

„Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit oberflächenmodifizierter Metalle“

“Investigations on the corrosion resistance of
surface modified metals”

Studienarbeit

vorgelegt von

Chen, Yiming

yiming.chen@tu-braunschweig.de

Maschinenbau

4989383

angefertigt am

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST



Prüfer: Prof. Dr. Günter Bräuer
Betreuer: M. Sc. Phillip Marvin Reinders
Datum: <10.05.2021>

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Studienarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit oberflächenmodifizierter Metalle“ selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe, und dass ich alle von anderen Autoren wörtlich übernommenen Stellen wie auch die sich an die Gedankengänge anderer Autoren eng anliegenden Ausführungen meiner Arbeit besonders gekennzeichnet und die Quellen zitiert habe.

10.05.2021

Braunschweig

Ort, Datum

Ying Chen

Unterschrift

I. Inhaltverzeichnis

II. Abbildungsverzeichnis.....	III
III. Tabellenverzeichnis.....	VI
IV. Abkürzungsverzeichnis.....	VII
V. Symbolverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Brennstoffzellen	3
2.1.1. Grundlagen der Brennstoffzellen.....	3
2.1.2. Das Kernelement – Bipolarplatte.....	7
2.2. Korrosion der metallischen Werkstoffe	8
2.2.1. Grundlagen elektrochemischer Reaktion.....	9
2.2.1.1 Gleichgewichtspotential und Polarisierung	10
2.2.1.2 Die Nernstsche Normalspannungsreihe der Metalle.....	11
2.2.1.3 Polarisationskurven (Stromdichte-Potentialkurven)	13
2.2.2. Arten der Korrosion	17
2.3. Grundlagen Kontaktwiderstand	19
2.3.1. Engwiderstand	20
2.3.2. Fremdschichtwiderstand	22
2.3.3. Oberflächenrauheit.....	24
2.4. Stahlwerkstoffe.....	26
2.5. Nitrieren metallischer Werkstoffe.....	28
2.5.1. Grundlagen vom Nitrieren	28
2.5.2. Plasmanitrieren	30
3. Experimentelle Untersuchungen.....	34
3.1. Messungen des elektrischen Kontaktwiderstands	34
3.1.1. Versuchsaufbau	34
3.1.1.1 Anwendung der Prüfmaschine, des Ohmmeters, der Software	34
3.1.1.2 Messverfahren	37
3.1.2. Durchführung	38
3.1.2.1 Messprinzip.....	38
3.1.2.2 Datenverarbeitung.....	39
3.2. Potentiodynamische Korrosionsmessung.....	40

3.2.1.	Versuchsaufbau	40
3.2.1.1	Messverfahren	42
3.2.2.	Durchführung	42
3.2.2.1	Messprinzip.....	42
3.2.2.2	Datenverarbeitung.....	43
3.3.	Eigenschaft der Materialien der Proben.....	43
3.3.1.	Proben aus austenitischen Stählen	43
3.3.2.	Proben aus dem ferritischen Stahl (1.2343, X38CrMoV5-1)	45
4	Darstellung und Analytik der Ergebnisse	46
4.1	Korrosionsmessungen.....	46
4.1.1	Korrosionsmessungen der Proben aus dem ferritischen Stahl	47
4.1.2	Korrosionsmessungen der Proben aus den austenitischen Stählen	48
4.2	Messungen des Kontaktwiderstandes	54
4.2.1	Proben aus dem ferritischen Stahl.....	57
4.2.1.1	Kontaktwiderstand vor der Korrosion.....	57
4.2.1.2	Kontaktwiderstand nach der Korrosion.....	59
4.2.2	Proben aus den austenitischen Stählen	62
4.2.2.1	Kontaktwiderstand vor der Korrosion.....	62
4.2.2.2	Kontaktwiderstand nach der Korrosion.....	66
4.2.3	Untersuchung des Einflusses der Rauheit auf Kontaktwiderstand	71
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	74
6	Literaturverzeichnis	77
Anhang		81

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1 Brennstoffzellentypen, Quelle: [2]	4
Abbildung 2.1-2 Prinzipieller Aufbau der PEM-Brennstoffzelle. Quelle: [1, p. 77].....	5
Abbildung 2.1-3 Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit. Quelle: [3]	6
Abbildung 2.1-4 Kostenverteilung eines Stacks. Quelle: Schmitz, S., 2012. Skript zur Vorlesung "Mobile Brennstoffzellenanwendungen" WS 2012/2013, s.l.: Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik. TU Braunschweig.....	6
Abbildung 2.1-5 Aufbau eines Brennstoffzellenstacks. Quelle: [3]	7
Abbildung 2.2-1 Halbzelle und Teilreaktionen der Elektroden.....	10
Abbildung 2.2-2 Messung der Spannungsdifferenz zweier Halbzellen: Arbeitselektrode (1), Platinelektrode (2), poröse Platinschicht (3), Salzsäure (4), Elektrolyt-Brücke (5), feinporige Glasfritten (6), hochohmiges Voltmeter (7). [8]	11

