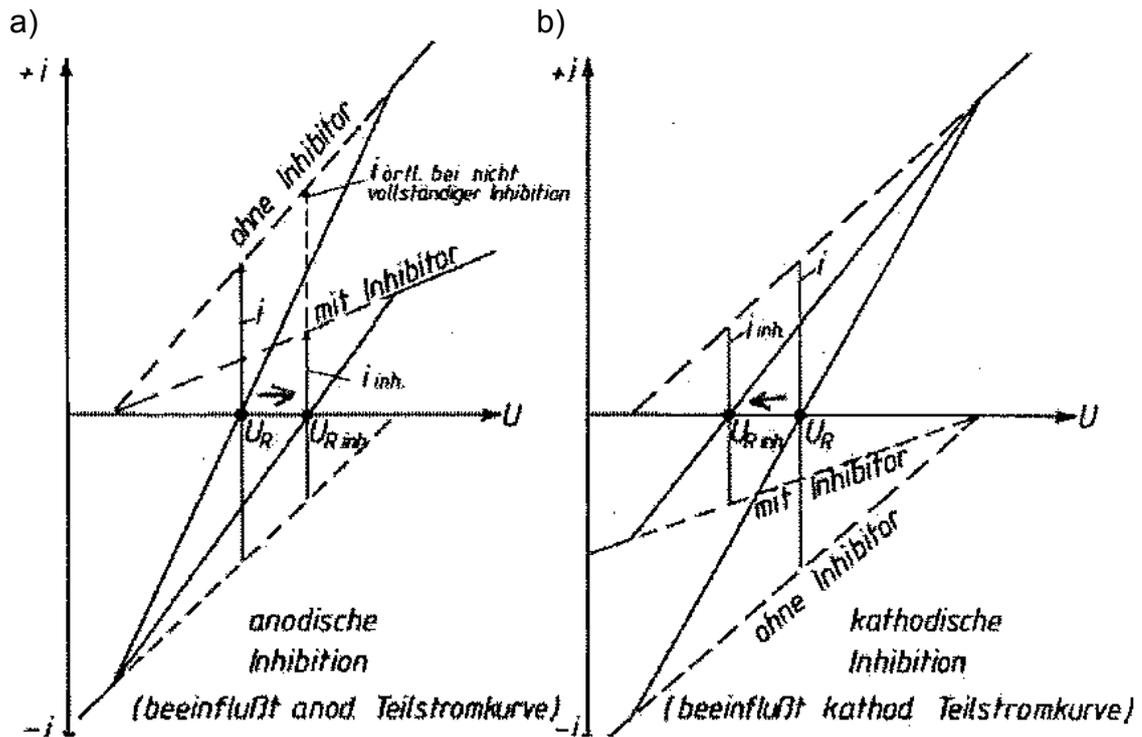


Abbildung 14: Strom-Spannungsverläufe für a): anodische Inhibition und b): kathodische Inhibition [18]

### Organische und Anorganische Inhibitoren

Durch den Einsatz organischer Inhibitoren ist es möglich, sowohl anodische als auch kathodische Effekte zu erreichen. Sie wirken auf der gesamten Metalloberfläche bei ausreichender Konzentration, wobei sich normalerweise ein hydrophober Film ausbildet [22]. Die Wirkung dieser Inhibitoren hängt von der chemischen Zusammensetzung, ihrer molekularen Struktur und ihrer Affinität zur Oberfläche ab. Entscheidende Einflussfaktoren auf die Inhibierung sind Temperatur und Druck des Gesamtsystems [22]. Die Adsorption findet auf Grund der Ionenladung des Inhibitors und der Oberflächenladung des Metalls statt. Somit entscheidet die Ladung der Metalloberfläche ob kationische oder anionische Inhibitoren Einsatz finden [22].

Anorganische Verbindungen, wie Chromate, Wolframate, Molybdate, Vanadate, Nitrate, Silikate, Borate oder Phosphate, werden meist als Korrosionsschutz von Metallen in neutralen Elektrolyten eingesetzt [23]. Es bilden sich anorganische

Heteropolyverbindungen, die mit den zu schützenden Metallen unlösliche Komplexverbindungen bilden [23].

### **Abscheidende und Flüchtige Inhibitoren**

Abscheidende Inhibitoren sind filmbildende Verbindungen, welche sowohl die anodische als auch die kathodische Reaktion indirekt blockieren [22]. Diese Inhibitorkategorie bewirkt durch das Abscheiden an der Metalloberfläche einen schützenden Film. Silikate und Phosphate zählen zu diesen Inhibitoren [22].

Flüchtige Inhibitoren, oder auch Vapour-Phasen-Inhibitoren genannt, werden durch Verflüchtigung aus einer Quelle in einer geschlossenen Umgebung auf die Metalloberfläche gebracht [22]. Als Beispiel sei das Salz von Dicyclohexylamin angeführt. Bei Kontakt mit der Oberfläche kondensiert der Dampf dieses Salzes und hydrolysiert zu schützenden Ionen. Abhängig sind diese Eigenschaften von der Flüchtigkeit dieser Verbindungen. Hohe Verflüchtigungsraten bewirken schnelle Reaktionen, wohingegen geringe Raten den dauerhaften Schutz begünstigen [22]. Diese Inhibitoren werden häufig bei Transport auf hoher See (VCI-Papier, VCI...volatile corrosion inhibitor) verwendet, in jüngster Zeit auch zunehmend in der Öl- und Gaserzeugenden Industrie.

## 3. Praktische Versuche

### 3.1 Werkstoffe, Medien und Temperaturen

#### 3.1.1 Werkstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Molybdänproben besitzen einen Reinheitsgrad von 99,97% (Rest W, Fe, Si, C) und wurden durch denselben Umformprozess gefertigt, wie die in der Praxis eingesetzten Molybdänrohrtargets. Abbildung 15 zeigt die verwendeten Proben. Es wurde an beiden Probentypen Auslagerungsversuche und elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt. Proben vom Probentyp 1 hatten die Abmessungen von  $\varnothing 5$  mm und Länge 50 mm, Proben vom Typ 2 die Abmessungen  $\varnothing 30$  mm und Länge 10 mm. Bei Typ 1 Proben wurde bei den Auslagerungsversuchen ein Elektrolyt/Oberflächenverhältnisse von  $30 \text{ ml/cm}^2$  eingestellt, bei Proben von Typ 2 wurde ein Verhältnis von  $10 \text{ ml/cm}^2$  gewählt. Die unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen wurden getestet um etwaige Konzentrationseinflüsse zu untersuchen. Außerdem wurden, um möglichst reale Bedingungen wie in Kühlkreisläufen der Industrieanlagen zu schaffen, Materialkombinationen von Molybdän mit reinem Kupfer, Edelstahl und Teflon untersucht. Bei den durchgeführten Untersuchungen bestand der Probenhalter aus dem jeweilig genannten Material. Teflon diente als inertes Material um das Korrosionsverhalten von reinem Molybdän zu untersuchen.

Abbildung 16 zeigt in der Praxis eingesetzte Rohrtargets. In Abbildung 17 ist eine typische Beschichtungsanlage wiedergegeben.

Probentyp 1    Probentyp 2



Abbildung 15: Verwendete Mo-Untersuchungsproben



Abbildung 16: Mo-Rohrtargets zur Beschichtung von Solaranlagen



Abbildung 17: Beschichtungsanlage der Firma Ardenne Anlagentechnik [24]

### 3.1.2 Medien

Tabelle 2 zeigt die chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Medien, wobei die Zusammensetzung des deionisierten Wassers (Deionat) zwischen denen des Leobener Leitungswassers (in der weiteren Arbeit als LLW bezeichnet) und des MilliQ-Wassers liegt. Das Deionat wurde durch Umkehrosmose hergestellt. Bei MilliQ-Wasser wurde zusätzlich zur Umkehrosmose ein Ionenaustausch durchgeführt um die Reinheit weiter zu erhöhen. Diese Tatsache hat dazu geführt, dass nur das Leobener Leitungswasser und das MilliQ-Wasser als Untersuchungsmedien herangezogen wurden. Zusätzlich wurden die Versuche mit beigemengten Inhibitoren durchgeführt, um die inhibierende Wirkung auf das Korrosionsverhalten zu testen. Bei den getesteten Inhibitoren handelt es sich um Corrshield MD4101 [25], Nalco 1006A/B [26] und AZ8104 [27]. Eine Zusammenfassung der Kühlwasserinhibitoren ist in Tabelle 3 dargestellt. Die genauen Zusammensetzungen konnten nicht in Erfahrung gebracht werden. Die Zugabemengen der Inhibitoren richteten sich nach empfohlenen Herstellerangaben. Corrshield MD4101 wurde mit 4,6 ml/l, Nalco 1006A/B mit 4 g/l und der Inhibitor AZ8104 mit 0,08 g/l dem Testmedium zugeben [28].

Tabelle 2: Chemische Analyse der unterschiedlichen Medien

Untersuchungsparameter	Einheit	LLW	Deionat	MilliQ
pH-Wert	-	7.78	7.11	7.18
Temperatur bei der pH-Wert Bestimmung	°C	12.5	15.2	14.5
Elektrische Leitfähigkeit Bezugstemperatur: 25°C	µS/cm	394	12.0	1.00
Sauerstoffgehalt (O <sub>2</sub> )	mg/l	7.65	7.46	7.24
Säurekapazität; K <sub>S</sub> , 4,3	mmol/l	3.00	0.18	0.06
Basenkapazität; K <sub>B</sub> , 8,2	mmol/l	0.24	0.48	0.1
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	mg/l	5.87	0.65	< 0.4
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/l	6.90	1.43	< 0.4
Phosphat (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	15.0	< 0.4	< 0.4
Aluminium (Al)	mg/l	0.011	0.014	< 0.01
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	mg/l	58.0	< 0.5	< 0.5
Magnesium (Mg <sup>2+</sup> )	mg/l	4.85	< 0.1	< 0.1
Silicium (Si)	mg/l	0.20	0.11	< 0.025
Gesamter organische gebundener Kohlenstoff, TOC	mg/l	0.36	0.21	0.18

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Inhibitoren laut Datenblätter [25-27]

Corrshield MD4101	AZ8104	Nalco 1006A/B*
10-25% Morpholin	<20% Natrium-4(oder 5)-methyl-1H-benzotriazolid	Hochspannungpolymer
≤20% Natriummolybdat	0,5-2% Natriumhydroxid	Phosphonate
	2,5-25% Chlorotolyltriazol	Benzotriazole
		Organische Säure
		TRASAR #2

\*...keine quantitative chemische Zusammensetzung im Datenblatt

### 3.1.3 Temperaturen

Um den Temperatureinfluss auf das Korrosionsverhalten des Molybdäns in den unterschiedlichen Elektrolyten darzustellen wurden Versuche bei 20, 40 und 80°C durchgeführt.

## 3.2 Versuchsaufbau

### 3.2.1 Auslagerungsversuche

Der gleichförmige Korrosionsangriff auf Molybdän wurde in den genannten Medien untersucht und über Gravimetrie und Massenspektrometrie die Korrosionsrate bestimmt.

Auslagerungsversuche wurden an den Probenotypen 1 und 2 durchgeführt. Diese Proben wurden in gläsernen Doppelwandgefäßen mit aufgesetzten Kühlern, um das Elektrolytvolumen konstant zu halten, in dem jeweiligen Prüfmedium ausgelagert.

Um die Materialkombinationen Molybdän-Kupfer und Molybdän-Edelstahl zu realisieren wurden spezielle Halterungen angefertigt. Die Korrosion von reinem Molybdän wurde mit einer Teflonhalterung ermittelt. Zur Einstellung der unterschiedlichen Temperaturen wurden Thermostate des Typs „Lauda E300 Thermostat<sup>TM</sup>“ verwendet. Das Umwälzthermostat regelte die Temperatur der internen Heizflüssigkeit über einen, im Elektrolyten eingetauchten Temperaturfühler. Bei dem Temperaturfühler handelte es sich um ein Pt 100. Die Elektrolyttemperatur konnte dadurch auf  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden. Der Elektrolyt wurde mit Hilfe einer Magnetrührplatte „IKA RCT basic<sup>TM</sup>“ und einem magnetischen Rührknochen mit 120 U/min gerührt.

Abbildung 18 zeigt den genauen Versuchsaufbau zur Durchführung der Auslagerungsversuche. In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist der Kontakt der unterschiedlichen Probenotypen 1 und 2 mit den Halterungen dargestellt.

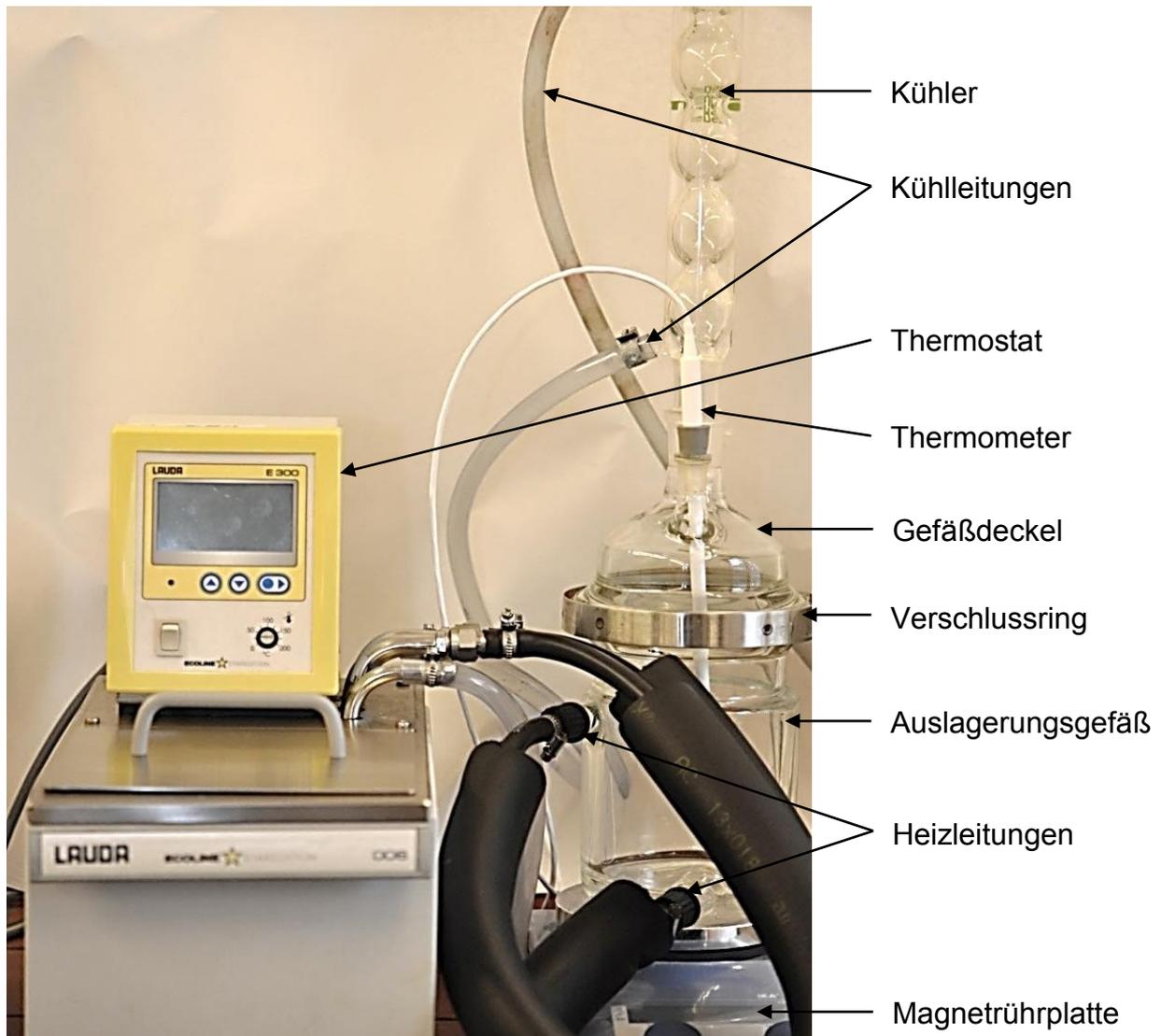


Abbildung 18: Versuchsaufbau der Auslagerungsversuche

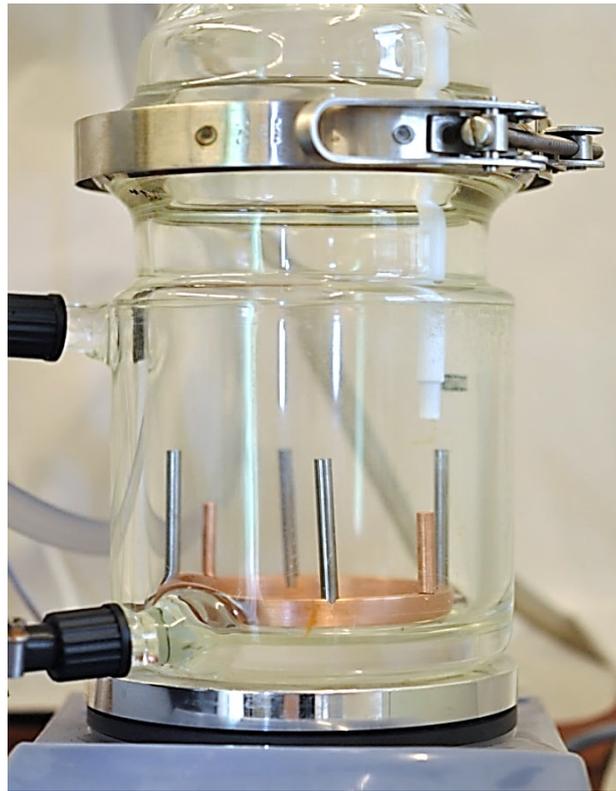


Abbildung 19: Auslagerungsversuche mit Probenart 1 bei einem Elektrolyt/Oberflächenverhältnis von  $>30 \text{ ml/cm}^2$



Abbildung 20: Auslagerungsversuche mit Probenart 2 bei einem Elektrolyt/Oberflächenverhältnis von  $10 \text{ ml/cm}^2$

### 3.2.2 Stromdichte-Potential-Kurven

Die Versuche wurden gemäß ASTM G5-94 durchgeführt [29]. Zur Ermittlung der Stromdichte-Potential-Kurven wurde ein Gamry-Potentiostat „Reference 600™“ herangezogen. Die Aufnahmen erfolgten wiederum bei den oben angeführten Temperaturen in den unterschiedlichen Elektrolyten mit und ohne Inhibitoren. Die Temperaturregelung erfolgte mittels Thermostat „Lauda E100 Thermostat™“. Für diese Versuche wurde der Probenotyp 1 herangezogen. In der Versuchszelle wurde die Probe als Arbeitselektrode, ein Platinblech als Gegenelektrode und eine Kalomel Elektrode als Referenzelektrode verwendet.

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die Versuchsanordnung zur Aufnahme der Stromdichte-Potential Kurven.