Abbildung 2.2-3 Normalspannungsreihe nach Nernst, Quelle: [8].....	12
Abbildung 2.2-4 Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messsystem.....	14
Abbildung 2.2-5 Summenstromdichte-Potentialkurve der Elektrode. Quelle: [6, p. 29]	15
Abbildung 2.2-6 Links: Potentialverschiebung im Zusammenhang mit Korrosionsneigung. ...	15
Abbildung 2.2-7 Stromsichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls.....	16
Abbildung 2.2-8 Strom-Spannungskurven der Sauerstoffkorrosion von Eisen, Quelle: [6, p. 31]	17
Abbildung 2.2-9 Korrosionsarten nach Isecke.1. Links: gleichmäßiger Korrosionsangriff. Rechts: Lochkorrosion	18
Abbildung 2.2-10 Korrosionsarten nach Isecke.2. Links: Bsp. galvanischer Korrosion. Mitte: Bsp. interkristalliner Korrosion. Rechts: Spannungsrisskorrosion.	19
Abbildung 2.3-1 Zustandsdarstellung der Berührung der Flächen. Quelle: [17]	21
Abbildung 2.3-2 Einschnürung der Stromfäden. Quelle: [17]	21
Abbildung 2.3-3 R-U-Kennlinie am Fremdschichtbehafteten Kontakt. Quelle: [17, p. 266]	24
Abbildung 2.3-4 Darstellungen vom arithmetischen Mittelwert, Quelle: [9, pp. 181-184]	25
Abbildung 2.3-5 Unterschiedliche Spitzenprofil mit gleichem R_a und R_q . Quelle: [9, pp. 181-184]	25
Abbildung 2.3-6 Darstellungen von quadratischem Mittelwert, Quelle: [9, pp. 181-184]	25
Abbildung 2.4-1 Eisen-kohlenstoff-diagramm. Quelle: [9, p. 118]	27
Abbildung 2.5-1 Zweistoff-Zustands- Schaubild Eisen- Stickstoff nach Wriedt. Quelle: [24, p. 12].....	29
Abbildung 2.5-2 Gitterstruktur des kubischen γ' -Nitrids (links) und des hexagonalen ϵ -Nitrids (rechts) (schwarz - Stickstoffatom). Quelle: [24, p. 11]	30
Abbildung 2.5-3 Struktur der Randschicht des Stahls C15 nach einem Nitrocaburieren. Quelle: [24].....	30
Abbildung 2.5-4 Schematischer Vergleich zwischen unbehandelter und behandelter Oberfläche austenitischen Stahls. Quelle: Bodycote blog.....	32
Abbildung 2.5-5 Röntgenbeugungsdiagramm des unbehandelten und unter 420 °C 20h plasmanitrierten Stahl AISI 316. Quelle: [28]	32
Abbildung 3.1-1 Die Prüfmaschine „Zwicki-Line 0.5“: in Anlehnung an: www.zwick.com . Zugriff am 20.02.2021	35
Abbildung 3.1-2 Aufbau des Prüfwerkzeugs	35
Abbildung 3.1-3 Das Milliohmeter „GOM-802“ von GW-Instek.....	36
Abbildung 3.1-4 Beispiel für die Darstellung der Ergebnisse.....	37
Abbildung 3.1-5 Messung von R_{Ges} mit Wang-methode und Korrektur-Messung	38
Abbildung 3.1-6 vereinfachter Stromkreis von Davies-Methode.....	39

Abbildung 3.1-7 Darstellung des Kontaktwiderstands der Probe A, die unter 360°C, 300 Pa,16 Stunden nitriert wurde.	40
Abbildung 3.2-1 Die Messzelle besteht aus zwei Grafitelektroden, Referenzelektrode, Thermoelement, Gasrohr, Überbrückungskabel.	41
Abbildung 3.2-2 Potential (V) – Stromdichte (A/cm ²) – Kurve bei PowerSuite.....	41
Abbildung 3.2-3 Stromdichte-Potentialkurven von unter 420°C, 300 Pa mit 6 Stunden nitrierten Proben.	43
Abbildung 4.1-1 Stromdichte-Potentialkurven ferritischer Referenzprobe und austenitischer Referenzproben	46
Abbildung 4.1-2 Stromdichte-Potentialkurven ferritischer Proben in fünf Zuständen.	47
Abbildung 4.1-3 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von ferritischen Proben	48
Abbildung 4.1-4 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer Proben D in vier Zuständen. ..	50
Abbildung 4.1-5 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von Proben D.....	51
Abbildung 4.1-6 Querschliffe der 390_Probe D und 420_Probe D (50 µm).....	51
Abbildung 4.1-7 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer 420_Proben	52
Abbildung 4.1-8 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer 390_Proben	53
Abbildung 4.1-9 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer Proben C in vier Zuständen. ..	54
Abbildung 4.2-1 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben vor Korrosion	56
Abbildung 4.2-2 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben nach Korrosion	56
Abbildung 4.2-3 Mit zwei Messsensoren gemessene Kontaktwiderstände der austenitischen Referenzprobe B	57
Abbildung 4.2-4 Kontaktwiderstände ferritischer Proben vor der Korrosion	58
Abbildung 4.2-5 Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der ferritischen Referenzprobe.	58
Abbildung 4.2-6 Kontaktwiderstände der korrodierten ferritischen Proben	60
Abbildung 4.2-7 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit γ'-Nitriden vor und nach der Korrosion	61
Abbildung 4.2-8 Kontaktwiderstände der korrodierten ferritischen Proben mit ε-Nitriden ...	61
Abbildung 4.2-9 Kontaktwiderstände austenitischer 360_nitrierten Proben vor der Korrosion	63
Abbildung 4.2-10Kontaktwiderstände austenitischer 390_nitrierten Proben vor der Korrosion	63

Abbildung 4.2-11 Kontaktwiderstände austenitischer 420_nitrierten Proben vor der Korrosion	64
Abbildung 4.2-12 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von 420_Proben	64
Abbildung 4.2-13 Die Dicke d der s-Phase als Funktion von Behandlungszeit und Temperatur für einen plasmanitrierten austenitischen Stahl 1.4307. Quelle: [39].....	65
Abbildung 4.2-14 Kontaktwiderstände der Proben A in vier Zuständen vor der Korrosion ...	66
Abbildung 4.2-15 Kontaktwiderstände korrodierter austenitischer Referenzproben	68
Abbildung 4.2-16 Kontaktwiderstände korrodierter austenitischer 360_nitrierten Proben ..	68
Abbildung 4.2-17 Kontaktwiderstände der korrodierten Proben A in vier Zuständen.....	69
Abbildung 4.2-18 Kontaktwiderstände der korrodierten Proben B in vier Zuständen.....	69
Abbildung 4.2-19 Kontaktwiderstände der korrodierten Proben C in vier Zuständen.....	70
Abbildung 4.2-20 Kontaktwiderstände der korrodierten Proben D in vier Zuständen.....	70
Abbildung 4.2-21 Mit zwei Messsensoren gemessene Kontaktwiderstände der korrodierten 360_Probe A	70
Abbildung 4.2-22 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 vor der Lagerung.....	71
Abbildung 4.2-23 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen gestrahlter, geschliffener, polierter Proben	72
Abbildung 4.2-24 Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächen gestrahlter Probe und 120P_Probe	72

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Wichtige Legierungselementen und ihre Einflüsse auf die Eigenschaften der Stähle [22] [21]	26
Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung der austenitischen Stähle von Stauberstahl.com .	44
Tabelle 3 Probendarstellung der austenitischen Stähle	44
Tabelle 4 Nomenklatur der untersuchten austenitischen Proben	44
Tabelle 5 Chemische Zusammensetzung von Stahl 1.2343 von Stauberstahl.com	45
Tabelle 6 Probendarstellung des ferritischen Stahls	45
Tabelle 7 Kontaktwiderstände der ferritischen Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm ²	59
Tabelle 8 Kontaktwiderstände der austenitischen Proben bei Anpressdruck mit 138 N/cm ² vor Korrosion	62
Tabelle 9 Kontaktwiderstände der austenitischen Proben bei Anpressdruck mit 138 N/cm ² nach Korrosion	67

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AISI	American Iron and Steel Institute
BPP	Bipolarplatten
bspw.	Beispielsweise
BZ	Brennstoffzellen
bzw.	Beziehungsweise
D.h.	Das heißt
DIN	Deutsche Industrienorm
DOE	United States Department of Energy
etc.	etcetera
EN	Europäische Normen
IK	Interkristalline Korrosion
ISO	Internationale Organisation für Normung
GDL	Gasdiffusionsschicht
kfz	Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
krz	Kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MK	Mischkristalle
PEM	Polymerelektrolyte
PEMFC	Polymerelektrolyte-Brennstoffzelle
SHE	Normalwasserstoffelektrode
u.a	Und andere/anderes
usw.	Und so weiter
Z.B.	Zum Beispiel