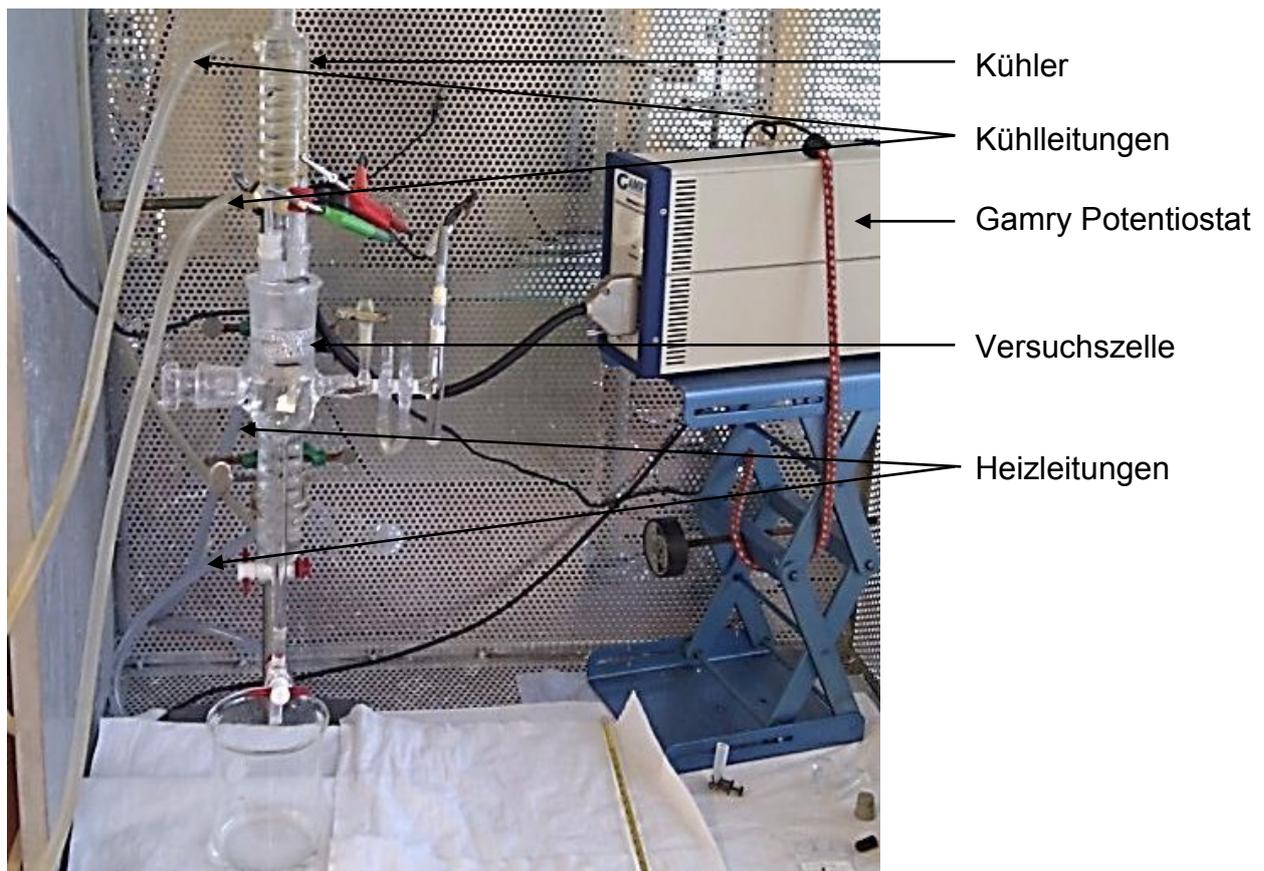


Abbildung 21: Versuchsanordnung zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven

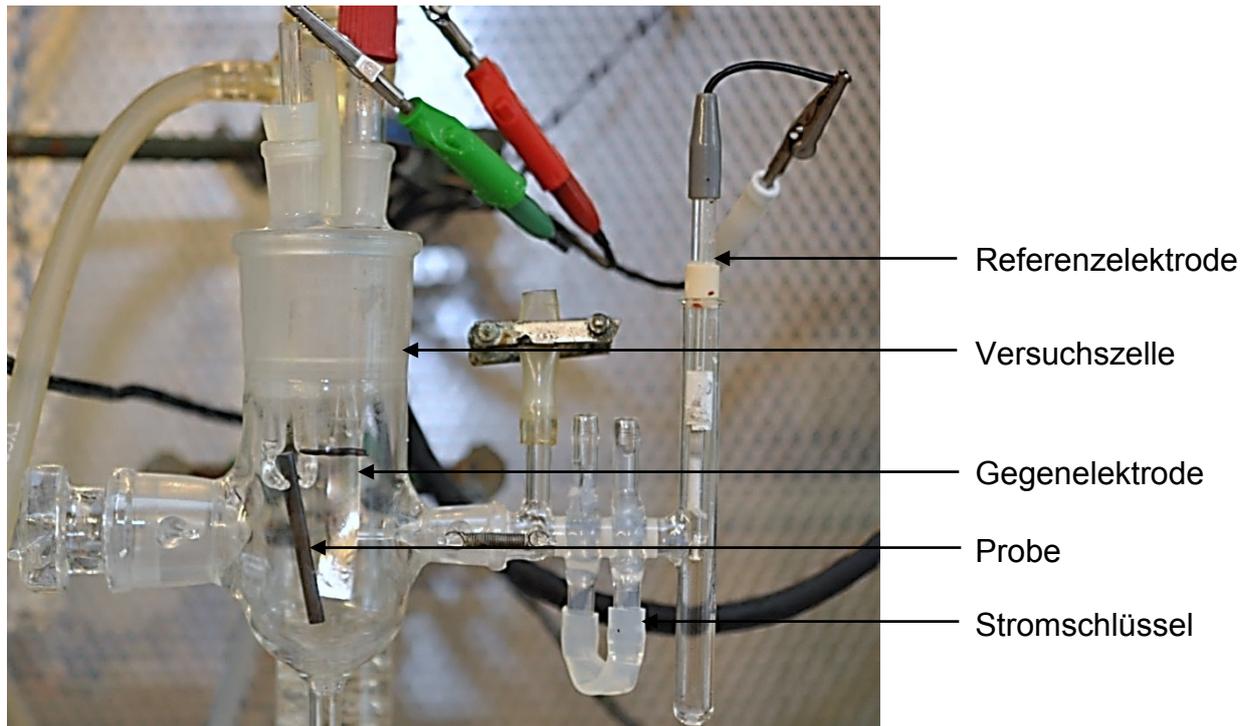


Abbildung 22: Versuchszelle zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven

Bei weiterführenden Untersuchungen mit Inhibitoren wurden die Molybdänproben zusätzlich mit einem Kupferblech umwickelt um den Kontakteinfluss miteinzubeziehen. Die ist in Abbildung 23 dargestellt.

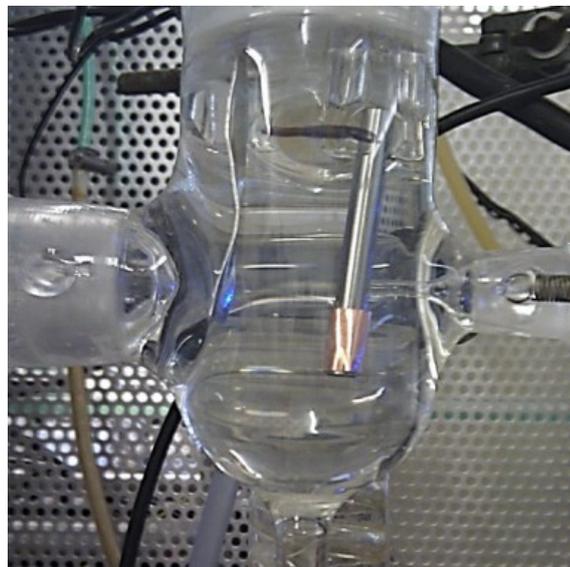


Abbildung 23: Versuchszelle mit kupferumwickelter Mo-Probe zur Erstellung von Stromdichte-Potential-Kurven in LLW bei 40°C mit den Inhibitoren Corrshield MD4101, Nalco 1006A/B und AZ8104

### 3.2.3 Evans-Diagramme

Die Messungen erfolgten an nicht ausgelagerten Proben und an Proben, welche 150 Stunden, bei den unterschiedlichen Temperaturen in LLW, ausgelagert und eine durchgehende Oxidschicht aufwiesen. Die sich einstellenden Potentiale zwischen Probe und Vergleichswerkstoff in der Evans-Zelle wurde mit Hilfe zweier Potentialmessgeräte „PPT 69 nach Wenking<sup>TM</sup>“ ermittelt. Als Referenzelektroden dienten zwei Kalomel Elektroden. Der wirkende Korrosionsstrom konnte mittels Strommessgerät „Indumes<sup>TM</sup>“ erfasst werden. Die Aufzeichnung der sich einstellenden Einzelpotentiale und des Kurzschlusspotentials konnte mit einem Schreiber „BBC Goerz Metrawatt<sup>TM</sup>“ durchgeführt werden.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 24, Abbildung 25 und Abbildung 26 zu erkennen.

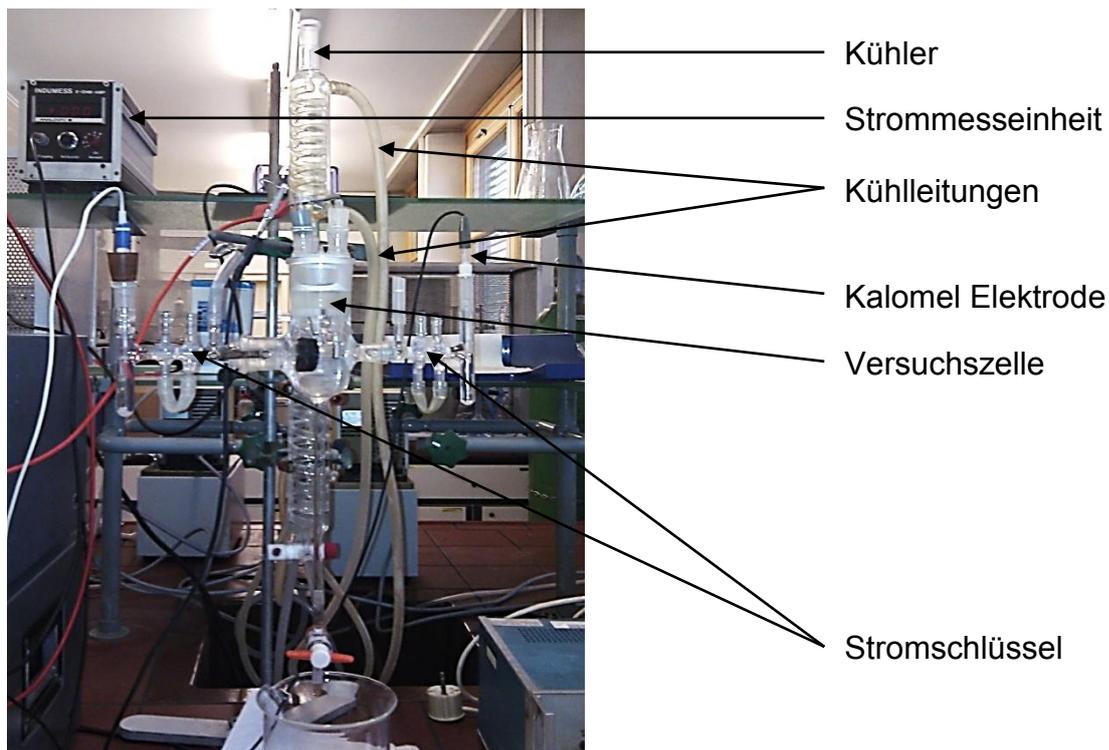


Abbildung 24: Versuchsaufbau zur Aufnahme der Evans-Diagramme

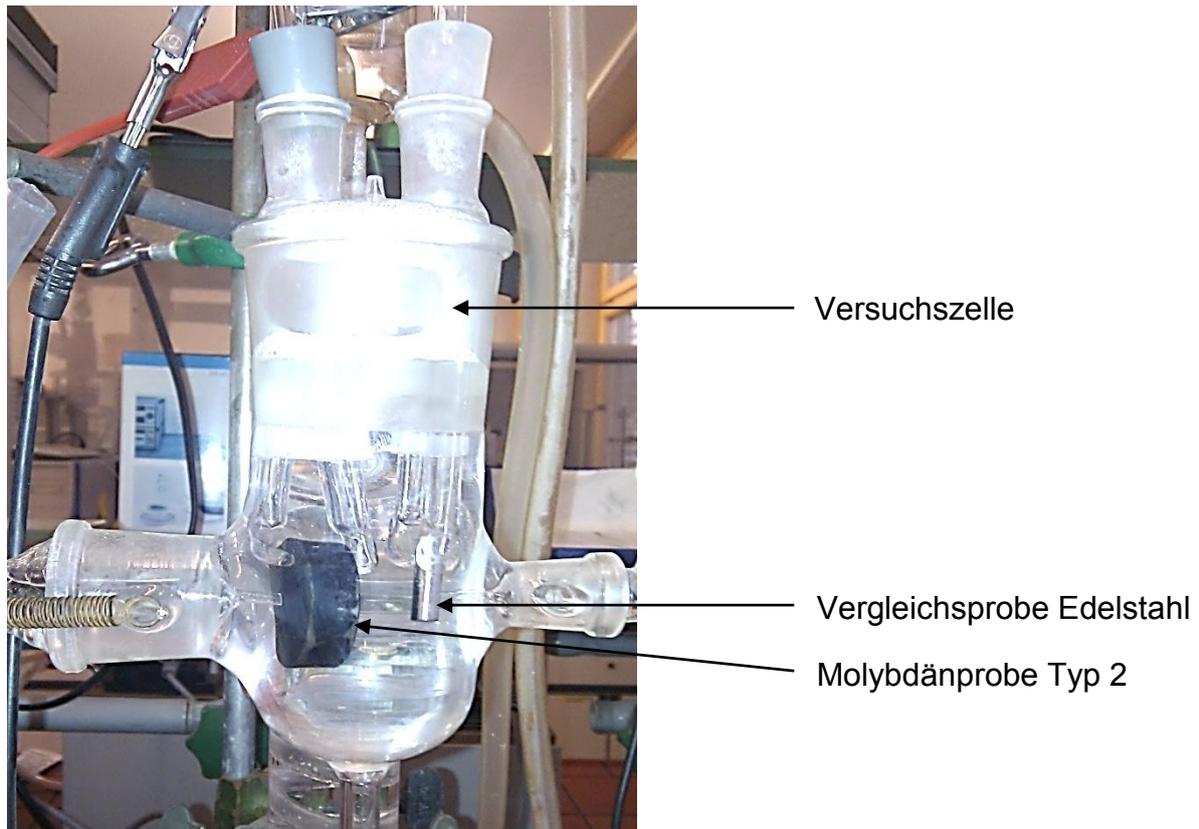


Abbildung 25: Versuchszelle zu Aufnahme von Evans-Diagrammen

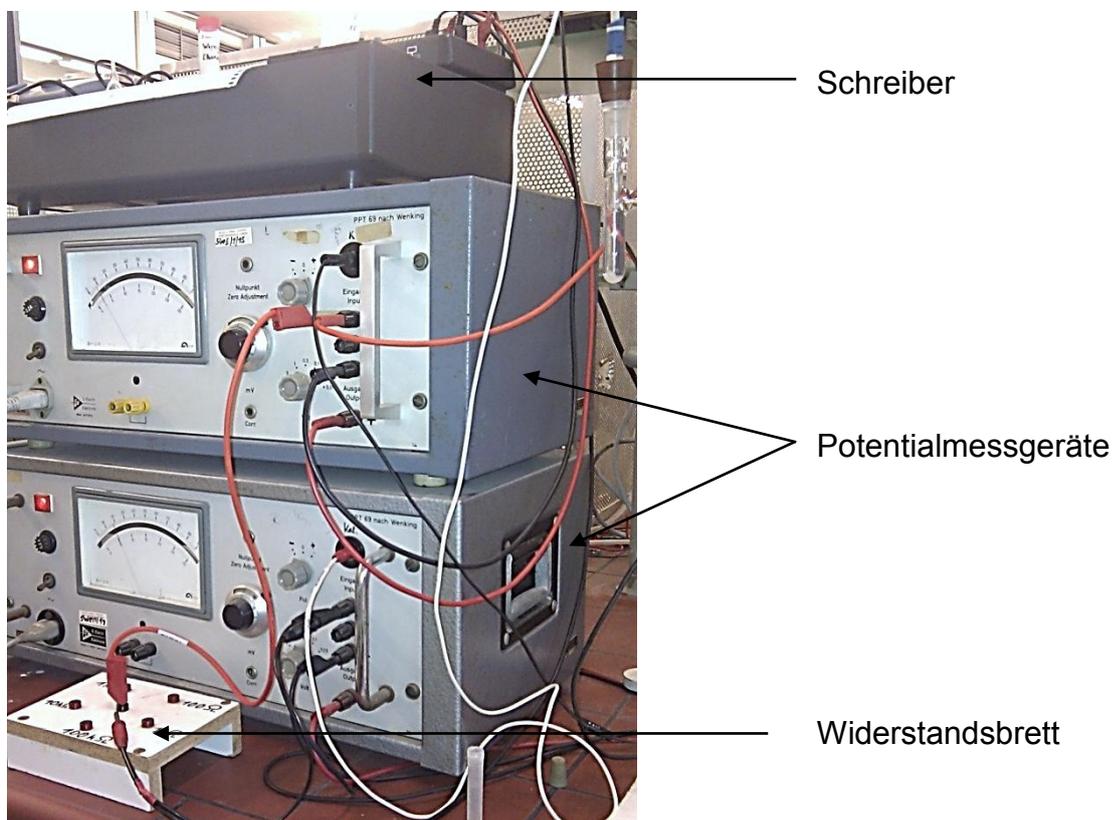


Abbildung 26: Auswerteeinheit der Evans-Diagramme

## 3.3 Versuchsdurchführung

### 3.3.1 Auslagerungsversuche

Die Auslagerungsproben wurden zunächst im Ultraschallbad mit Ethanol für 15 min gereinigt und anschließend mit einem Reinigungstuch von etwaigen Verunreinigungen befreit. Die Probenhalter wurden ebenfalls in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Etwaige anhaftende Korrosionsprodukte wurden separat entfernt bzw. die Halterungen eigens mit Drahtbürste gereinigt.

Daraufhin wurden die Proben mit einer Präzisionswaage „Mettler Toledo XA 204 DR<sup>TM</sup>“ bis auf ein tausendstel Gramm abgewogen. Danach wurden die jeweiligen Halterungen mit Proben bestückt. Jede Halterung konnte jeweils vier Proben gleichzeitig aufnehmen. Danach wurden die Halterungen über Nacht in Exsikkatoren gelagert, um reproduzierbare Oberflächenzustände der Proben und Halterungen nach dem Reinigen zu gewährleisten.

Die unterschiedlichen Halterungen sind in Abbildung 27 dargestellt, wobei zusätzlich jede Halterung schematisch mit einer Probe vom Typ 1 bestückt ist.

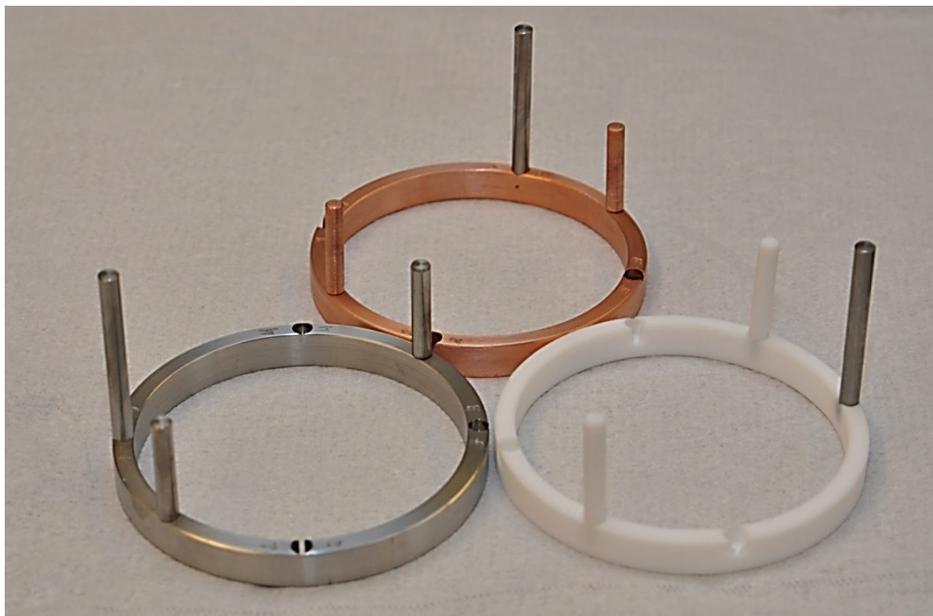


Abbildung 27: Darstellung der unterschiedlichen Halterungen mit jeweils einer eingesetzten länglichen Molybdänzylinderprobe

Die Auslagerungsgefäße wurden vor den Versuchen immer mit MilliQ-Wasser und anschließend mit Aceton gereinigt. Nach Inhibitorversuchen wurden die Gefäße zusätzlich mit verdünnter HCl-Säure gereinigt, um sicherzustellen, dass keine Inhibitorrückstände im Gefäß verbleiben.

Die Auslagerungsgefäße fassten einen Liter Elektrolyt. Nach Einstellung der Temperatur mittels Thermostat, wurden die Probenhalter eingesetzt, die Gefäße verschlossen und Kühler aufgesetzt. Es folgte eine Entnahme einer geringen Menge Elektrolyt mittels Pipette zur Bestimmung des pH-Werts, anhand eines Indikatorpapiers. Zusätzlich wurde eine Sauerstoffgehaltsmessung der Medien mit einem „WTW Multi 3410<sup>TM</sup>“ durchgeführt.

Wie bereits erwähnt, wurden in jedem Auslagerungsgefäß vier Proben getestet, wobei nach 5, 15, 50 und 150 Stunden jeweils eine Probe entnommen wurde. Bei Entnahme wurden wiederum Elektrolytproben mit Hilfe einer Pipette genommen, eine pH-Wertmessung und Sauerstoffmessung durchgeführt. Bei der Versuchsreihe mit Probentyp 1 wurde eine Elektrolytmenge von 50 ml entnommen, wodurch ein Elektrolyt/Oberflächenverhältnis im Gefäß von  $>30 \text{ ml/cm}^2$  erreicht wurde. Um realitätsnahe Einsatzbedingungen nachzustellen wurde bei einer zweiten Versuchsreihe mit Probentyp 2 das Elektrolyt/Oberflächenverhältnis konstant bei  $10 \text{ ml/cm}^2$  gehalten. Hierfür wurde bei jeder Probenentnahme 250 ml Elektrolyt entnommen.

Die ausgelagerten Molybdänproben wurden nach Entnahme im Ultraschallbad in Ethanol für 15 min gereinigt, um lose Korrosionsprodukte zu entfernen, und danach im heißen Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  fünf Minuten getrocknet. Durch anschließendes Wiegen der Proben mittels Präzisionswaage und bestimmen des Massenverlustes konnte auf die Korrosionsrate rückgerechnet werden.

An den entnommenen Elektrolytproben wurden, zusätzlich zur pH-Wert- und Sauerstoffgehaltsmessung, je nach Gehalt und verwendeter Halterung, die in Lösung gegangene Menge von Molybdän, Kupfer, Eisen und Nickel über Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) „Agilent 7500 CX<sup>TM</sup>“ bzw. mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) „GBC Avanta AAS<sup>TM</sup>“ bestimmt.

Nach Entnahme der 150-Stundenprobe und Durchführung der Entnahmeschritte wurden die Auslagerungsgefäße wie zuvor erläutert, gereinigt.

### 3.3.2 Stromdichte-Potential-Kurven

Stromdichte-Potential Kurven wurden in LLW und MilliQ-Wasser mit Boratpuffer aufgezeichnet. Der Boratpuffer diente dazu, die Leitfähigkeit der Testmedien zu erhöhen, da eine Aufnahme der Kurven sonst nicht möglich gewesen wäre.