V. Symbolverzeichnis

A	Fläche
A_s	Scheinbare Kontaktfläche
A_t	Tragende Kontaktfläche
A_w	Wirksame Kontaktfläche
a	Radius des a-spots
F	Faradaysche Konstante
F	Ladungsmenge
F	Kontaktkraft

G	Die freie Enthalpie
H	Härte
I	Strom
I_A	Der anodische Teilstrom
I_K	Der kathodische Teilstrom
I_{Korr}	Korrosionsstrom
J	Stromdichte
J_{Korr}	Korrosionsstromdichte
J_{max}	Passivierungsstromdichte
J_{min}	Passivstromdichte
l	Länge des Leiters
l_r	Einzelmessstrecke
m	Die korrodierte Metallmasse
M	Die molare Masse des Metalls
n	Menge der Elektronen
Q	Die transportierte elektrische Ladung
R	Elektrischer Widerstand
R_a	Arithmetischer Mittelwert der Rauheit
R_K	Kontaktwiderstand
R_E	Engewiderstand
R_F	Fremdschichtwiderstand
R_q	Quadratischer Mittelwert der Rauheit
R_s	Restwert des Kontaktwiderstand
S1	(111) - Reflex des expandierten Austenits
S2	(200) - Reflex des expandierten Austenits
s-Phase	Expandierter Austenit
T	Temperatur
U	Die elektrochemische Zellspannung
U_A	Aktivierungspotenzial
U_D	Durchbruchspotenzial
U_{Diff}	Potenzialdifferenz
U_F	Frittspannung
U_{Ist}	Elektrodenpotenzial
U_P	Passiverungspotenzial
U_R	Ruhepotenzial
U_{Ref}	Potenzial der Referenzpotenzial
U_S	Frittschlussspannung

U^0	Normalpotenzial
U^*	Gleichgewichtspotenzial
U^*_{AN}	Anodisches Gleichgewichtspotenzial
U^*_{KA}	Kathodisches Gleichgewichtspotenzial
z	Ladungszahl der Metallionen
α	Ferrit
γ	Austenit
γ_N	Expandierter Austenit
κ	Elektrische Leitfähigkeit
ρ	Spezifischer Widerstand
σ	Spezifischer Hautwiderstand
y	Dicke der Schicht
$\text{\AA}$	Ångström

1. Einleitung

Im Laufe der Zeit werden die Umweltprobleme für die Menschen immer wichtiger. Laut des europäischen Klimaschutzplans sieht das Klimaziel für 2020 vor, die Emissionen um 40% gegenüber dem Vergleichsjahr 1990 zu verringern und weiterhin am Ende im Jahr 2050 eine Reduktion der Treibhausgase um 80 bis 95 Prozent gegenüber 1990 zu erreichen.

Im Alltag versucht man weniger Verpackungen zu benutzen und mehr Fahrrad statt Auto zu fahren. Trotzdem verlangsamt sich das Erderwärmung nicht, weil der Großteil der Abgasemissionen aus Industrien und Verkehrsmitteln der ganzen Welt zurzeit noch nicht vermieden werden können. Jetzt bemühen sich die Menschen, die gleiche Leistung mit weniger oder ohne Abgase und Schadstoffe zu produzieren. In den letzten zehn Jahren haben Hybrid- und Elektrofahrzeuge einen großen Fortschritt gemacht, dadurch wurden zum Teil der Benzin- und Dieselautos ersetzt, was zur Reduzierung der Abgase beiträgt.

Das Ziel ist ebenfalls, emissionsfreie und nachhaltige Energiequellen zu finden und zu benutzen, damit die Abhängigkeit vom Erdöl reduziert werden kann. Strom ist überall notwendig, da die elektrische Energie in kinetische-, Licht- oder Wärmeenergie umgeformt werden kann. Als bekanntes Beispiel ist die Stromversorgung durch regenerative Energien wie Solarenergie, Windenergie Wasserkraft etc. Im Jahr 2019 erreichte der Anteil erneuerbarer Energien in Deutschland eine Höhe von 17.1%, er näherte sich bereits dem Ziel des Jahres 2020.

Die elektrische Energie kann ebenfalls aus chemischer Energie umgeformt werden. Brennstoffzellen (BZ) werden derzeit als eine effiziente Energiequelle betrachtet, sie können in Automobilindustrien, Raumfahrt, Heizungen u.a. eingesetzt werden. Ihr Arbeitsprinzip ist grundsätzlich die elektrochemische Reaktion des Brennstoffs (z.B Wasserstoff) mit einem Oxidationsmittel (z.B Sauerstoff), wobei Wasser, Strom und Wärme entstehen. Wegen des sauberen Produkts der Reaktion haben die BZ für die Umwelt den Vorteil, praktisch schadstofffrei zu arbeiten. Der andere wichtige Vorteil der BZ ist der hohe Stromwirkungsgrad. Für den Wirkungsgrad der BZ spielt das Kernelement – Bipolarplatte (BPP) eine entscheidende Rolle.