Für die Messungen wurden 30,92 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 2,01 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in einem Messkolben mit einem Liter des jeweiligen Wassers aufgelöst. Die Lösung besitzt somit keine aggressiven Anionen, welche zu einer Verfälschung der erhaltenen Ergebnisse führen würden.

Die Molybdänproben (Typ 1) wurden zunächst im Ultraschallbad mit Ethanol für 15 min gereinigt und anschließend mit einem Reinigungstuch von etwaigen Verunreinigungen befreit. Währenddessen wurde die Testzelle mit der Elektrolytlösung gefüllt und mittels Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Als Gegenelektrode diente eine Platinelektrode, welche vor jeder Messung in HCl-Säure gereinigt und die Oberfläche durch Glühen reaktiviert wurde. Nach Temperatureinstellung wurde eine Kalomel Referenzelektrode über einen mit Agar-Agar-Gel gefüllten Stromschlüssel mit dem Elektrolyten verbunden. Probe und Gegenelektrode wurden in die Testzelle eingebracht und der Versuch gestartet.

Vor jedem zyklischen Polarisationsversuch wurde für eine Stunde das Ruhepotential gemessen. Die Stromdichte-Potential-Kurve wurde mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 200 mV/h aufgenommen und die Scanrichtung bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  umgekehrt. Nach dem Scan wurden die Proben wiederum im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und anschließend für fünf Minuten im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die Analyse der Daten erfolgte computerunterstützt durch das Auswerteprogramm des Gamry-Potentiostaten, wobei die Korrosionsströme mit Hilfe der Tafelgeradenextrapolation ermittelt worden sind.

Die Vorgehensweise der Tafelgeradenextrapolation ist in Abbildung 28 dargestellt. Der Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden, der anodischen und kathodischen Teilstromkurven, in der halblogarithmischen Auftragung der Stromdichte-Potential Kurve ergibt den wirkenden Korrosionsstrom und das sich einstellende Ruhepotential [30].

Mit Hilfe des Korrosionsstroms, konnte die Korrosionsrate nach Formel 12 [31] bestimmt werden. Hierin wird die Korrosionsrate CR [mm/yr] durch die Konstante  $3,27 \cdot 10^{-3}$  [mm g/( $\mu\text{A cm yr}$ )], der sich einstellenden Korrosionsstromdichte  $i_{\text{corr}}$  [ $\mu\text{A/cm}^2$ ], dem Äquivalentgewicht EW [-] und der Dichte  $\rho$  [ $\text{g/cm}^3$ ] der Probe ermittelt [31]. Das EW kann laut Formel 13 [32] bestimmt werden. Wobei W [-] der relativen Atommasse des Molybdäns entspricht und n [-] die Oxidationszahl beschreibt [32]. Wie bereits im einleitenden Theorieteil erwähnt, ist die vorwiegende Oxidationszahl des Mo sechs. Es zusätzlich besitzt eine relative Atommasse W von 95.94 [10].

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \times \frac{i_{\text{corr}} \times EW}{\rho} \quad (12)$$

$$EW = \frac{W}{n} \quad (13)$$

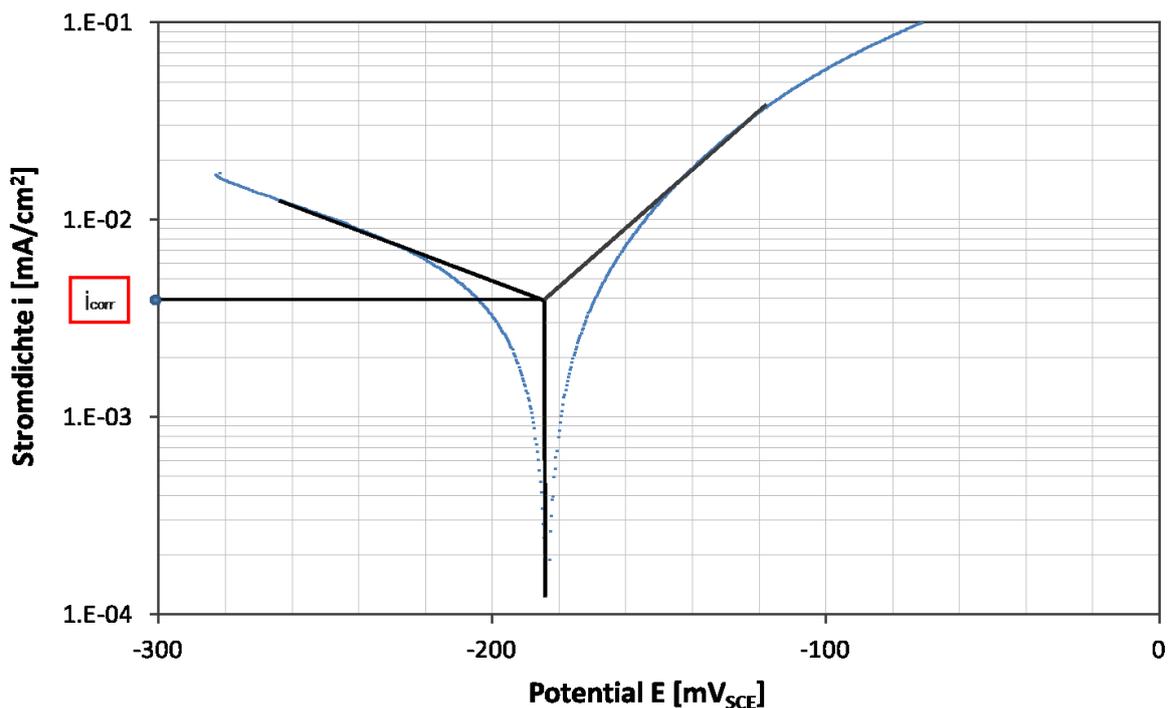


Abbildung 28: Bestimmung des Korrosionsstroms mit Hilfe der Tafelgeraden

### 3.3.3 Evans-Diagramme

Das Erstellen von Evans-Diagrammen erfolgte ausschließlich in LLW, da in diesem Medium die aggressivsten Bedingungen vorliegen und eine galvanische Elementbildung in MilliQ-Wasser auf Grund der zu geringen Leitfähigkeit nicht möglich ist.

Die Molybdänproben (Typ 1 und 2) und die Vergleichsproben (rein Kupfer oder Edelstahl) wurden zunächst im Ultraschallbad mit Ethanol für 15 min gereinigt und anschließend mit einem Reinigungstuch von etwaigen Verunreinigungen befreit. Währenddessen wurde die Testzelle mit der Elektrolytlösung gefüllt und mittels Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Temperatureinstellung wurden zwei Kalomel Referenzelektrode über zwei mit Agar-Agar-Gel gefüllte Stromschlüssel mit dem Elektrolyten verbunden. Molybdän- und Vergleichsprobe wurden in die Testzelle eingebracht, woraufhin für eine Stunde das Ruhepotential der beiden Proben gemessen wurde. Daraufhin wurden die Molybdänprobe und die Vergleichsprobe über verschiedene ohmsche Widerstände verbunden, wodurch der tatsächlich fließende Korrosionsstrom an der Strommesseinheit und die Korrosionsspannung mittels Analogschreibereinheit ermittelt werden konnte.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Auslagerungsversuche ohne Inhibitoren

#### Materialkombination Molybdän-Polytetrafluorethylen (PTFE)

Zu Beginn wurden die Versuche, wie in 3.3.1 beschrieben, in LLW und MilliQ-Wasser durchgeführt, um die unterschiedlichen Elektrolyte bei einem Elektrolyt/Oberflächenverhältnis von 30 ml/cm<sup>2</sup> zu untersuchen.

Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen den Massenverlust an Proben typ 1 in Kombination mit der neutralen PTFE-Halterung bei unterschiedlichen Temperaturen in beiden Wässern. Anhand dieser Ergebnisse ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur stärkerer Angriff auf die Mo-Proben zu verzeichnen ist. Zusätzlich ist das LLW aggressiver als das MilliQ-Wasser. Diese Tendenzen konnten bei fast allen durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen werden. Ausnahmen davon waren in LLW (80°C), bei allen Materialkombinationen (z.B. Abbildung 30) feststellbar.

Auf zahlreichen Proben kam es zur Ausbildung unterschiedlicher Oberflächenschichten. Diese Schichten wurden im Stereo- „ZEISS SteREO Discovery.V20™“ und Rasterelektronenmikroskop (REM) „ZEISS EVO MA25™“ untersucht. Zusätzlich war ein Absinken des pH-Wertes des Elektrolyten bei 20°C und 40°C von pH7 zu Beginn der Auslagerung auf pH5 nach der Auslagerung festzustellen. Bei 80°C in LLW ist dieser Abfall nicht aufgetreten.

Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen die Probenoberfläche nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in der PTFE-Halterung. Zu erkennen ist eine poröse Schicht, wobei Bereich 1 der reinen Mo-Oberfläche entspricht und Bereich 2 die Schicht darstellt. Zusätzlich wurden energiedispersive Röntgenanalysen (EDX-Analysen) in diesen Oberflächenbereichen durchgeführt, um die unterschiedlichen Zusammensetzungen zu ermitteln. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind die Analysen für Bereich 1 und 2 zu erkennen. Hierbei wird deutlich, dass es sich bei der Schicht um ein Molybdänoxid oder -hydroxid handelt.

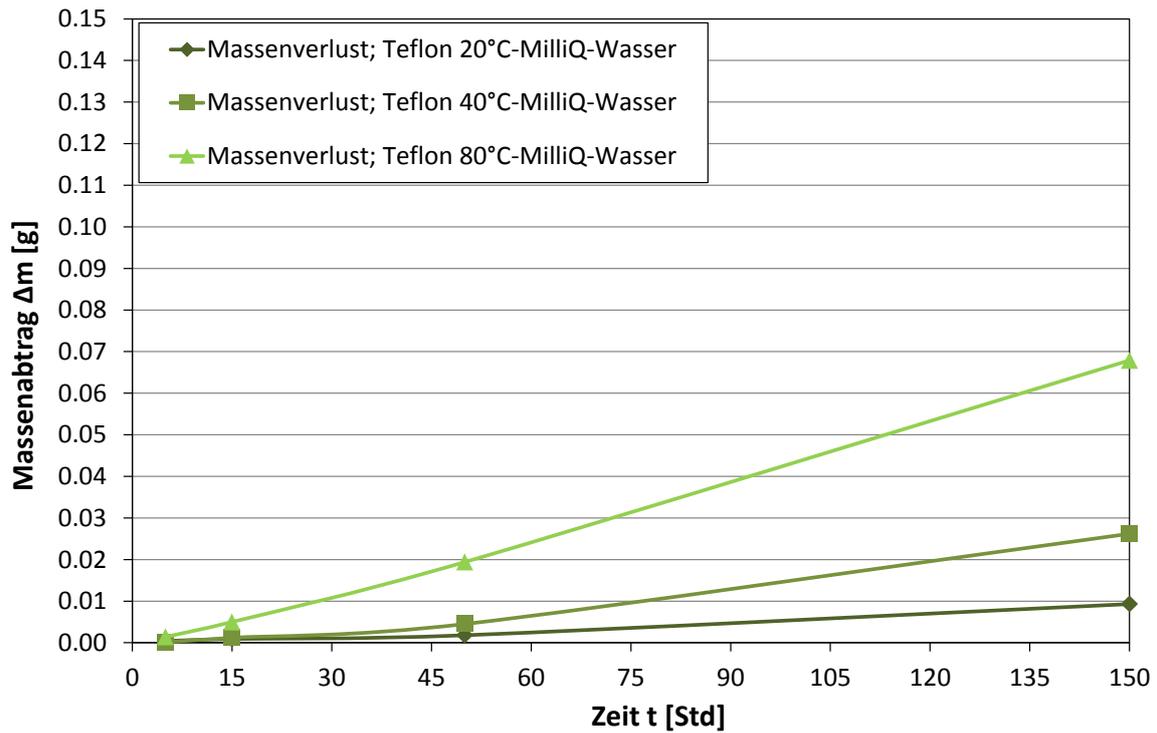


Abbildung 29: Massenverlust von Mo in Kontakt mit PTFE in MilliQ-Wasser als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

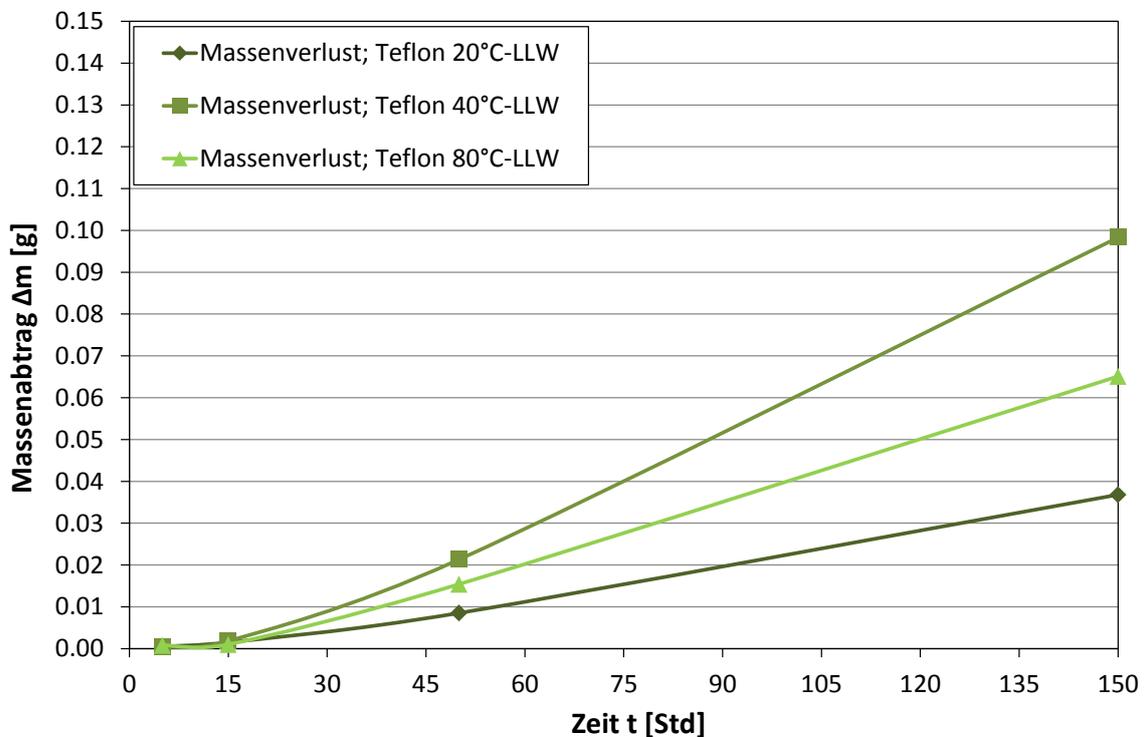


Abbildung 30: Massenverlust von Mo in Kontakt mit PTFE in LLW als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

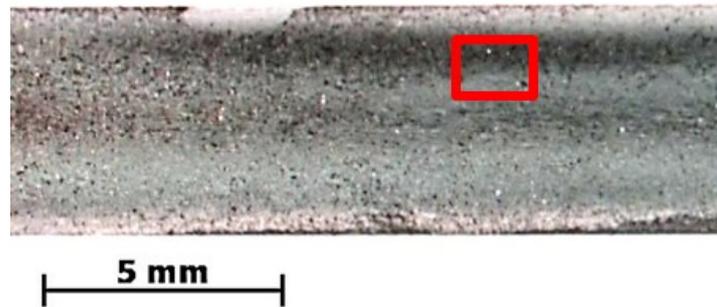


Abbildung 31: Stereomikroskopische Aufnahme von Mo nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit PTFE

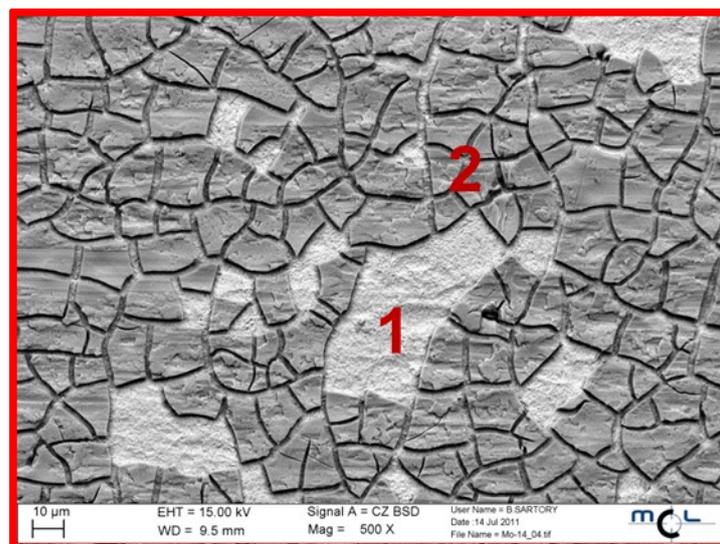


Abbildung 32: REM-Aufnahme aus Abbildung 31 nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit PTFE

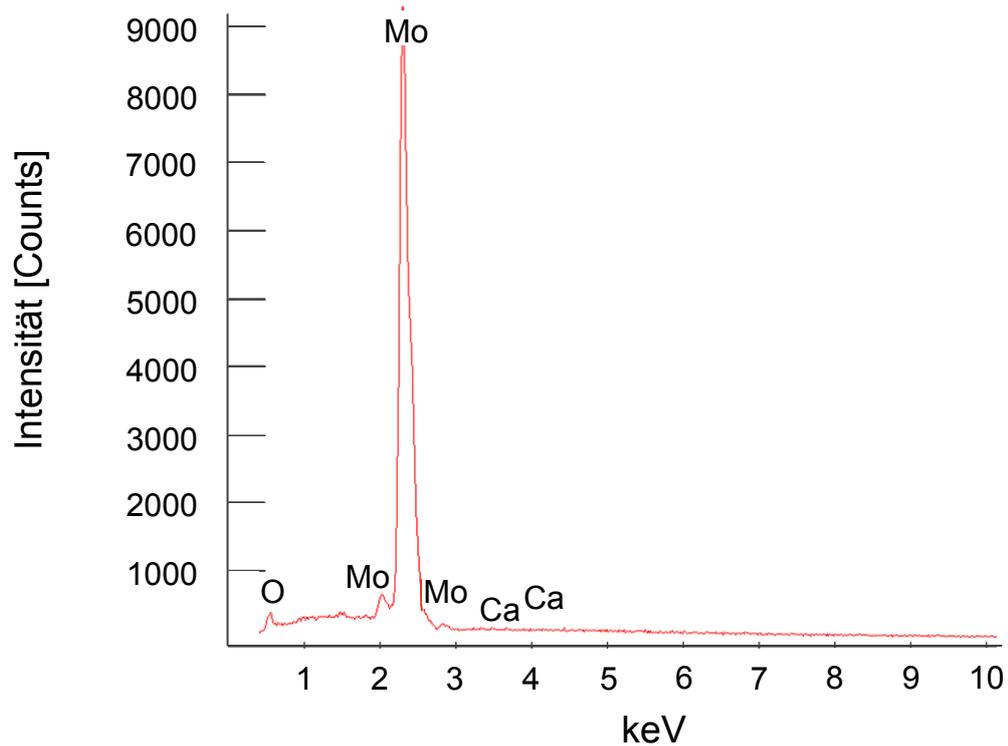


Abbildung 33: EDX-Analyse von Mo aus Abbildung 31 (Bereich 1) nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit PTFE

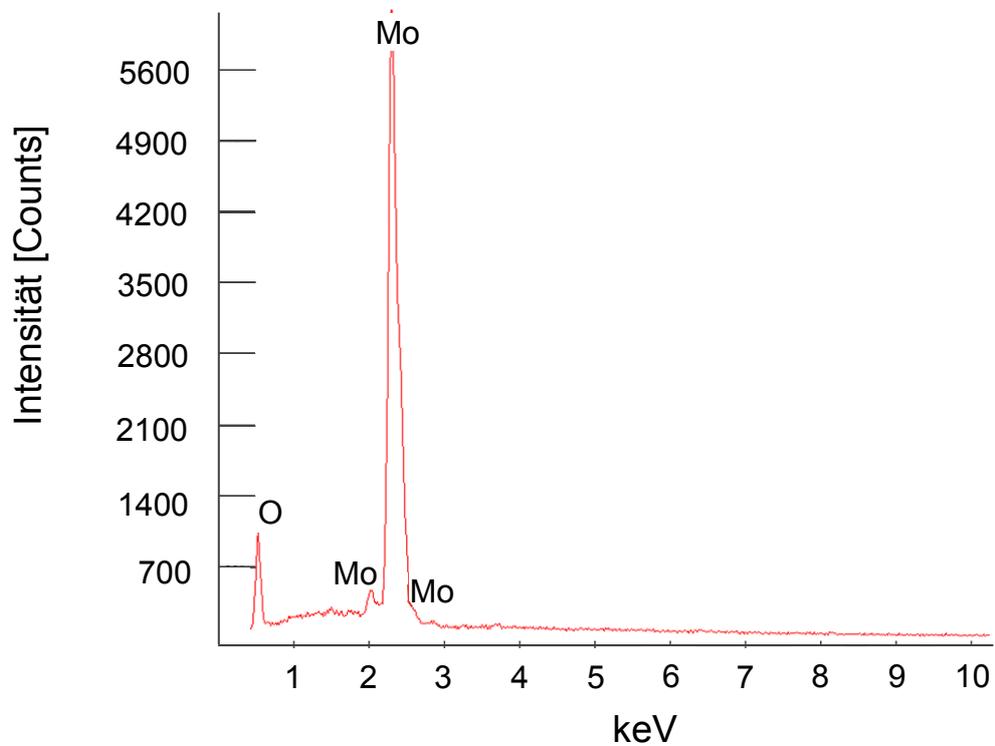


Abbildung 34: EDX-Analyse von Mo aus Abbildung 31 (Bereich 2) nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit PTFE

Bei 80°C in LLW kam es zur Ausbildung einer weißen kristallinen Oberflächenschicht (Abbildung 35). Die REM-Analyse der Oberfläche (Abbildung 36) zeigt deren Kristallstruktur. Die EDX-Analyse in Abbildung 37 ergab, dass es sich um eine Ca-C-O-Mo-Verbindung handelt. Dieser Sachverhalt bei 80°C in LLW konnte auch bei den anderen Materialkombinationen festgestellt werden.