Die Bipolarplatten befinden sich in Brennstoffzellenstack, in dem die Elektrodeneinheiten durch Bipolarplatten miteinander physikalisch und elektrisch leitend verbunden sind, somit werden der Wasserstoff und Sauerstoff der Reaktionszone zugeführt und die aus Wasserstoff aufgenommenen Elektronen können zum Sauerstoff geleitet werden. Deswegen muss das Material der Bipolarplatten oder deren Beschichtung sowohl eine exzellente elektrische Leitfähigkeit als auch eine dauerhafte Korrosionsbeständigkeit wegen der elektrochemischen

Vorgänge besitzen. Außerdem sollten die Bipolarplatten ebenfalls gut Warmleitfähig sein, da die während der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff entstehende Wärme ausgeführt werden muss. Aus diesem Grund ist die Oberflächentechnik zur Beschichtung der Bipolarplatten von enormer Bedeutung für eine effektive Funktionalität der gesamten Brennstoffzelle.

Die Bipolarplatte ist nicht serienmäßig produzierbar, da die Materialien sowie die Fertigung der Bipolarplatten einen großen Anteil an den Produktionskosten der Brennstoffzellen haben. Forschungsbedarf bei Bipolarplatten besteht im Bereich der Kostengünstigen Materialien und serienmäßiger Fertigung, parallel sind die hohen Anforderungen an die elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit zu berücksichtigen. Hinsichtlich des Forschungsbedarfs und Einsatzpotenzial werden die Brennstoffzellen künftig weiterhin entwickelt und der Markt ausgeweitet.

Die Zielsetzung dieser Studienarbeit ist, die Lösungen zur Herstellung der Bipolarplatten mit den gewünschten Funktionalitäten zu erarbeiten. Dazu sollen die experimentellen Versuche zur Messung des Kontaktwiderstands und der elektrochemischen Korrosion der angefertigten Testproben stattfinden, durch die Auswertung der Messergebnisse werden die Korrosionsbeständigkeit und elektrische Leitfähigkeit der Testproben veranschaulicht. Danach folgt die Durchführung der Bearbeitung, Analytik und Prüfung der BPP-Oberflächen, um die möglichen Gründe für die durch Oberflächenbehandlung verursachte Änderung der Eigenschaften herauszufinden. Zum Schluss werden die Lösungen zur Herstellung der funktionsoptimalen, günstigen und dünnen Bipolarplatten diskutiert

2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel umfasst die grundlegenden Kenntnisse, die für die vorliegende Studienarbeit benötigt werden. Zuerst wird der Hintergrund der Brennstoffzellen vorgestellt, es geht um den Aufbau, die Funktionsweise, die heutigen technischen und wirtschaftlichen Zustände, die vorhandenen Probleme der Brennstoffzellen. Anschließend wird die Bedeutung der Bipolarplatten auf Brennstoffzellen beschrieben. Im Hinblick auf Grundlagen elektrochemischer Korrosion und elektrischer Leitfähigkeit werden die Materialien der Bipolarplatten im Besonderen betrachtet, dafür werden die Reaktionsgleichungen der Korrosion, Stromdichtepotenzialkurve und die relevanten Einflussfaktoren des Kontaktwiderstandes dargestellt.

Um die Eigenschaften der Bipolarplatten zu verbessern, wird die Oberflächentechnik zur Behandlung der Oberflächen wie Beschichtung und Diffusion eingeführt. Durch Oberflächenmodifizierung ändert sich die Randschicht des Materials und weiterhin die Korrosionsbeständigkeit, Verschleißbeständigkeit usw. Ein Behandlungsverfahren ist das plasmagestützte Diffusionsverfahren, welches durch das Eindiffundieren von nichtmetallischen Elementen in einer ionisierten Gasatmosphäre erfolgt, dadurch werden z. B. die Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit beeinflusst. Das Verfahren Plasmanitrieren wird am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

2.1. Brennstoffzellen

2.1.1. Grundlagen der Brennstoffzellen

Christian Friedrich Schönbein (1799–1868, Basel) entdeckte das Prinzip von Brennstoffzellen, im Jahr 1939 wurde die erste Brennstoffzelle von William Robert Grove (1811-1896, Rechtsanwalt), ein britischer Jurist und Physikochemiker, entwickelt. In den 1950er Jahren wurden die Anwendungsmöglichkeiten der BZ für die Raumfahrt entdeckt, in den 1960er Jahren wurden die BZ in Satelliten und Raumkapseln eingesetzt, sowie seit den 1990er Jahren in Elektrofahrzeuge. Bislang hat sich der Einsatzbereich der Brennstoffzellen vergrößert, neben der Raumfahrt können die Brennstoffzellen als eine elektrische Energiequelle für Verkehrsmittel, stationären Anlagen und etc. in der Industrie usw. angewendet werden [1].

Grundsätzlich sind die Brennstoffzellen Energiewandler, in denen die chemische Energie zur elektrischer und Wärmeenergie gewandelt wird. Die chemische Energie resultiert aus der Reaktion zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel, abhängig von

dem verwendeten Brennstoff werden die Brennstoffzellen in unterschiedlichen Typen eingeteilt. Außer Wasserstoff können die Brennstoffe, Methanol oder eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sein [2]. Die Abbildung 2.1-1 zeigt eine Übersicht von den bisher wichtigsten Brennstoffzellentypen.

TYP	ELEKTROLYT	ANODE	ZELL- REAKTION	KATHODE	ARBEITS- TEMPERATUR	ELEKTR. WIRKUNGSGRAD	MERKMALE	ANWENDUNGEN
PEMFC	Protonenleitende Membran	H ₂	→	O ₂ Luft	80 °C	50-70 %	Hohe Leistungsdichte Flexibles Betriebsverhalten	Fahrzeuge Raumfahrt Militär Stromerzeugung
DMFC	Protonenleitende Membran	Methanol	→	O ₂ Luft	80-120 °C	20-30 %	Diffusion von Methanol	Portable Stromerzeugung Batterieersatz
AFC	Wässrige Kalilauge	Reinst-H ₂	←	Reinst-O ₂	60-80 °C	60-70 %	Reines O ₂ Reines H ₂ CO ₂ -empfindlich	Raumfahrt Militär
PAFC	Phosphorsäure	Erdgas H ₂	→	Luft O ₂	200 °C	40-55 %	Korrosionsprobleme	Stromerzeugung Blockheizkraftwerk
SOFC	Zirkonoxid	Erdgas CO H ₂	←	Luft	900-1000 °C	45-65 %	Hochtemperaturkeramik Korrosionsprobleme	Stromerzeugung Blockheizkraftwerk
MCFC	Alkalikarbonatschmelze	Erdgas H ₂	←	Luft O ₂ CO ₂	650 °C	45-55 %	Komplexe Prozessführung Korrosionsprobleme	Stromerzeugung Blockheizkraftwerk

Abbildung 2.1-1 Brennstoffzellentypen, Quelle: [2]

Die Polymerelektrolyte-Brennstoffzelle (PEMFC), welche in dieser Studienarbeit betrachtet wird, ist in Form von BZ-Stacks einzusetzen, in dem mehrere Brennstoffzellen zusammengestapelt werden. Eine typische Struktur einzelner PEM-Brennstoffzelle wird durch in Abbildung 2.1-2 dargestellt. Der Wasserstoff wird als Brennstoff bei der Anode zugeführt wird, und bei der Kathode wird Sauerstoff zugeführt. Elektroden liegen getrennt auf beiden Seiten der Elektrolytmembran. Bei Anode dissoziiert der Wasserstoffmolekülen zu Elektronen und Wasserstoffionen, die Elektronen wandern durch den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode und die Wasserstoffionen diffundieren durch die Membran zur Kathode. Auf der Kathodenseite lässt sich der Sauerstoff mit hineingebrachten Protonen kombinieren und dadurch entsteht Wasser. Die Elektronen werden von Elektrolyten zurück zur Anode transportiert, somit entsteht der Gleichstrom [1, pp. 77-78]

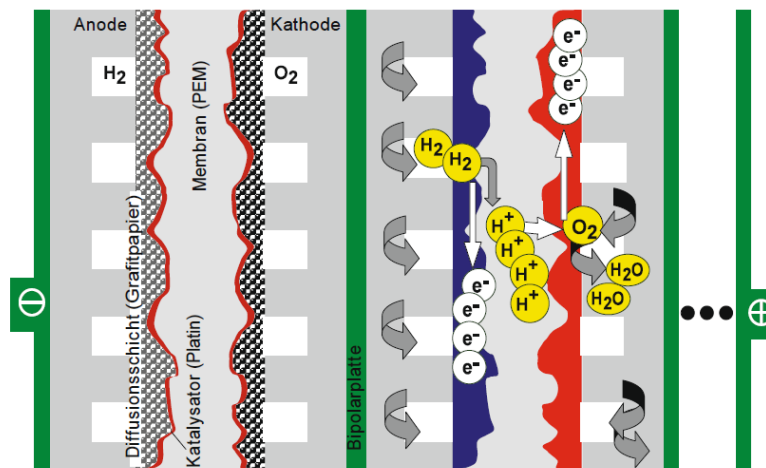
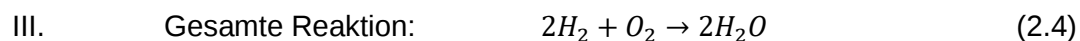
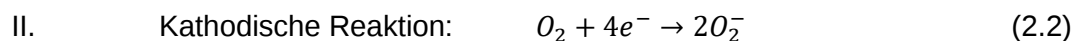
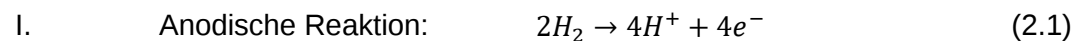