Abbildung 35: Stereomikroskopische Aufnahme von Mo nach 150 Std. Auslagerung in LLW bei 80°C in Kontakt mit PTFE

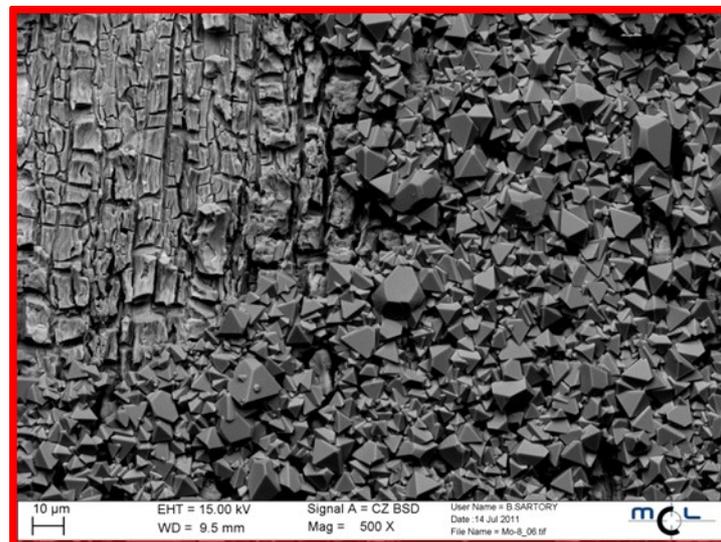


Abbildung 36: REM-Aufnahme aus Abbildung 35 nach 150 Std. Auslagerung in LLW bei 80°C in Kontakt mit PTFE

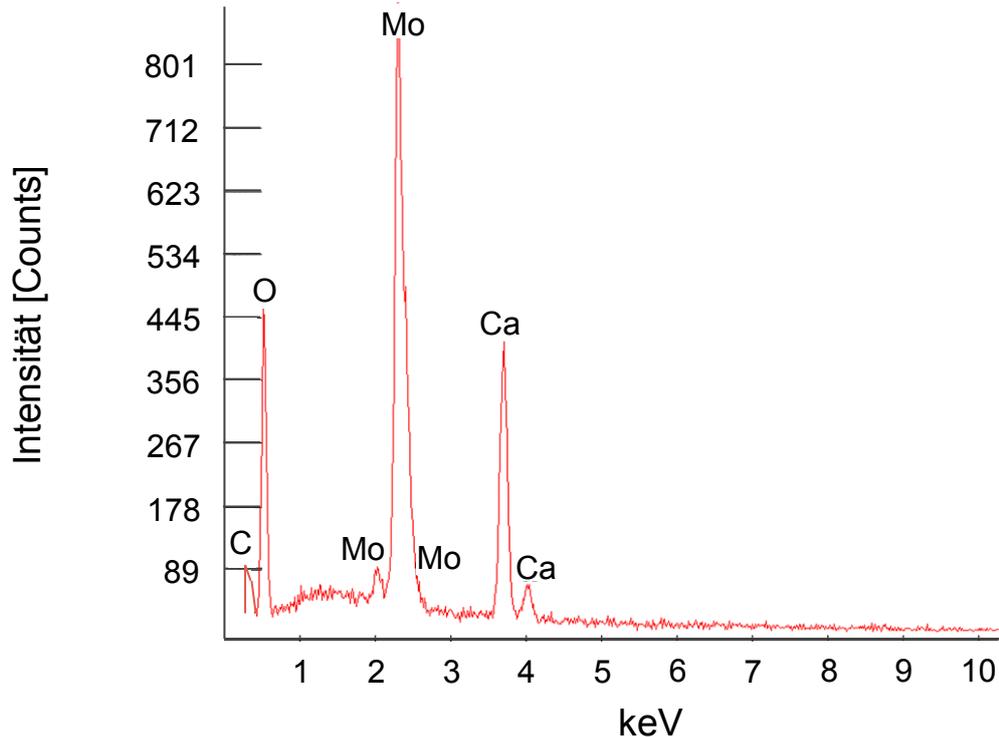


Abbildung 37: EDX-Analyse der weißen Oberflächenschicht auf Mo aus Abbildung 35 nach 150 Std. Auslagerung in LLW bei 80°C in Kontakt mit PTFE

### Materialkombination Molybdän-Kupfer

Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit Kupferhalterungen sind in Abbildung 38 und Abbildung 39 dargestellt. Die Materialkombination Mo-Cu führt bei 40°C in beiden Medien zum stärksten Angriff. Wiederum konnte ein Abfall des pH-Wertes (7 auf 5) bei 20°C und 40°C festgestellt werden. Im MilliQ-Wasser bei 80°C löste sich Cu von der Halterung und lagerte sich anschließend an der Mo-Probenoberfläche ab. Diese Cu-Ablagerungen verminderten den Korrosionsangriff. Abbildung 40 zeigt eine fast vollständig mit Kupfer überzogene Mo-Probe. Die REM-Aufnahme (Abbildung 41) und die EDX-Analyse (Abbildung 42) beweisen die Kupferabscheidung. Zur Abklärung der Zusammensetzung dieser Schicht wurden zusätzlich XRD-Analysen („Seifert PTS 3000<sup>TM</sup>“) durchgeführt. Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen die XRD-Aufnahme, wobei zu erkennen ist, dass die entstandene Schicht aus Kupfer-Molybdänoxiden bzw. -hydroxiden aufgebaut ist. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer Datenbank für Diffraktionsuntersuchungen [33,34]. In LLW bei 80°C konnte wiederum eine weiße Oberflächenschicht festgestellt werden. Bei 80°C in LLW und MilliQ konnte kein pH-Wertabfall festgestellt werden.

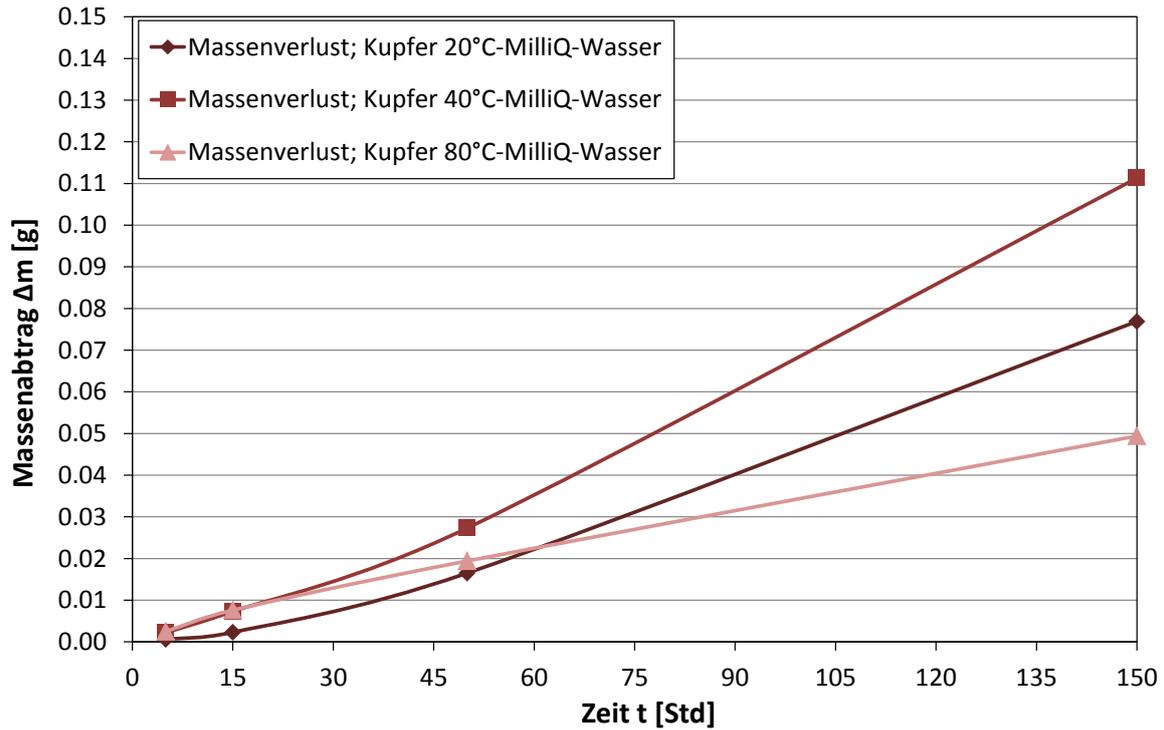


Abbildung 38: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Cu in MilliQ-Wasser als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

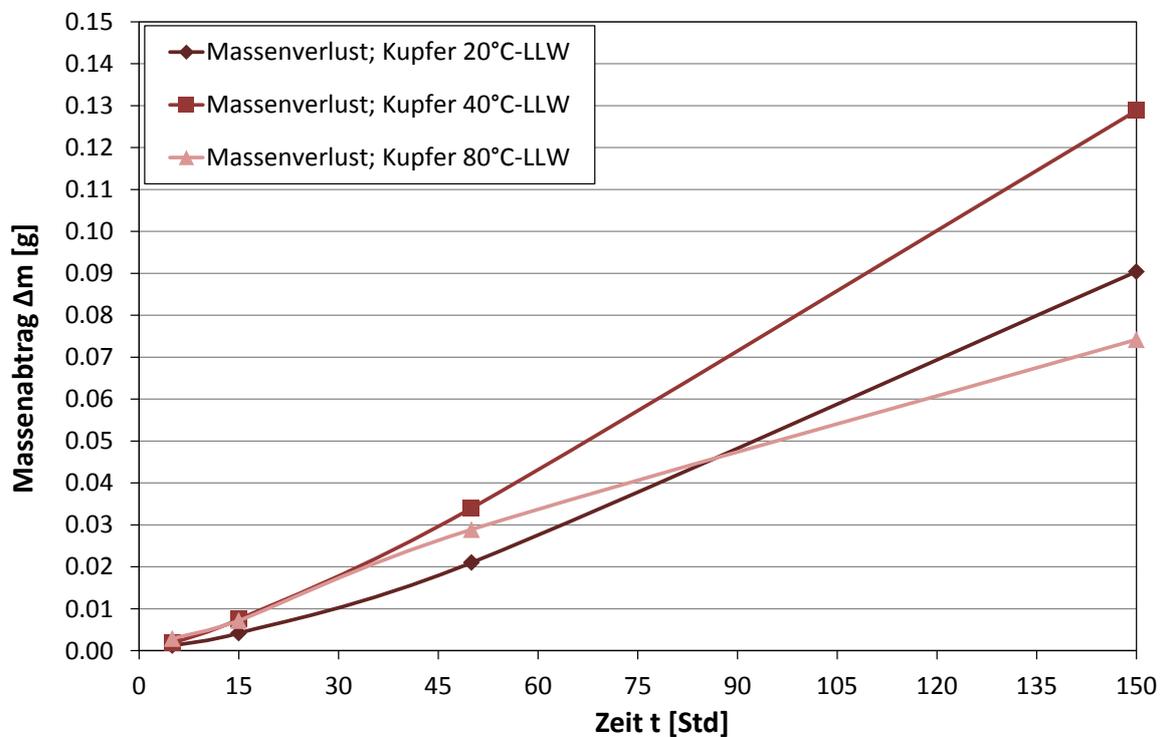


Abbildung 39: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Cu in LLW als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

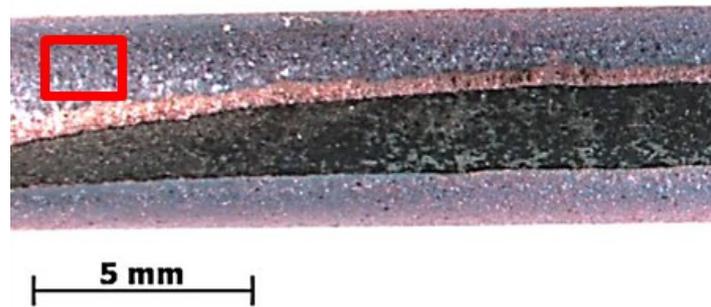


Abbildung 40: Stereomikroskopische Aufnahme von Mo nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit Cu

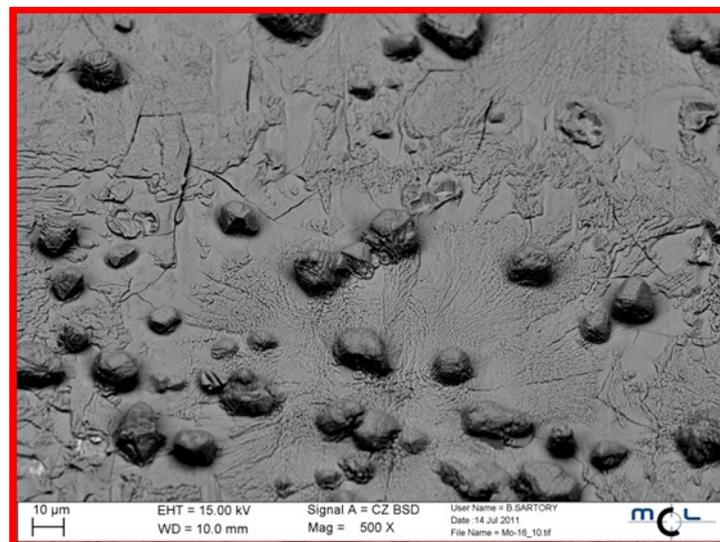


Abbildung 41: REM-Aufnahme des Cu-reichen Niederschlags auf Mo aus Abbildung 40 nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit Cu

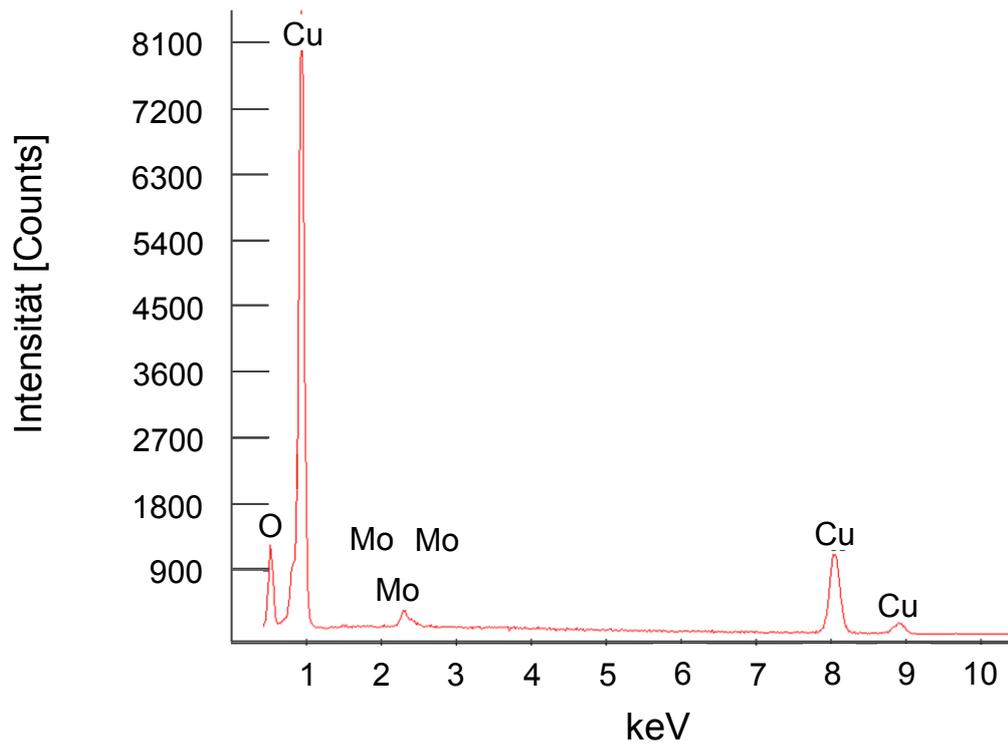


Abbildung 42: EDX-Analyse des Cu-reichen Niederschlags auf Mo aus Abbildung 40 nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit Cu

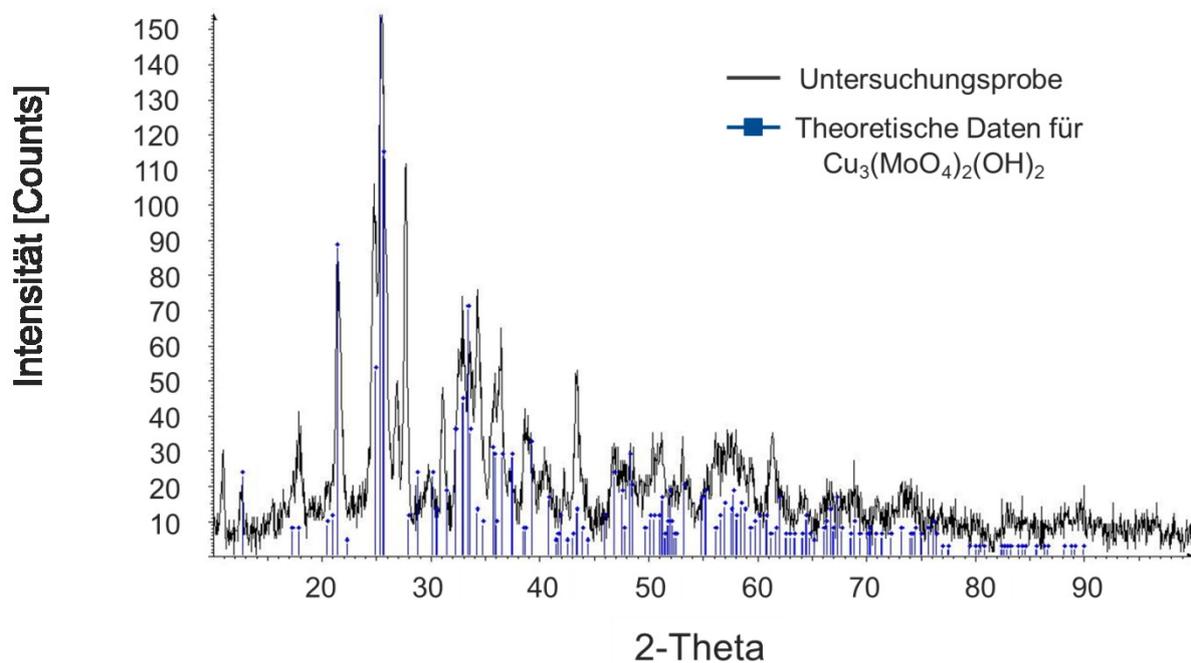


Abbildung 43: XRD-Analyse des Cu-reichen Niederschlags auf Mo aus Abbildung 40 nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit Cu [33]

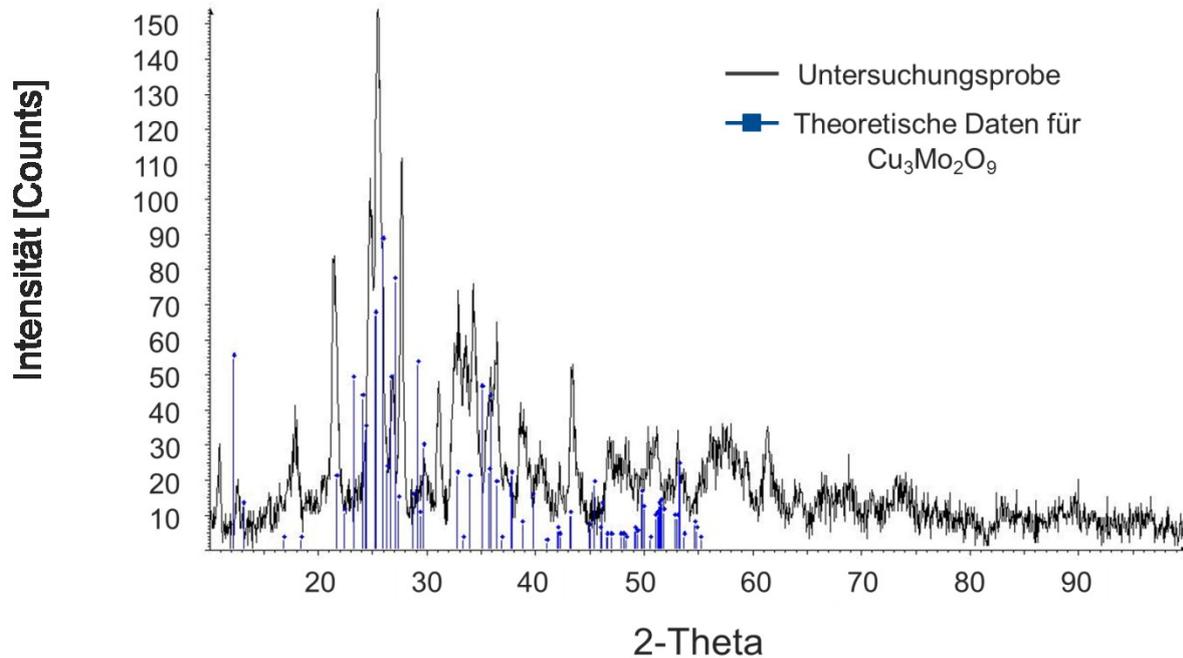


Abbildung 44: XRD-Analyse des Cu-reichen Niederschlags auf Mo aus Abbildung 40 nach 150 Std. Auslagerung in MilliQ-Wasser bei 80°C in Kontakt mit Cu [34]

### Materialkombination Molybdän-Edelstahl

Das Verhalten von Mo in Kontakt mit Edelstahl in den zwei unterschiedlichen Medien zeigen die Abbildung 45 und Abbildung 46. Mo wird bis 40°C fast nicht angegriffen und zeigt bei 80°C jeweils einen ausgeprägten Angriff. Es war bei 20°C und 40°C kein Abfall des pH-Wertes in beiden Medien festzustellen. Bei 80°C in LLW konnte dieser pH-Abfall auch nicht gemessen werden. Zusätzlich kam es bei 80°C in LLW zur Ausbildung einer weißen Oberflächenschicht. Bei 80°C in MilliQ-Wasser trat ein Abfall von pH7 auf pH5 auf.