Abbildung 2.1-2 Prinzipieller Aufbau der PEM-Brennstoffzelle. Quelle: [1, p. 77]

Die Reaktion basiert auf folgenden Gleichungen:



Daraus ist zu erkennen, dass die Brennstoffzellen nur Wasser und Wärme durch die chemischen Reaktionen erzeugen, aus diesem Grund werden die Wasserstoff-Brennstoffzellen derzeit als saubere Energiequelle betrachtet, die keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt hat.

Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus drei Hauptelementen: Zwei Bipolarplatten, die an den beiden Seiten liegen, und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die zwischen den Bipolarplatten liegt. Die Bipolarplatten tragen die Gase gleichmäßig zur MEA, in der MEA finden die Reaktionen statt, wodurch Strom und Wärme erzeugt werden. Der Aufbau von MEA wird in Abbildung 2.1-3 dargestellt. GDL ist die Gasdiffusionsschicht, die für eine Gleichverteilung der zugeführten Gase über die Zellenflächen sorgt. Außerdem wird das Reaktionsprodukt-Wasser abgeführt. Weiterhin werden die Gase zur Elektrode transportiert, woraufhin der Katalysator beschichtet wird, damit sich die Reaktionszone vergrößert. In der Mitte von MEA ist eine Elektrolytmembran, die am häufigsten aus Polytetrafluorethylen besteht. Die Elektrolytmembran besitzt keine Elektronenleitfähigkeit jedoch eine hohe Protonenleitfähigkeit, somit können die Elektrodenräume gasdicht getrennt werden [1, pp. 77-78]

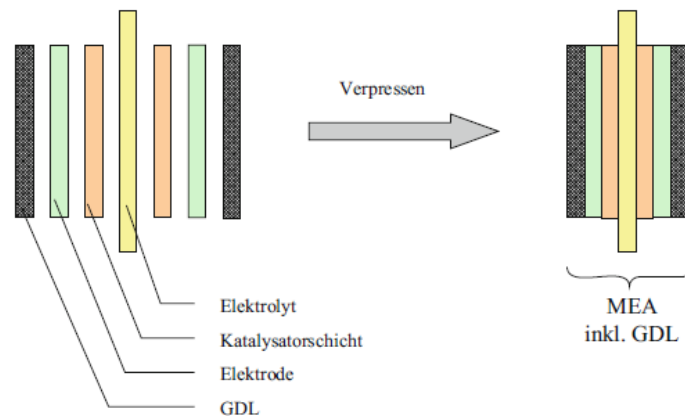


Abbildung 2.1-3 Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit. Quelle: [3]

Die PEM-Brennstoffzelle besitzt eine hohe Leistungsdichte von 0,1 bis 0,6 W/cm². Außerdem ist die PEM-Brennstoffzelle kurzschlussfest und einfach zu regeln, auf wechselnde Lasten reagiert sie schnell. Sie können für die Null-Emission-Fahrzeuge, die regenerative Nutzung des Solarwasserstoffs und die Konversion von Biomasse angewendet werden [1, pp. 77-78].

Ein wesentlicher Nachteil der Brennstoffzellen sind die Kosten. Die hohen Herstellkosten sind ebenfalls die Schwierigkeit zur Ermöglichung der Großserienfertigung der Brennzellen. Dies liegt an der Herstellung der BPP, wobei das Material eine wichtige Rolle spielt. Die Abbildung 2.1-4 stellt eine typische Kostenverteilung eines BZ-Stacks dar. Das Material der BPP beträgt 17% der Gesamtkosten und kann zur Reduzierung der Gesamtkosten beitragen. Deswegen ist es sinnvoll, ein kostengünstiges Material mit den geforderten Eigenschaften zu finden.