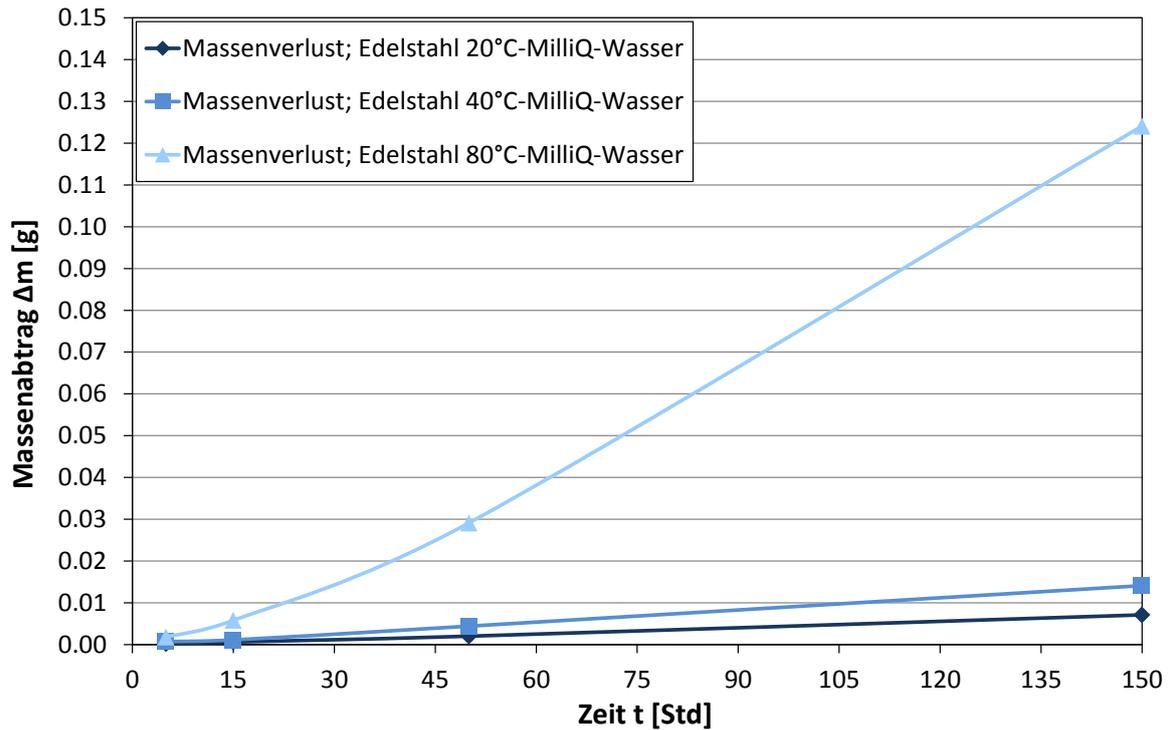


Abbildung 45: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Edelstahl in MilliQ-Wasser als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

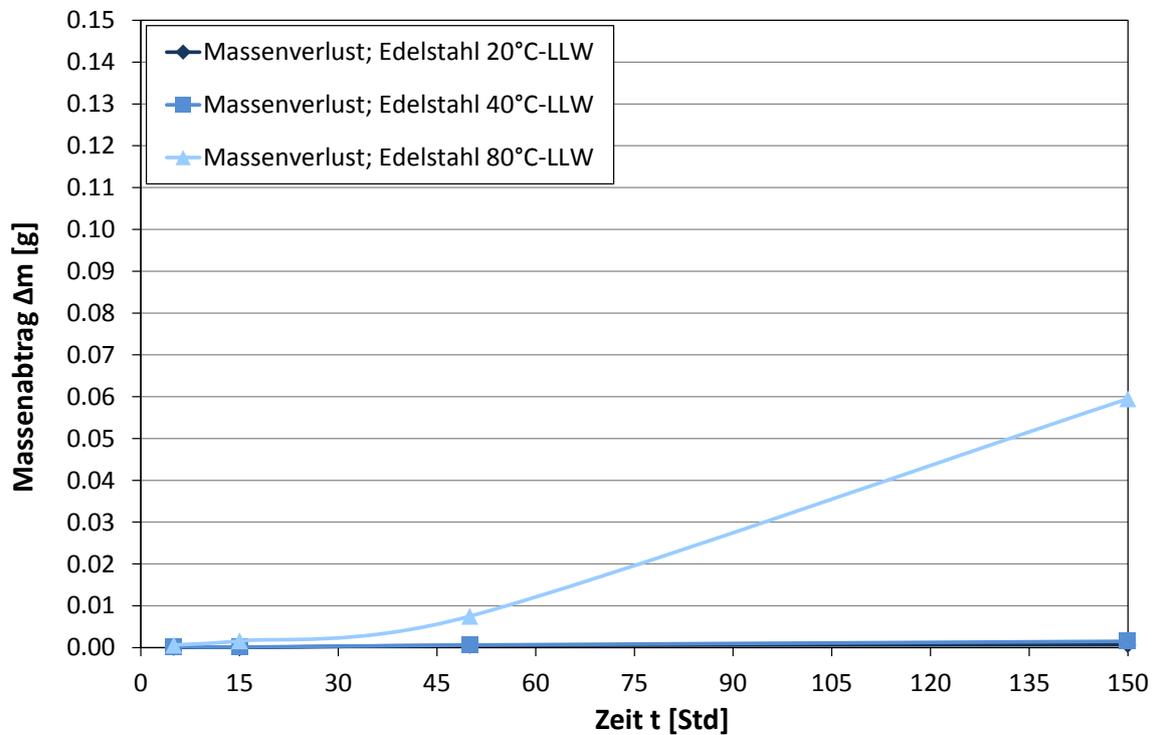


Abbildung 46: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Edelstahl in LLW als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen (20°C, 40°C, 80°C)

## Verändertes Elektrolyt/Oberflächenverhältnis

Weiterführend wurden Auslagerungsversuche mit Probentyp 2 und einem Elektrolyt/Oberflächenverhältnis von  $10 \text{ ml/cm}^2$  in LLW durchgeführt. Es wurde die Auswirkung eines veränderten Elektrolyt-Oberflächenverhältnisses getestet. In Abbildung 47 und Abbildung 48 sind die unterschiedlichen Verhältnisse bei  $20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  dargestellt. Versuche bei  $80^\circ\text{C}$  wurden auf Grund der Schichtbildung als nicht relevant erachtet. Es ist ersichtlich, dass die Tendenzen des Massenabtrags bei beiden Elektrolytverhältnissen gleichbleibend waren. Bei  $10 \text{ ml/cm}^2$  Auslagerungsversuchen wurden größere Massenverluste verzeichnet und zusätzlich kam es bei  $40^\circ\text{C}$  durch die Materialkombination mit Edelstahl zu einem Massenabtrag des Molybdäns. Eindeutig ersichtlich ist, dass die Materialkombination Molybdän-Kupfer auch bei verändertem Elektrolyt/Oberflächenverhältnis den stärksten Angriff auf das Mo bewirkt.

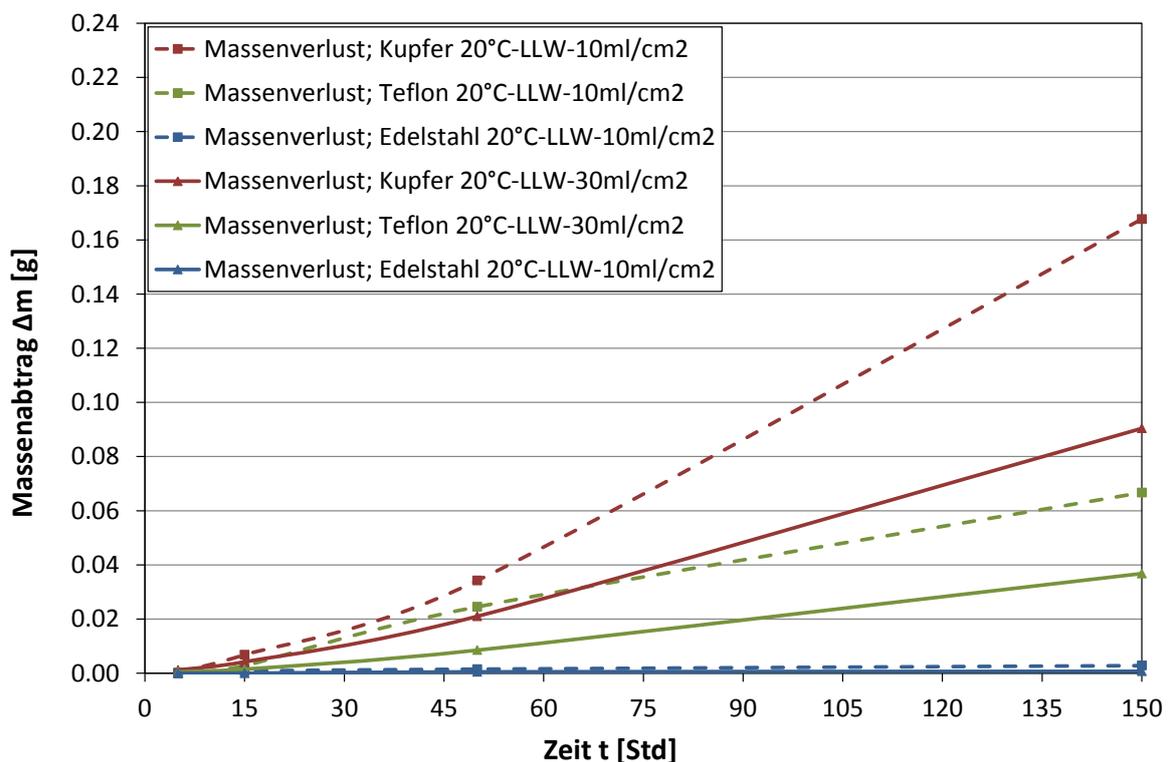


Abbildung 47: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Cu, Edelstahl, PTFE in LLW als Funktion der Versuchsdauer bei  $20^\circ\text{C}$  und unterschiedlichen Elektrolyt/Oberflächenverhältnissen

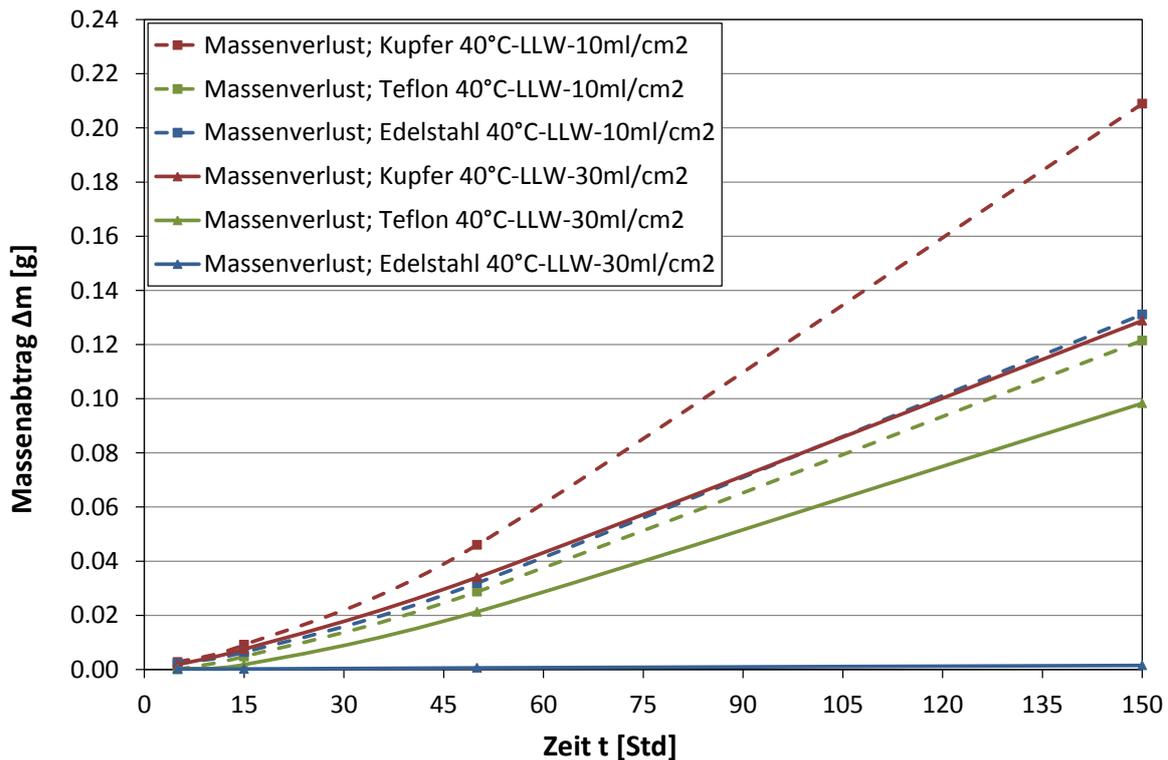


Abbildung 48: Massenverlust von Mo in Kontakt mit Cu, Edelstahl, PTFE in LLW als Funktion der Versuchsdauer bei 40°C und unterschiedlichen Elektrolyt/Oberflächenverhältnissen

## 4.2 Elektrochemische Untersuchungen ohne Inhibitoren

### 4.2.1 Stromdichte-Potential-Kurven

Die elektrochemischen Eigenschaften von Molybdän wurden über zyklische Polarisation bestimmt. Diese wurden statistisch abgesichert durch Wiederholung der Versuche bei identen Bedingungen (Temperatur, Medium).

In Abbildung 49 sind exemplarisch drei Stromdichte-Potential-Kurven bei 40°C in MilliQ-Wasser aufgetragen. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird in den folgenden Darstellungen nur jeweils eine Kurve pro Parameter aufgetragen.

Die erhaltenen Kurvenverläufe für LLW und MilliQ-Wasser bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt. Anhand dieser Abbildungen kann man erkennen, dass es zu keiner Ausbildung einer Hysterese kommt. Beim Ausbleiben einer Hysterese kann man auf einen gleichförmigen Angriff oder auf Elektrolytzersetzung schließen. Mit steigender Temperatur sind die Ruhepotentiale unedler und die Korrosionsströme höher.

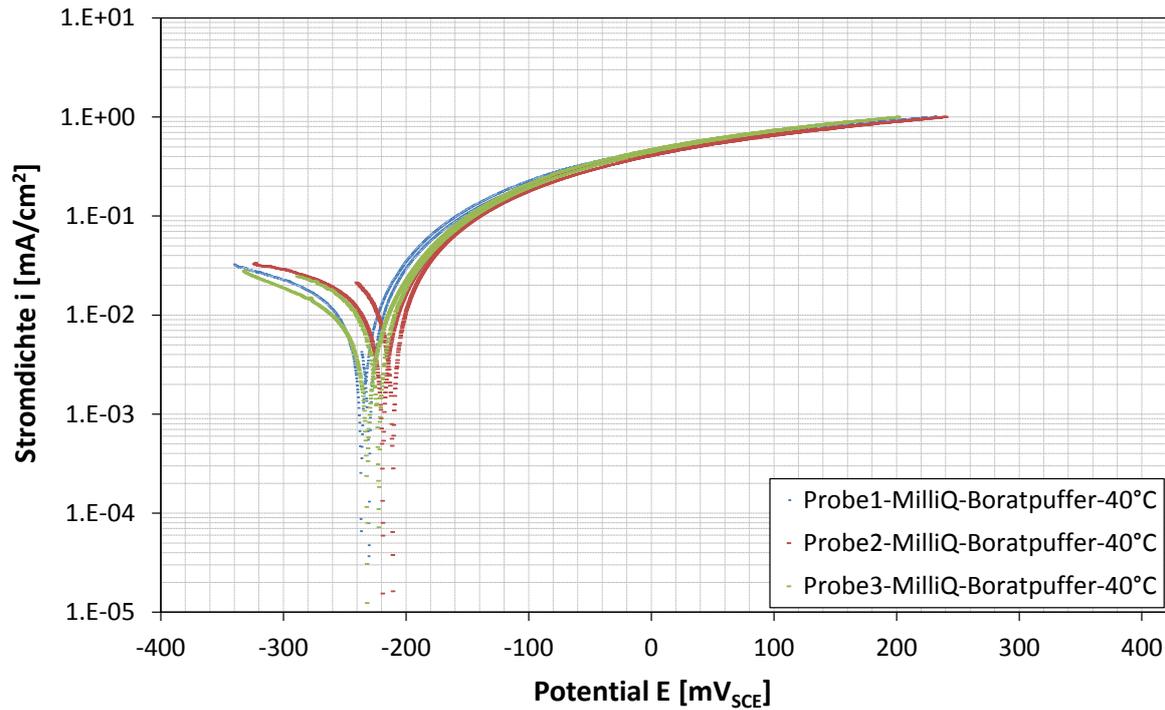


Abbildung 49: Vergleich dreier Stromdichte-Potential-Kurven bei 40°C in MilliQ-Wasser mit Boratpuffer, Kalomel Referenzelektrode, Platin Gegenelektrode, 200mV/Std. Scanrate

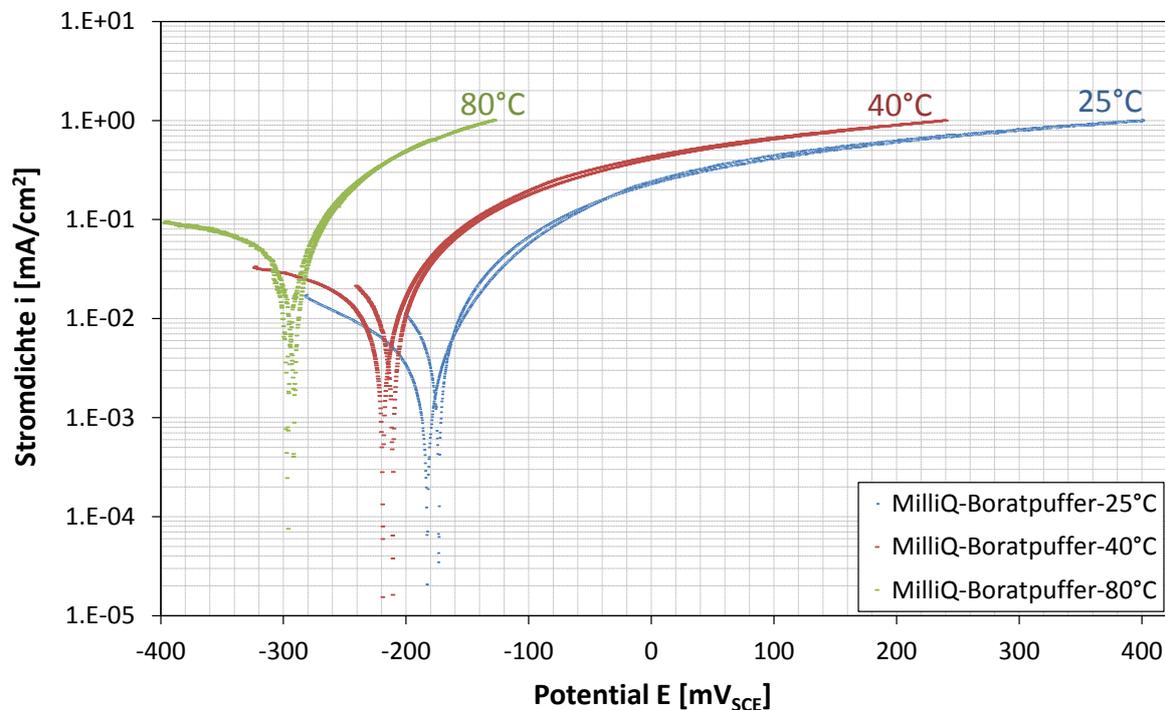


Abbildung 50: Stromdichte-Potential-Kurven von Molybdän bei 25°C, 40°C, 80°C in MilliQ-Wasser mit Boratpuffer, Kalomel Referenzelektrode, Platin Gegenelektrode, 200mV/Std. Scanrate

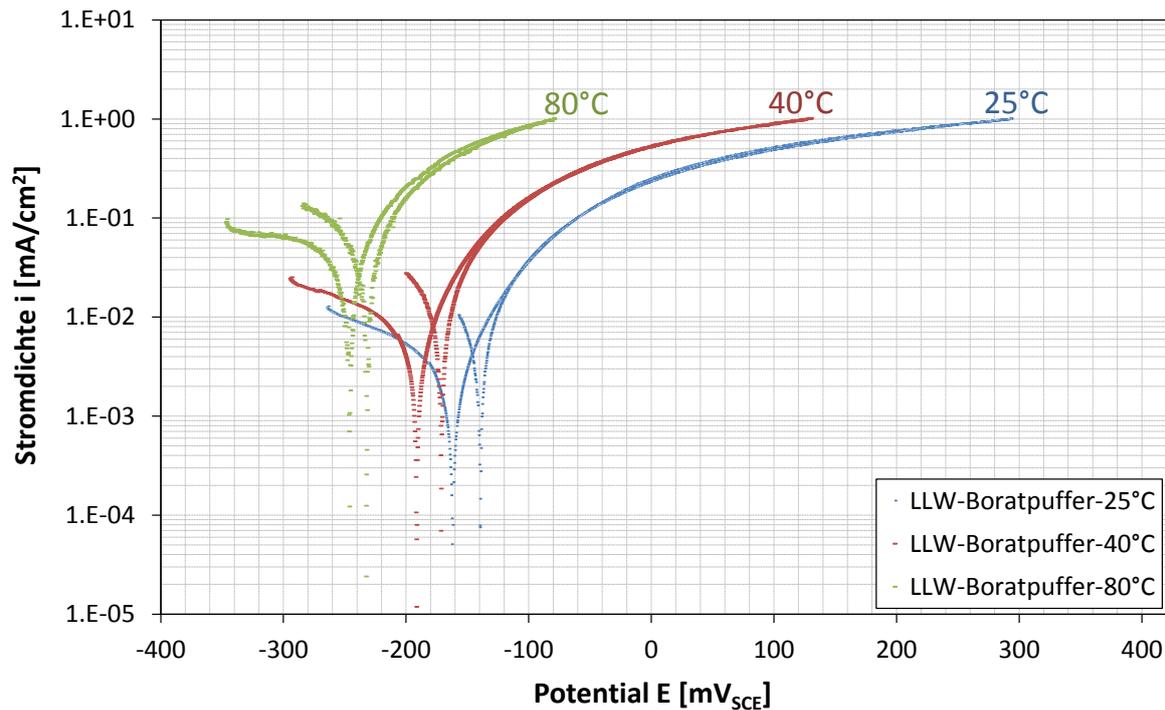


Abbildung 51: Stromdichte-Potential-Kurven bei 25°C, 40°C, 80°C in LLW mit Boratpuffer, Kalomel Referenzelektrode, Platin Gegenelektrode, 200mV/Std. Scanrate

Die Korrosionsraten nach Tafel-Extrapolation sind in Tabelle 4 aufgelistet. Hier ist wiederum zu erkennen, dass höhere Temperaturen einen stärkeren Angriff zu Folge haben, wobei die Korrosionsraten bei gleichen Temperaturen in Wasser und MilliQ-Wasser fast ident sind. Eine weiße Oberflächenschichtbildung an Molybdän bei 80°C in LLW ist auf Grund der kurzen Versuchsdauer (1 Std.) nicht aufgetreten.

Tabelle 4: Korrosionsraten bei 25°C, 40°C, 80°C in LLW und MilliQ-Wasser mit Boratpuffer, Kalomel Referenzelektrode, Platin Gegenelektrode, 200mV/Std. Scanrate

Medium	Temperatur [°C]	Korrosionsrate [mm/yr]
LLW	25	0,019 ± 0,004
	40	0,042 ± 0,010
	80	0,224 ± 0,028
MilliQ	25	0,022 ± 0,004
	40	0,050 ± 0,005
	80	0,260 ± 0,023

## 4.2.2 Evans-Diagramme

Als weitere elektrochemische Untersuchung wurden Evans-Diagramme an nicht ausgelagerten (0 Stunden) und an 150 Stunden ausgelagerten Proben aufgenommen. Hiermit sollte die galvanische Elementbildung zwischen Molybdän und Kupfer bzw. Edelstahl und die Auswirkung der gebildeten Molybdänoberflächenschichten geklärt werden.

### Materialkombination Molybdän-Kupfer

Abbildung 52 zeigt das Verhalten nicht ausgelagerter Mo-Proben in Kontakt mit Kupfer bei 20°C, 40°C, 80°C in LLW. Diese Abbildung verdeutlicht, dass zunehmende Elektrolyttemperaturen höhere Korrosionsströme hervorrufen und die sich einstellenden Ruhepotentiale des Molybdäns zu unedleren Potentialen verschoben werden. Wiederum war keine die weiße Oberflächenschichtbildung an Molybdänproben bei 80°C in LLW vorhanden.

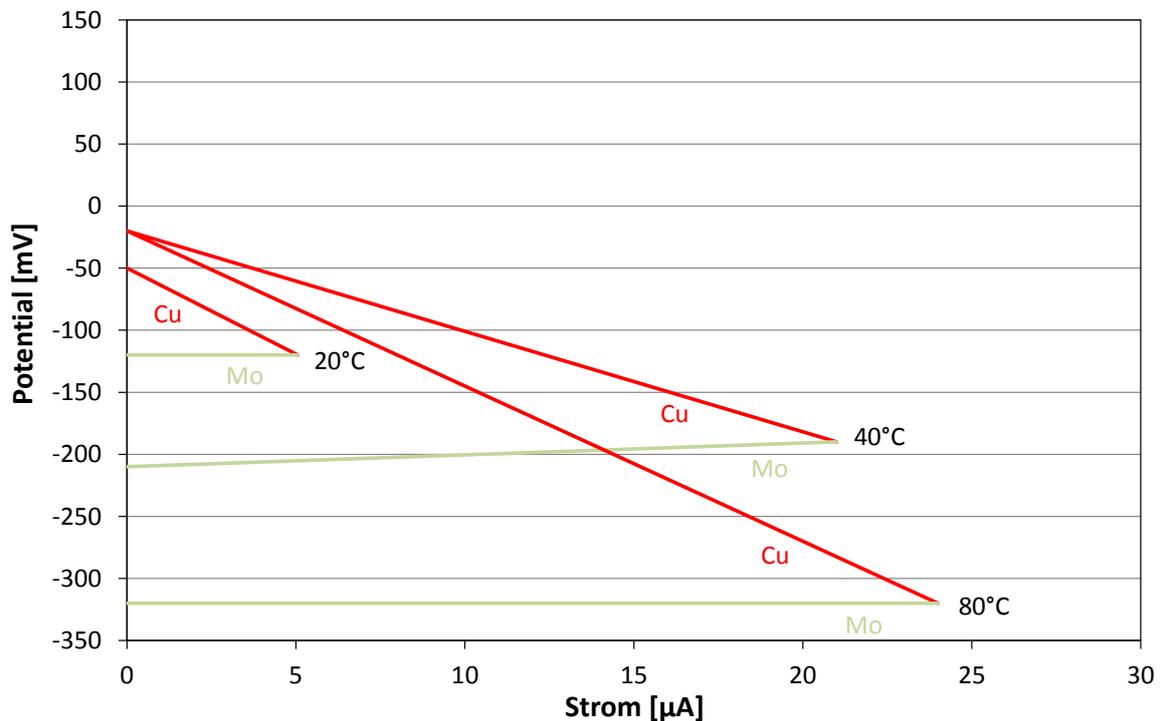


Abbildung 52: Evans-Diagramm für die Materialkombination Mo-Cu bei 20°C, 40°C, 80°C in LLW für nicht ausgelagerte Mo-Proben (0 Std.)

Abbildung 53 stellt das unterschiedliche Verhalten nicht ausgelagerter (0 Std.) und ausgelagerter (150 Std.) Mo-Proben bei 40°C in LLW dar. Man kann deutlich erkennen, dass die gebildeten Oberflächenschichten nach der Auslagerung zu geringeren Korrosionsströmen führen und somit die Korrosionsrate herabsetzen.

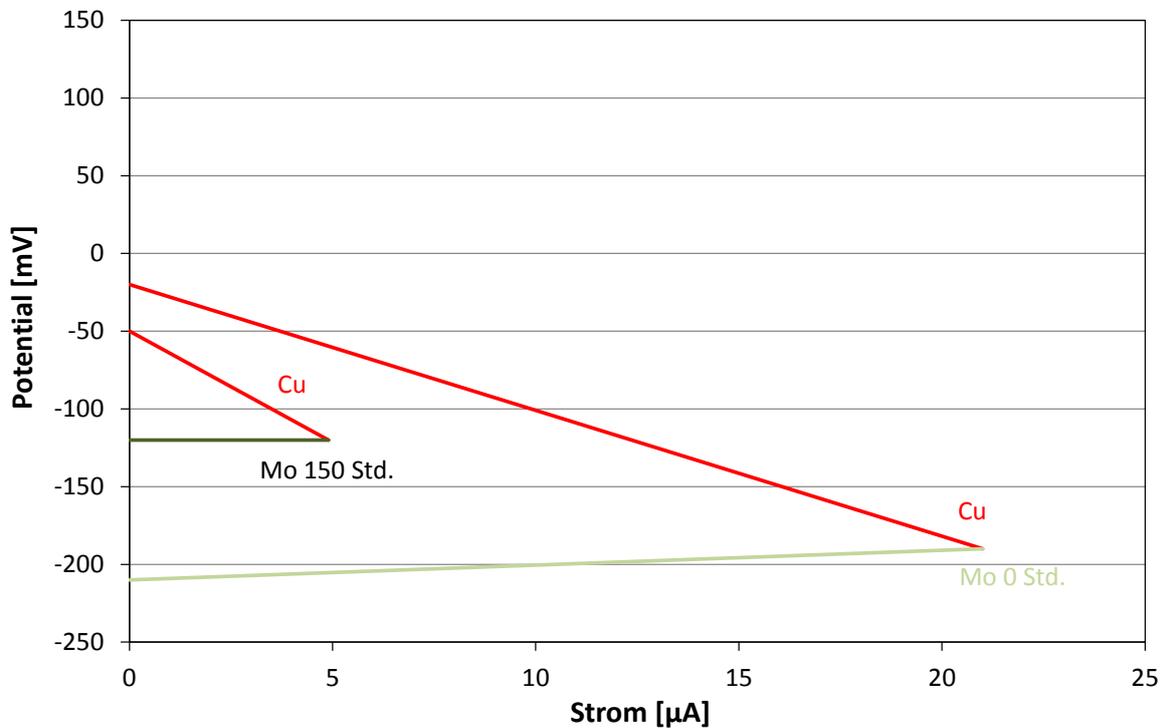


Abbildung 53: Evans-Diagramm für die Materialkombination Mo-Cu bei 40°C in LLW für nicht ausgelagerte (0 Std.) und ausgelagerte (150 Std.) Mo-Proben

### Materialkombination Molybdän-Edelstahl

Evans-Diagramme für die Materialkombination Mo-Edelstahl zeigen ähnliche Verläufe wie in Kombination mit Cu. Die essentiellen Unterschiede in Kontakt mit Edelstahl zeigen sich in den geringeren Korrosionsströmen und im stark schwankenden Ruhepotentialbereich des Edelstahls.

Abbildung 54 zeigt das Verhalten nicht ausgelagerter (0 Std.) und ausgelagerter (150 Std.) Mo-Proben in Kombination mit Edelstahl bei 40°C in LLW. Auch in dieser Abbildung kann man erkennen, dass die gebildeten Oberflächenschichten nach der Auslagerung zu geringeren Korrosionsströmen führen und somit die Korrosionsrate

herabsetzen. Zusätzlich ersichtlich ist, dass Edelstahl bei gleicher Versuchstemperatur (40°C) in LLW geringere Korrosionsströme als Kupfer hervorruft.

Abbildung 54 gibt zudem einen Einblick in den breiten Ruhepotentialbereich des Edelstahls. Die Streubreite liegt trotz gleicher Probenvorbereitung und -lagerung bei  $\pm 100$  mV.

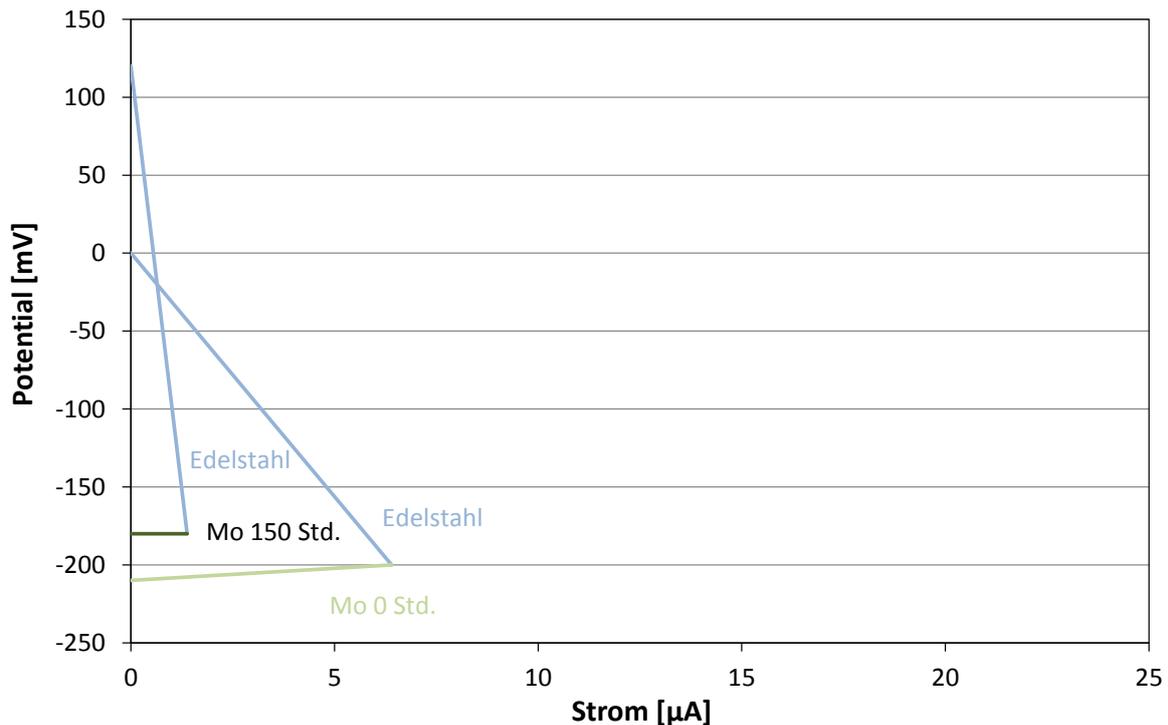


Abbildung 54: Evans-Diagramm für die Materialkombination Mo-Edelstahl bei 40°C in LLW für nicht ausgelagerte (0 Std.) und ausgelagerte (150 Std.) Mo-Proben

### 4.3 Auslagerungsversuche mit Inhibitoren

Die Versuche mit Inhibitoren wurden bei jenen Parametern durchgeführt, welche die korrosivsten Bedingungen darstellen. Die drei Inhibitoren (Corrshield MD4101, Nalco 1006A/B und AZ8104) wurden bei 40°C in LLW bei unterschiedlichen Inhibitorkonzentrationen getestet. Zudem wurden die Versuche bei Elektrolyt/Oberflächenverhältnissen von 10 ml/cm<sup>2</sup> und 30 ml/cm<sup>2</sup> durchgeführt.

Um den galvanischen Effekt von Kupfer auf Molybdän zu ermitteln, wurden die Auslagerungsversuche zusätzlich mit den inerten PTFE-Halterungen durchgeführt.

Die Zugabe von Corrshield MD4101 und Nalco 1006A/B in den vorgeschriebenen Konzentrationen (siehe 3.1.2) bedingten eine pH-Wertänderung des LLW von pH7 auf pH8,7. Der Inhibitor AZ8104 bewirkte keine Änderungen des pH-Wertes. Durch Zugabe der Inhibitoren wurde kein Absinken des pH-Wertes, wie bei Versuchen ohne Inhibitoren festgestellt (pH7 auf pH5).

### Materialkombination Molybdän-PTFE

Abbildung 55 zeigt den Massenabtrag der Molybdänproben vom Typ 1 in Kontakt mit PTFE. Es ist ersichtlich, dass die drei zur Verfügung stehenden Inhibitoren keinen Korrosionsangriff auf das Molybdän zulassen. Zudem ist die veränderte Achseneinteilung des Massenabtrages gegenüber den Diagrammen ohne Inhibitoren zu beachten.

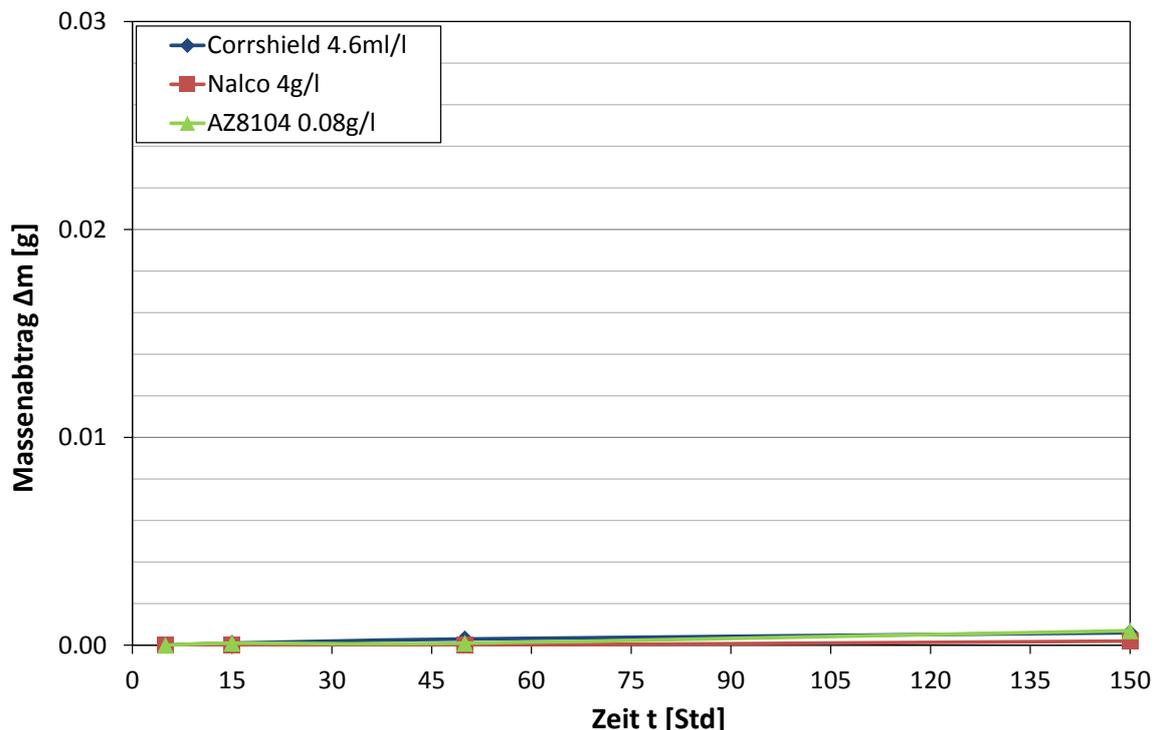


Abbildung 55: Auslagerungsversuche für die Materialkombinationen Mo-PTFE bei 40°C in LLW mit den Inhibitoren Corrshield MD4101, Nalco 1006A/B und AZ8104

## Materialkombination Molybdän-Kupfer

In Abbildung 56 ist der Massenabtrag der Proben typen 1 mit Kupferkontakt zu erkennen. Nalco 1006A/B und AZ8104 bewirkten wiederum einen nahezu vollkommenen Schutz des Molybdäns. Es zeigt sich jedoch, dass bei Zugabe des Inhibitors Corrshield MD4101 ein Massenabtrag verzeichnet werden konnte.

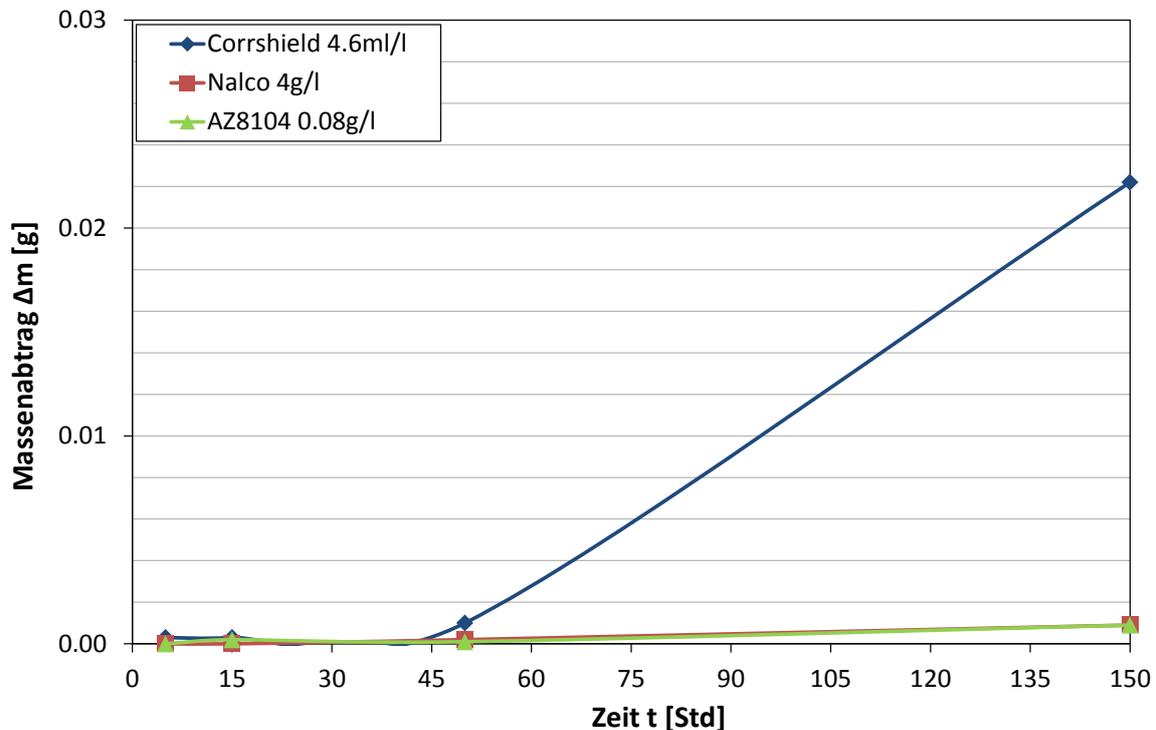


Abbildung 56: Auslagerungsversuche für die Materialkombinationen Mo-Cu bei 40°C in LLW mit den Inhibitoren Corrshield MD4101, Nalco 1006A/B und AZ8104

Diese Ergebnisse hatten zur Folge, dass weitere Untersuchungen mit den Inhibitoren Nalco 1006A/B und AZ8104 mit veränderter Menge durchgeführt wurden. Konzentrationen und dadurch sich einstellende pH-Werte und Massenverluste sind in Tabelle 5 ersichtlich. Die rot unterlegten Daten entsprechen den vom Hersteller empfohlenen Mengen. Man kann erkennen, dass schon geringste Mengen dieser beiden Inhibitoren ausreichen, um die Molybdänproben zu schützen.

Eine Konzentrationsverminderung des Nalco 1006A/B Inhibitors führte jedoch dazu, dass der pH-Wert nicht in den basischen Bereich angehoben wurde.

Zusätzlich war bei den Auslagerungsversuchen mit Inhibitoren keine Oxidschichtbildung feststellbar. Die Oberflächen waren nach 150-stündiger Auslagerung metallisch blank.

Tabelle 5: Darstellung der Inhibitormengenvariation und sich dadurch einstellende pH-Werte und Massenverluste aus Auslagerungsversuchen

Inhibitor	Konzentration [g/l]	pH- Wert	Abtrag [g]
	4	8.7	< 0.001
Nalco 1006 A/B	1	7.5	< 0.001
	0.25	7	< 0.001
	0.06	7	< 0.001
	0.08	7	< 0.001
AZ 8104	0.08	7	< 0.001
	0.02	7	< 0.001

#### 4.4 Elektrochemische Untersuchungen mit Inhibitoren

Das Aufzeichnen der Stromdichte-Potential Kurven erfolgte in den Standardzellen bei 40°C mit Proben typ 1. Als Testmedium diente LLW, dem die unterschiedlichen Inhibitoren zugegeben wurden, wobei eine Zugabe des Boratpuffers entfiel.

Abbildung 57 zeigt die Auswirkung der unterschiedlichen Inhibitoren bei 40°C in LLW. Es ist zu erkennen, dass das Ruhepotential der Mo-Proben nicht verändert wird, wobei eine vertikale Verschiebung der Kurven zu verschiedenen Korrosionsströmen zu verzeichnen ist. Der blaue Kurvenverlauf verdeutlicht den Korrosionsangriff ohne Inhibitor in LLW bei 40°C. Die Auswertung dieser Kurve mit Hilfe der Tafelgeradenextrapolation hat eine Korrosionsrate von 0,025 mm/yr ergeben. Dieser Wert ist etwas niedriger als der gemessene mit Boratpuffer (0,042 mm/yr).

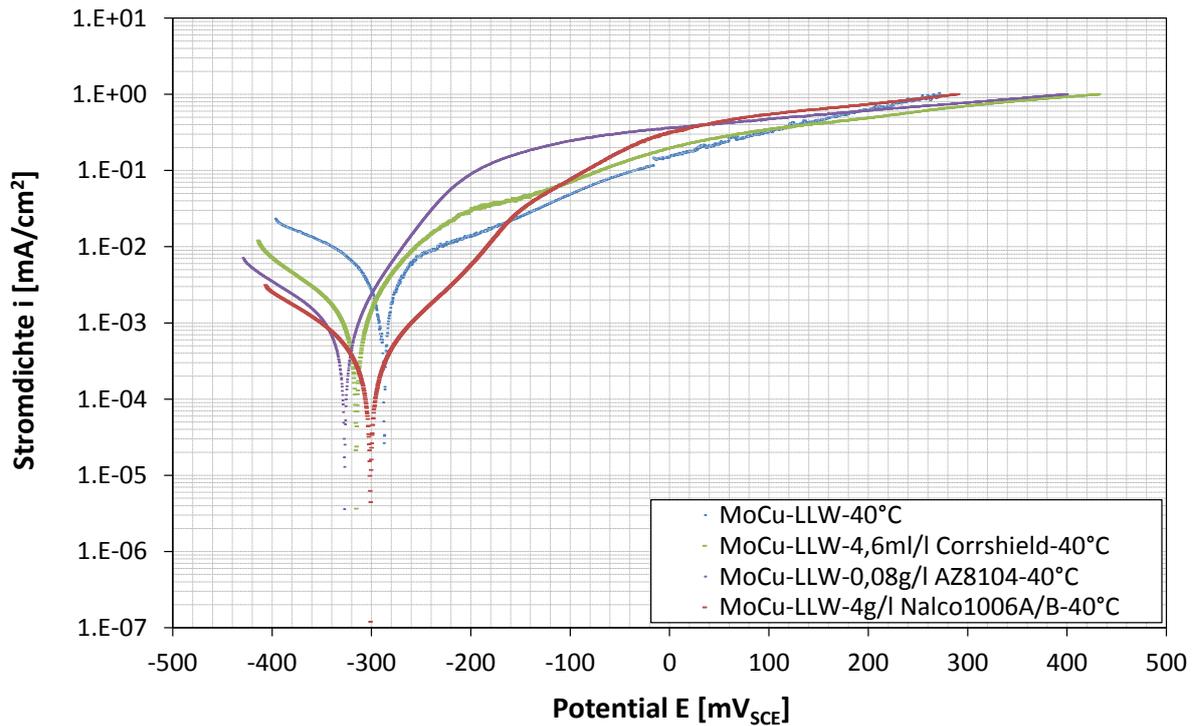


Abbildung 57: Stromdichte-Potential Kurven kupferumwickelter Mo-Proben bei 40°C in LLW und mit den beigemengten Inhibitoren Corrshield MD4101, Nalco 1006A/B und AZ8104

Die Korrosionsraten des reinen und des inhibierten LLW sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Auswirkung beigemengter Inhibitoren mit vorgegebenen Konzentrationen auf die Korrosionsrate des Mo aus Stromdichte-Potential Kurven

Medium	Korrosionsrate [mm/yr]
LLW	0.0250
LLW; 4,6 ml/l Corrshield	0.0061
LLW; 0,08 g/l AZ8104	0.0036
LLW; 4,0 g/l Nalco 1006A/B	0.0017

## 5. Diskussion

### 5.1 Messmethoden

Durch das Wiederholen von Auslagerungsversuchen bei selben Prüfbedingungen konnte die Reproduzierbarkeit dieser Prüfmethode festgestellt werden. Die Messunsicherheit des gravimetrischen Massenverlustes beträgt 6% vom Absolutwert. Zu beachten ist, dass bei diesen Versuchen lediglich der Massenabtrag als Maß für den Angriff herangezogen wurde und nicht die Korrosionsrate. Die Begründung hierfür liegt in der Bildung der Molybdänoxidschicht. Wie aus Evans-Messungen zu erkennen ist, variieren die Korrosionsströme von Molybdänproben mit und ohne Oxidschicht sehr stark. Somit würden Extrapolationen, der nach 150 Stunden erhaltenen Massenverluste auf ein Jahr, zu äußerst ungenauen Werten führen. Auf Grund dieser Tatsache wurde darauf verzichtet und die Massenverluste als Vergleichswerte herangezogen.

Zusätzlich wurden ICP-MS-Analysen der ausgelagerten Elektrolyte durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode sollte die Menge des in Lösung gehenden Molybdäns mit dem erhaltenen Massenabtrag der Auslagerung verglichen werden.

In Abbildung 58 kann man diese Gegenüberstellung der Daten sehen. Sie gilt für Molybdän in Kontakt mit Kupfer bei 40°C in LLW. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Auslagerungszeit gewisse Abweichungen der ICP-MS-Ergebnisse vom gravimetrischen Massenverlust auftreten. Die kleineren Werte mittels ICP-MS sind vermutlich in der offensichtlich unvollständigen Erfassung der gelösten Mo-Ionen mittels ICP-MS (Adsorption von Mo-Ionen an der Prüfgefäßoberfläche) begründet. Die Abscheidung verschiedener Schichten ( $\text{Mo}_x\text{O}_y$ , Ca-hältige Schichten, Cu-reiche Niederschläge) auf den Proben, lässt den gravimetrisch ermittelten Massenverlust im Vergleich zum tatsächlichen gering erscheinen. Folglich stellen die hier vorgestellten Massenverluste eher untere Grenzen der tatsächlichen auftretenden Massenverluste dar. Daher wird in der übrigen Arbeit auf eine Wiedergabe der noch niedriger liegenden ICP-MS-Werte verzichtet.

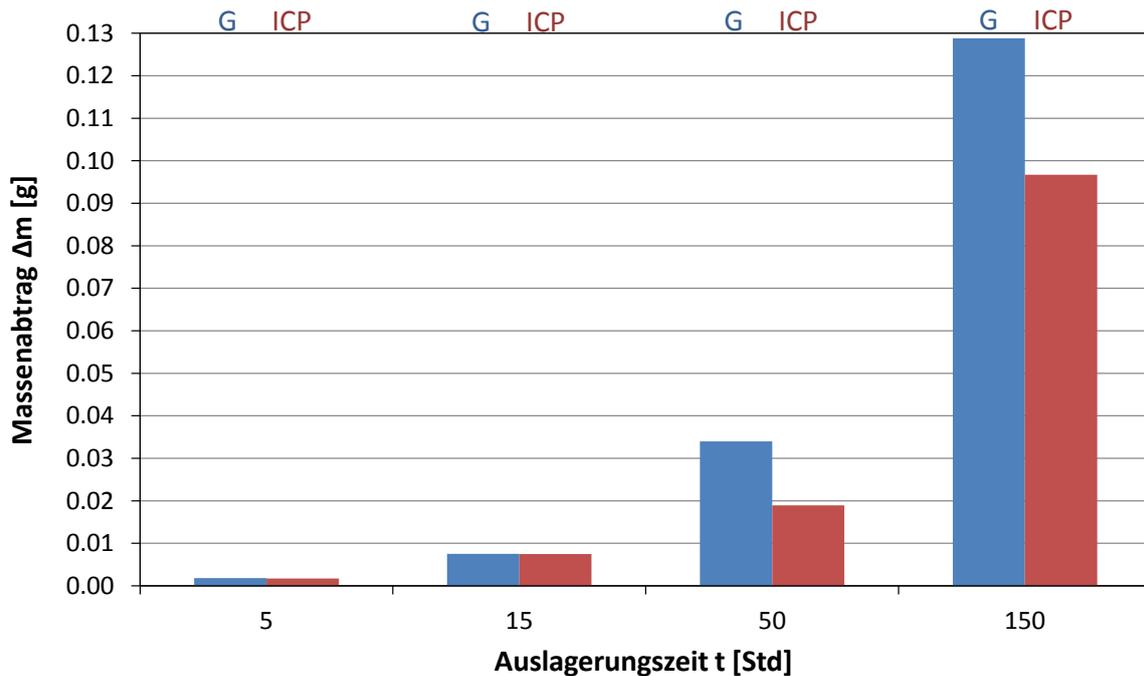


Abbildung 58: Vergleich gemessener Massenverluste mittels Gravimetrie ICP-MS

## 5.2 Auslagerungsversuche ohne Inhibitoren

### Einfluss der Temperatur

Aus den Auslagerungsversuchen geht hervor, dass mit steigenden Temperaturen ein stärkerer Angriff verzeichnet werden kann. Diese Ergebnisse sind mit Hilfe der Van't Hoff-Regel zu begründen, welche besagt, dass eine Temperaturerhöhung von 10°C die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen auf das zwei- bis vierfache steigert [35].

Ausnahmen dieser Regel liegen bei 80°C in LLW für alle Materialkombinationen vor. Dort kommt es zur Ausbildung einer weißen Oberflächenschicht, welche den Korrosionsangriff verminderte. Laut EDX-Analyse handelt es sich hierbei um eine Ca-C-O-Mo-Verbindung. Dies kann mit einer Entkalkung des LLW erklärt werden, wobei sich der ausgeschiedene Kalk an der Molybdänoberfläche abgeschieden hat und somit einen weiteren Angriff auf das Mo verringerte.

Zusätzlich wird bei 80°C in MilliQ-Wasser und der Materialkombination Mo-Cu, Kupfer von der Halterung aufgelöst und an der Molybdänoberfläche abgeschieden (siehe Abbildung 40). Diese Abscheidung setzt wiederum die Angriffsgeschwindigkeit herab.

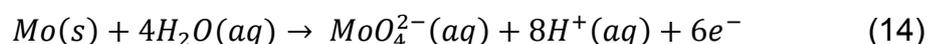
Das Lösen des Kupfers bei 80°C kann mit einem sehr hohen Lösungsdruck von Kupfer in hochreinem Wasser begründet werden.

### **Einfluss des Mediums**

Es wird ein stärkerer Angriff im LLW gegenüber dem MilliQ-Wasser beobachtet. Diese Tatsache ist mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit und Säurekapazität erklärbar. Die Daten sind in Tabelle 2 dargestellt. Die höhere elektrische Leitfähigkeit des LLW bewirkt einen verstärkten Stromfluss zwischen Anoden und Kathoden und damit eine beschleunigte anodische Auflösung.

Bei den durchgeführten Untersuchungen ist stets ein Abfall des pH-Wertes von 7 auf 5 durch die ablaufenden Reaktionen des Molybdäns mit den beiden Wässern gegeben. Zur Erklärung wird ein Pourbaix-Diagramm wie in Abbildung 59 dargestellt, verwendet. Darin sind die thermodynamischen Stabilitätsbereiche auftretender Verbindungen für das System Mo-Wasser bei 25°C eingetragen. Der rote Punkt in Abbildung 59 stellt die Ausgangsbedingungen der Auslagerungsversuche dar. Die untersuchten Wässer weisen beide einen Anfangs-pH-Wert von circa 7 auf. Das temperaturabhängige Ruhepotential des Molybdäns liegt zwischen -300 mV und -100 mV/SCE bzw. zwischen -50 mV und +150 mV/SHE.

Zu Beginn der Auslagerung sind  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Ionen stabil. Dies ist in Reaktion (14) zu erkennen, wobei als kathodische Reaktion (15)  $\text{H}_2$ -Entwicklung bzw. Verbrauch von Sauerstoff (16) auftritt. Dieser Reaktionen resultieren in zwei überschüssigen  $\text{H}^+$ -Ionen, was zu niedrigeren pH-Werten führt. Man gelangt somit in Abbildung 59 weiter nach links in den Bereich  $\text{HMoO}_4^-$ . Gleichungen (17), (18) und (19) zeigen die möglichen auftretenden Reaktionen, wobei auffällt, dass hier wieder ein überschüssiges  $\text{H}^+$ -Ion vorhanden ist und somit ein weiterer nur noch geringerer Abfall des pH-Wertes gewährleistet wird. Abschließend gelangt man durch den Abfall des pH-Wertes in den Stabilitätsbereich von  $\text{MoO}_2$  bzw.  $\text{MoO}_3$ . Die Reaktionen (20) bis (25) zeigen, dass keine weiteren überschüssigen  $\text{H}^+$ -Ionen mehr entstehen und somit kein weiterer Abfall des pH-Werts erfolgen kann (pH ca. 4-5).



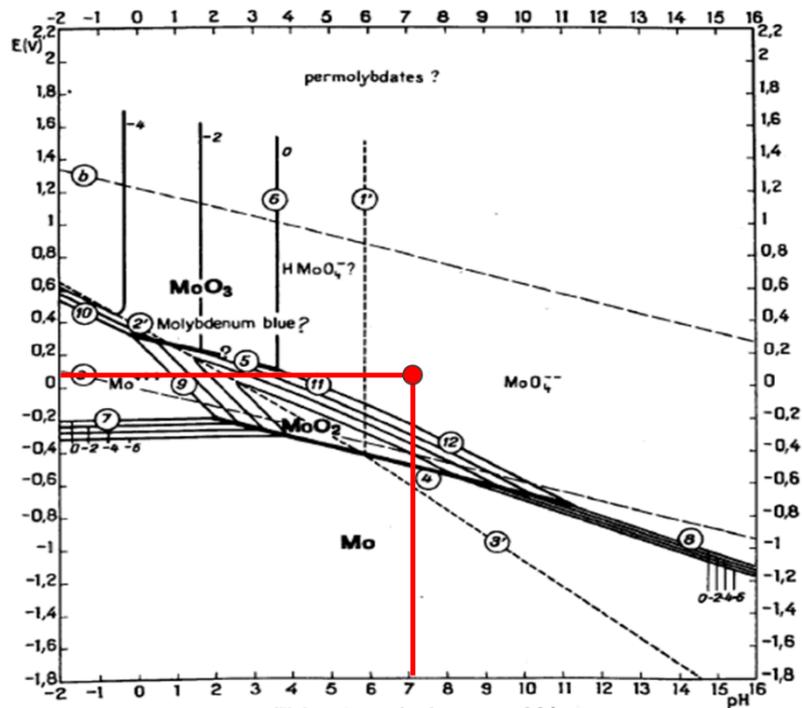
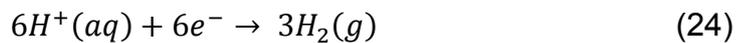
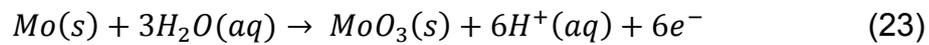
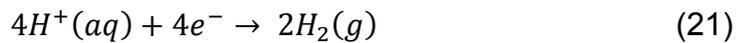
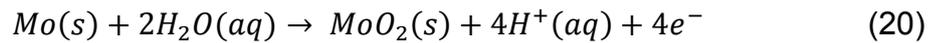
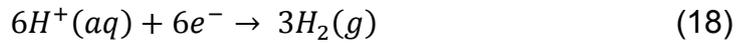
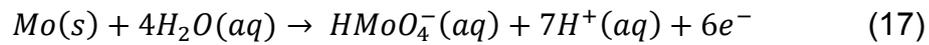
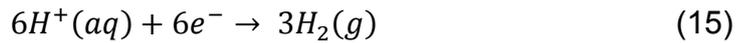
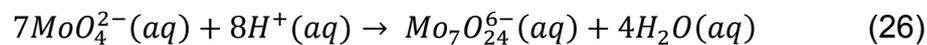


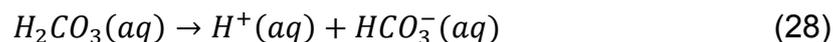
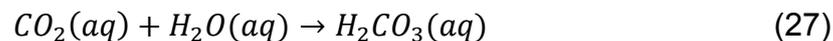
Abbildung 59: Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm (Pourbaix-Diagramm) für das System Molybdän-Wasser bei 25°C [13]

Mit Hilfe der genannten Reaktionsgleichungen und der erhöhten Säurekapazität von LLW kann auf die Unterschiede des Korrosionsangriffes von Molybdän in LLW und MilliQ-Wasser geschlossen werden. Durch die geringe Säurekapazität im MilliQ-Wasser genügen bereits geringe Mengen an Säure zum Erreichen des End-pH-Werts von 4- 5, wodurch sich  $\text{MoO}_2$  bzw.  $\text{MoO}_3$  an der Oberfläche des Molybdäns bilden. Diese Oxide verlangsamen die Reaktion des Molybdäns mit den Wässern. Aus diesem Grund muss der Angriff in MilliQ-Wasser geringer ausfallen als in LLW.

Ein Gegenargument für die oben beschriebene Reaktionssequenz ist, dass Molybdän in Lösungen mehrkernige  $\text{Mo}^{6+}$ - Spezies nach Gleichung (26) bildet [36].



Diese Reaktion verbraucht  $\text{H}^+$ - Ionen und trägt zu einem (nicht beobachteten) pH-Wert-Anstieg bei. Der tatsächlich gemessene Abfall des pH-Werts könnte auch über die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  im Wasser begründet sein (Gleichungen 27 und 28).



Bei diesem Fall hätte jedoch die Absenkung des pH-Werts bei allen Versuchen und unabhängig von der Auflösung des Mo stattfinden müssen. Dies wurde nicht festgestellt, was für das weiter oben mit Hilfe des Pourbaix-Diagramms entwickelte Reaktionsschema spricht.

Das Ausbilden einer Oxidschicht bei Untersuchungen ohne Inhibitoren führt zur Verarmung des Elektrolyten an Sauerstoff. Dies ist bei Auslagerungsversuchen durch Sauerstoffmessungen sehr gut nachweisbar. Als Beispiel ist Abbildung 60 gezeigt. In MilliQ-Wasser fällt der Sauerstoffgehalt etwas stärker ab als in LLW.

Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes mit fortwährender Versuchsdauer ist mit dem offenen Kreislauf zu erklären, welcher durch den aufgesetzten Kühler der Auslagerungsgefäße gegeben ist.

Auch diese Messergebnisse sprechen für die zuvor beschriebene Theorie aus dem Pourbaix-Atlas.

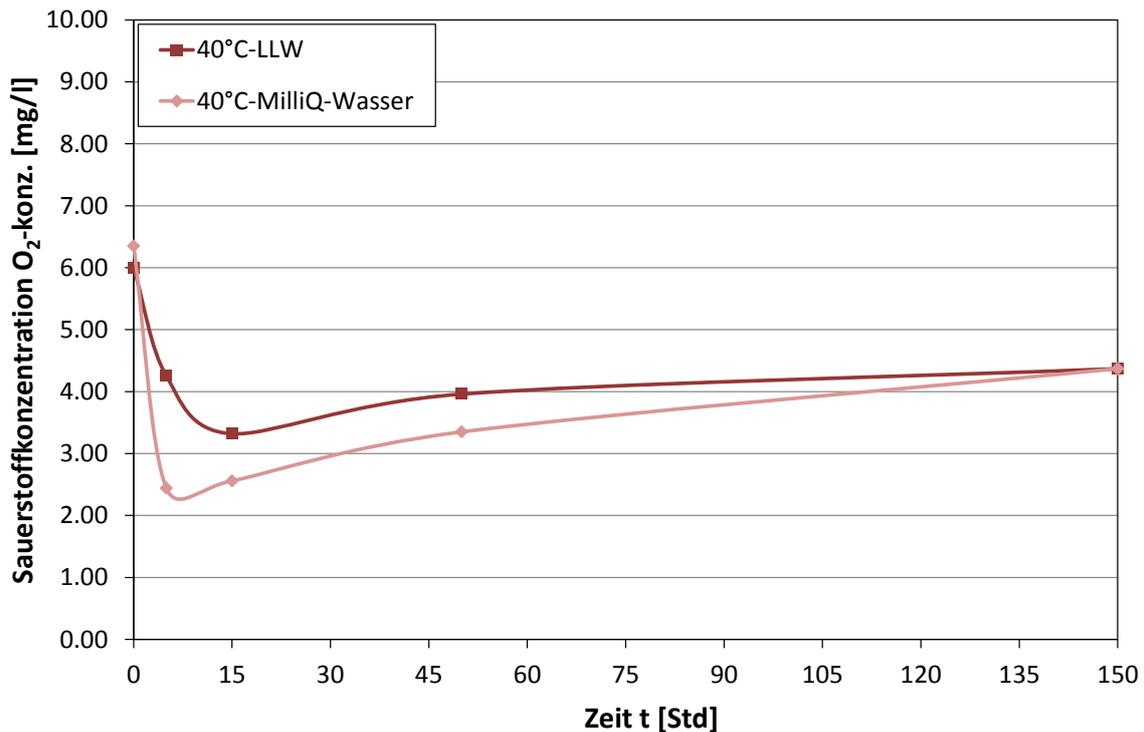


Abbildung 60: Änderung der Sauerstoffkonzentration in Auslagerungstests bei 40°C in LLW und MilliQ-Wasser für die Materialkombination Molybdän-Kupfer, 30 ml/cm<sup>2</sup>

### Materialkombinationen

Die Kombination Mo-PTFE wurde herangezogen, um den Angriff auf reines Molybdän zu ermitteln, da PTFE als elektrochemisch inerte Werkstoff zu betrachten ist. Es hat sich gezeigt, dass diese Kombination bei 20°C und 40°C in beiden Medien in Vergleich zu Mo-Cu zu geringeren Angriffen, jedoch gegenüber Mo-Edelstahl zu höheren Angriffen führt. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Kupfer durch galvanische Elementbildung mit Molybdän eine Verstärkung der anodischen Reaktion bewirkt und somit die Auflösungsrate des Molybdäns erhöht. Hingegen schützt der Edelstahl das

Molybdän offensichtlich kathodisch. Die Verringerung der Auflösung kann mit dem sehr breiten Potentialbereich (-200 mV bis +200 mV) des Edelstahls begründet werden. Es besteht die Möglichkeit, dass der Edelstahl unedler ist als Molybdän, und somit der Edelstahl angegriffen wird. Diese Vermutung konnte jedoch nicht bewiesen werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Abträge bei 80°C in LLW sind bei allen Materialkombinationen annähernd ident. Dies kann wiederum mit der gleichmäßigen Schutzschichtbildung durch Kalk bzw. Kalziummolybdat begründet werden.

Die Kombination Mo-Edelstahl zeigt zusätzlich bei 80°C in beiden Medien einen wesentlich stärkeren Angriff als bei 40°C. Bei dieser Temperatur dürfte das Potential des Edelstahls edler werden, als jenes von Molybdän und somit die anodische Auflösung des Molybdäns beginnen.

### **Zusammenfassung der Einflussgrößen**

Den Ergebnissen der Auslagerungsuntersuchungen folgt, dass die Materialkombination Molybdän-Kupfer bei 40°C in LLW den stärksten Materialabtrag von Molybdän hervorruft.

## **5.3 Elektrochemische Untersuchungen ohne Inhibitoren**

### **Stromdichte-Potential-Kurven**

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass mit steigender Temperatur in beiden Medien das Ruhepotential des Molybdäns unedler wird und die Korrosionsraten zunehmen. Dies kann wiederum mit der Van't Hoff Regel begründet werden. Es liegen keine wesentlichen Unterschiede zwischen LLW und MilliQ-Wasser vor. Die höchsten Korrosionsraten bei 80°C in LLW sind mit dem Ausbleiben der Kalkschicht, auf Grund der kurzen Versuchszeiten, zu begründen.

## Evans-Diagramme

Laut Evans-Diagrammen müsste der Angriff bei 80°C stärker als bei 40°C sein, wobei auch hier keine Kalkschichtbildung in LLW stattfindet. Zu begründen ist dies ebenfalls mit der kurzen Versuchszeit.

Eine weitere Übereinstimmung mit den Stromdichte-Potential-Kurven ist in der Ruhepotentialverschiebung der Mo-Proben zu unedleren Werten bei höheren Temperaturen zu finden. Die sich einstellenden Ruhepotentiale des Molybdäns in den Evans-Diagrammen und bei den Stromdichte-Potential-Kurven zeigen nur geringe Unterschiede. Der Grund hierfür liegt in der verbesserten Leitfähigkeit des Elektrolyten bei den Stromdichte-Potential-Messungen durch die Zugabe des Boratpuffers.

## 5.4 Auslagerungsversuche mit Inhibitoren

Die Zugabe der Inhibitoren Nalco 1006A/B und Corrrshield MD4101 in den vorgegebenen Konzentrationen bedingt eine pH-Wertänderung des LLW von 7 auf 8,7. Der Inhibitor AZ8104 bewirkt keine Änderungen des pH-Wertes. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Zugabe der Inhibitoren ein Absinken des pH-Wertes, wie er bei Versuchen ohne Inhibitoren stattgefunden hat (pH7 auf pH5), unterbindet. Dies kann durch weitgehende vollständige Adsorption von Inhibitormolekülen an der Mo-Oberfläche erklärt werden, wodurch die Reaktion des Molybdäns mit dem LLW unterbunden wird. Durch die ausbleibende Korrosionsreaktion findet der pH-Abfall nicht statt. Dadurch ist die Möglichkeit des pH-Wert-Abfalls durch Lösung von CO<sub>2</sub> im Wasser auszuschließen. Es wurden keine Abnahmen der Sauerstoffkonzentration gemessen und keine Oxidschichtbildung während der Auslagerung beobachtet. Die Probenoberflächen waren nach den Versuchen metallisch blank. Zur Veranschaulichung der Sauerstoffkonzentration während der Auslagerung ist in Abbildung 61 der Vergleich zwischen nicht inhibiertem LLW und mit Nalco 1006A/B inhibiertem LLW bei 40°C in Kontakt mit Kupfer dargestellt.

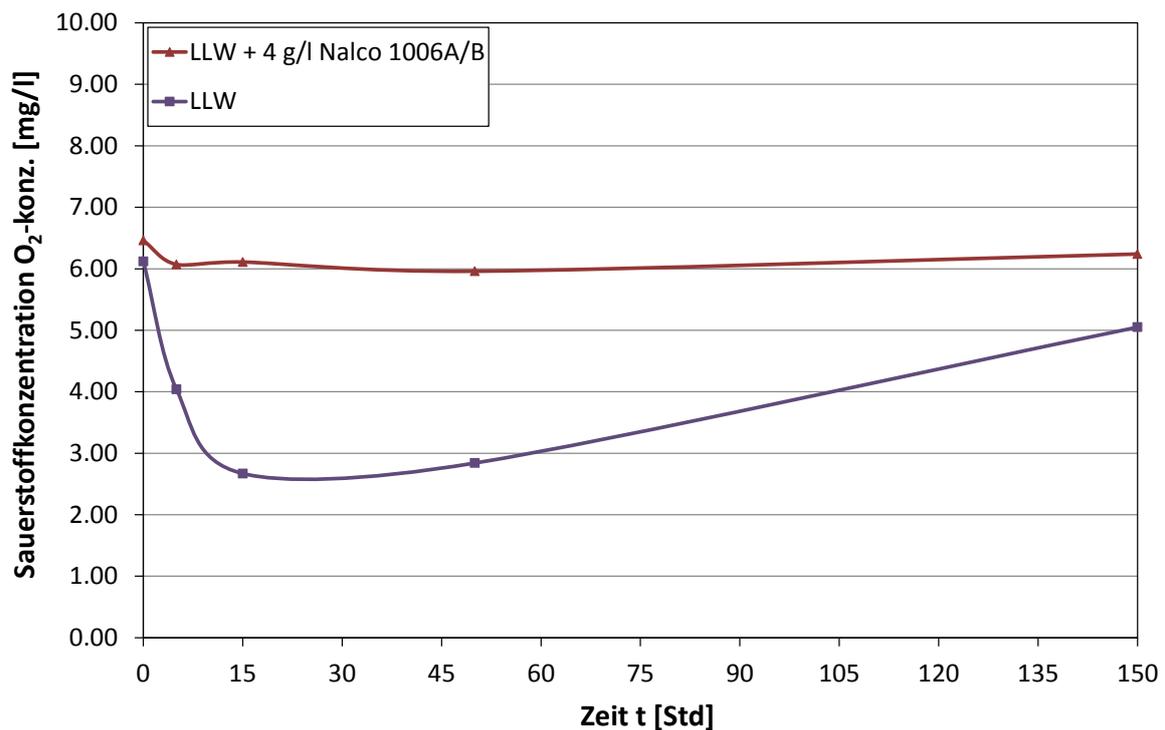


Abbildung 61: Sauerstoffkonzentration in LLW und LLW mit Inhibitor Nalco 1006A/B bei 40°C für die Materialkombination Molybdän Kupfer

In Abbildung 62 sind die Auswirkungen der Inhibierung auf die Verläufe der Massenverluste für ein Elektrolyt/Oberflächenverhältnis von 30 ml/cm<sup>2</sup> bei 40°C in Kombination mit Kupfer, dem nicht inhibierten LLW gegenübergestellt. Man kann die hervorragende Wirkung der Inhibitoren Nalco 1006A/B und AZ8104 erkennen. Inhibitor Corshield MD4101 kann den Angriff nicht gänzlich unterbinden.

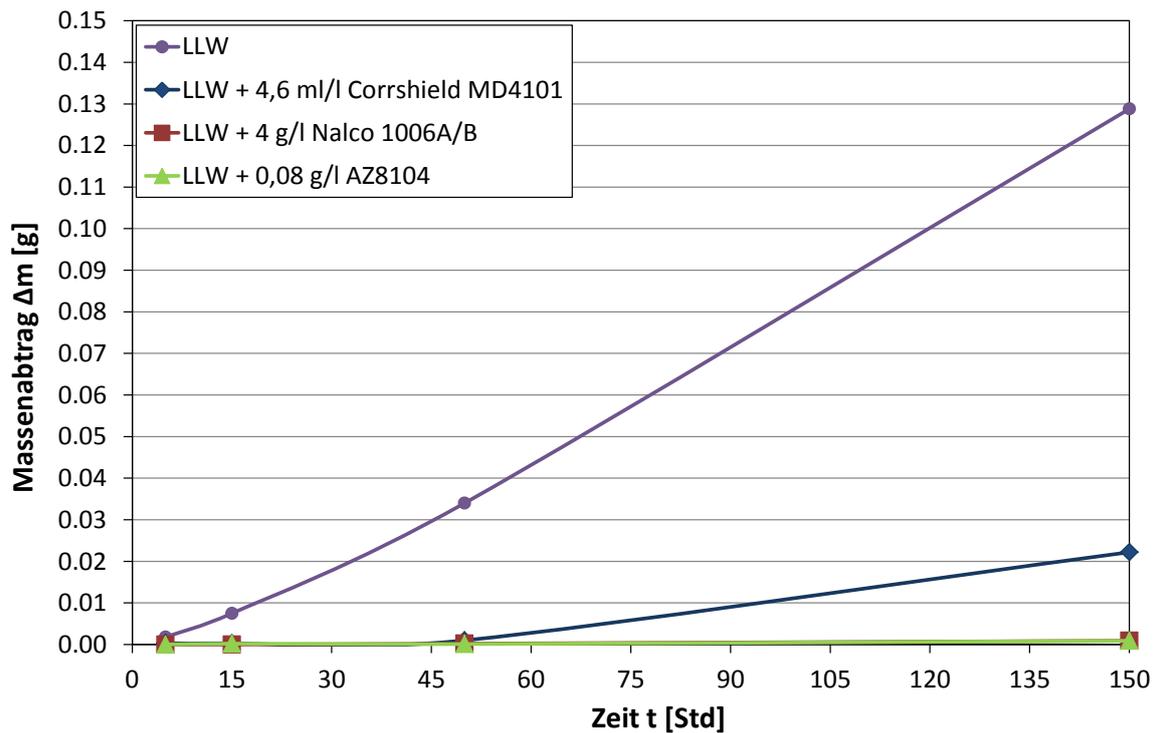


Abbildung 62: Auslagerungsversuche für die Materialkombinationen Mo-Cu in LLW und inhibiertem LLW bei 40°C

## 5.5 Elektrochemische Untersuchungen mit Inhibitoren

Anhand von Stromdichte-Potential-Kurven konnten die Ergebnisse der Auslagerungsversuche bestätigt werden, wonach die Inhibitoren Nalco 1006A/B und AZ8104 zum besten Schutz der Proben führen (Abbildung 57).

## 6. Zusammenfassung

Die Firma Plansee SE fertigt Rohrtargets aus Reinmolybdän, welche als Sputtertargets eingesetzt und zur Beschichtung von Solaranlagen Verwendung finden. Durch die intensive Wärmeentwicklung während des Sputterprozesses müssen diese Targets gekühlt werden.

Aufgrund der notwendigen Kühlung wird eine gute chemische Beständigkeit des Molybdäns gegenüber dem Kühlmedium gefordert. Die Korrosionsbeständigkeit soll auch durch Kontakt mit anderen im Kühlkreislauf eingesetzten Materialien nicht verschlechtert werden.

Zu Beginn wurden Auslagerungsversuche der Mo-Proben mit Leobener Leitungswasser und MilliQ-Wasser durchgeführt. Zur Klärung von Temperatur- und Kontaktmaterialeinflüssen wurden die Versuche bei 20, 40 und 80°C in Kontakt mit Kupfer, Edelstahl und Teflon durchgeführt. Die größten Massenverluste wurden bei 40°C in LLW bei der Materialkombination Molybdän-Kupfer festgestellt.

Aus Stromdichte-Potential Kurven konnte ermittelt werden, dass es zu einer gleichmäßigen Auflösung der Mo-Proben kommt. Des Weiteren konnte genauso wie bei den Evans-Versuchen ein Anstieg der Korrosionsrate mit steigender Temperatur festgestellt werden. Die Berechnung der Korrosionsraten aus den Stromdichte-Potential-Kurven ergab keine wesentlichen Unterschiede zwischen LLW und MilliQ-Wasser.

Um die Korrosionsraten des Molybdäns zu verringern wurden bei den aggressivsten Bedingungen (40°C, LLW, Cu-Halterung) unterschiedliche Inhibitoren untersucht. Bei den Auslagerungsversuchen hat sich gezeigt, dass die Inhibitoren Nalco 1006A/B und AZ8104 selbst bei deutlich geringeren Konzentrationen als den empfohlenen zu einem vollkommenen Schutz der Molybdänproben führen. Dies konnte mit Hilfe der Stromdichte-Potential-Kurven bestätigt werden.

## 7. Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Einfluss verschiedener Wässer bei unterschiedlichen Temperaturen und Inhibitorzugaben auf das Korrosionsverhalten von Reinformolybdän in Kontakt mit Teflon, Kupfer und Edelstahl (1.4301).

Die angegebenen Reaktionsschemata stammen aus der Literatur und wurden Plausibilitätsprüfungen unterzogen. Eine experimentelle Verifikation mit Methoden der Speziationsanalytik (z.B. MS) wurde nicht durchgeführt. Eine derartige chemische Fragestellung müsste zusätzlich untersucht werden.

Der ermittelte Massenabtrag gibt nur eine grobe Idee von den tatsächlichen Verhältnissen in einer Anlage. Hier wären Langzeitversuche von Interesse.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde in den langsam gerührten Versuchen nicht erfasst. Dies wäre mit erheblich experimentellem Aufwand verbunden und stellt eine gesonderte Aufgabenstellung dar.

Die Wirkungsweise der Inhibitoren kann nur über eine grundlegende Analytik (Gas- und Flüssigkeitschromatografie) erforscht werden. Dann wäre ein modellhaftes Verständnis über ihr Verhalten entwickelbar.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] E. Schön, E. Haller, M. Du Maire, G. Pietsch-Wilke, K. Becker, O. von Deines, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nummer 53, Verlag Chemie, Berlin, 1935, 1-119
- [2] Plansee SE, Produktbeschreibung, Molybdän Werkstoffeigenschaften und Anwendungen, Deutschland, 2008, 1-32
- [3] W. Knabl, Vorlesung Hochschmelzende Metalle, Montanuniversität Leoben, 2011, 3-14
- [4] L. L. Shreir, R. A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion, Volume 1, Metal/Environment Reactions, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000, Chapter 5, 10-23
- [5] R. Bürgel, H. J. Maier, T. Niendorf, Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, 4.Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011, 269
- [6] Z. G. Liu, Y. Chen, X. Z. Wen, Characterization of the Oxide Film on Molybdenum Surface, Surface Science 208 (1989) L15-L20
- [7] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, 2<sup>nd</sup> Edition, Butterworths, London, 1962, 225-227
- [8] C. Zhang, M. A. Van Hove, G.A. Somorjai, The Interaction of Oxygen with the Mo(100) and Mo(111) Single-Crystal Surface: Chemisorption and Oxidation at high Temperatures, Surface Science 149 (1985) 326-340
- [9] W. A. Badaway, F. M. Al-Kharafi, Corrosion and Passivation Behaviors of Molybdenum in Aqueous Solutions of Different pH, Electrochimica Acta 44 (1998) 693-702
- [10] Fluck, Heumann, Periodensystem der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995
- [11] J. W. Johnson, C. H. Chi, C. K. Chen, W. J. James, The Anodic Dissolution of Molybdenum, Corrosion 26 (1970) 238-242

- [12] M. N. Hull, On the Anodic Dissolution of Molybdenum in Acid and Alkaline Elektrolytes, Elsevier Sequoia S.A., J. Electroanalytical Chemistry 38 (1972) 143-157
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, Texas, 1974, 272-279
- [14] J. Besson, G. Drautzburg, Das anodische Verhalten der Metalle Molybdän und Wolfram, Electrochimica Acta 3 (1960) 158-168
- [15] J. W. Johnson, M. S. Lee, W. J. James, Electrochemical Behavior of Molybdenum in Acid Chloride Solutions, Corrosion 26 (1970) 507-510
- [16] A. Hornung, Reliability of Molybdenum Thin Films in Humid Atmospheres, Proceeding of the 10<sup>th</sup> Annual Reliability Physics Symposium, IEEE, New York, April 1972, 149-154
- [17] N. D. Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan Company, New York, 1966, 367-369
- [18] G. Mori, Vorlesung Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, 2006, 65, 66, 71
- [19] V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1998, 2
- [20] <http://knol.google.com/k/corrosion-inhibitors-in-the-field-of-oil#>, 10.12.2010
- [21] M. B. Kermani, L. M. Smith, A Working Party Report on CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production, EFC-Publications 23, The Institute of Materials, London, 1997, 1-53
- [22] <http://64.224.111.143/technicallibrary/corrdoctors/Modules/Inhibitors/Classification.htm>, 16.6.2011
- [23] V. I. Spitzin, J. L. Rosenfeld, Neue Ergebnisse über den Mechanismus der Wirkung von Korrosionsinhibitoren, Chemische Technik 30, 1978, 437-441
- [24] Ardenne Anlagentechnik GmbH, Produktbeschreibung, GC 60V, <http://www.docstoc.com/docs/103024709/VERTICAL-IN-LINE-SPUTTER-PLANT-FOR-FLAT-GLASS>, 24.4.2012

- [25] GE Water and Process Technologies, Sicherheitsdatenblatt, Corrshield MD4101, Version 3.3, 16.9.2010, 1-7
- [26] Nalco Deutschland, Technische Produktinformation, Nalco WT-1006B (WT-1006A+WT-1006B), 3.7.2009, 1-6
- [27] GE Water and Process Technologies, Sicherheitsdatenblatt, AZ8104, Version 4.0, 19.11.2007, 1-7
- [28] Plansee SE, Technische Information, Kühlwasser-Inhibitoren, Reutte, März 2011, 1-6
- [29] ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2000, 57-68
- [30] S. Weiß, M. Schymura, Praktikumsskriptum, Grundlagen der Werkstofftechnik Teil 2, Universität Duisburg, April 2008, 14
- [31] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2000, 233-235
- [32] ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2000, 429-435
- [33] Powder Diffraction File Card:  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ , 36-0405
- [34] Powder Diffraction File Card:  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 24-0055
- [35] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71-80. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1971, 175-176
- [36] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, 867-873