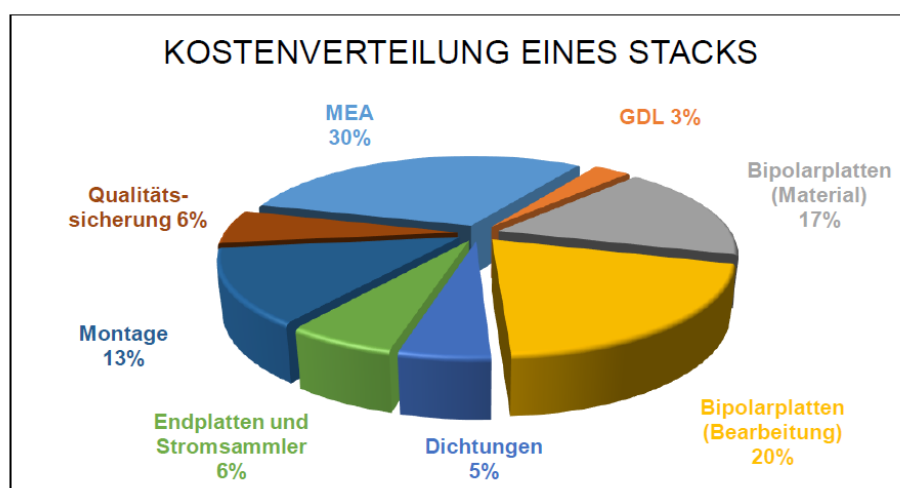


Abbildung 2.1-4 Kostenverteilung eines Stacks. Quelle: Schmitz, S., 2012. Skript zur Vorlesung "Mobile Brennstoffzellenanwendungen" WS 2012/2013, s.l.: Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik. TU Braunschweig.

2.1.2. Das Kernelement – Bipolarplatte

Außer MEA ist die Bipolarplatte ein Kernelement der Brennstoffzellen. Aus der Kostenverteilung des Stacks ist festzustellen, dass der Anteil von BPP insgesamt 37% der Kosten besetzt, beweist die Wichtigkeit der BPP für ein BZ-Stack. Die Abbildung 2.1-5 hilft beim Verstehen der Funktionen der BPP. In einem Brennstoffzellenstack befinden sich mehrere Bipolarplatten, durch die die einzelnen Zellen zu einem Stack zusammengefügt werden. Die Bipolarplatten und MEA sind wiederholt bis auf die Endplatten angeordnet. Der negative Pol befindet sich auf der Wasserstoffseite einer Einzelzelle und der positive Pol befindet sich auf der Sauerstoffseite anderer Einzelzelle, durch die dazwischen liegende Bipolarplatte fließen die Elektronen von der Anode einer Zelle zur Kathode der anderen Zelle. Die Bipolarplatten sind für den Stromdurchfluss und die Wärmeabfuhr zuständig. Der erzeugte Strom muss ohne Unterbrechung und mit möglichst geringen Verlusten abgeleitet werden. Die Wärme, die sowohl durch Widerstände als auch durch chemische Reaktionen erzeugt wird, muss durch Bipolarplatten abgeführt werden.

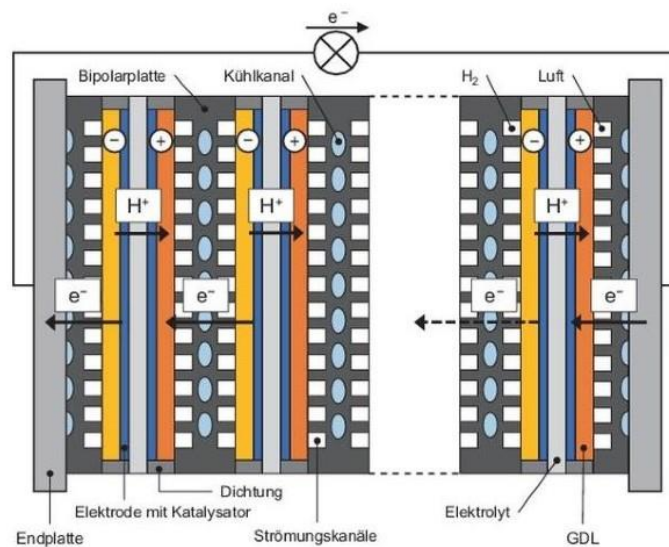


Abbildung 2.1-5 Aufbau eines Brennstoffzellenstacks. Quelle: [3]

Hinsichtlich der Funktionen werden hohe Anforderungen an Bipolarplatten gestellt. Grundsätzlich müssen sie eine gute Festigkeit, Robustheit, Gasdichtheit, thermische und elektrische Leitfähigkeit besitzen. Gleichzeitig ist eine hohe Korrosionsbeständigkeit erforderlich. Für eine günstigere Herstellung sollen nicht nur die BPP möglichst leicht und dünn sein, sondern auch die Materialkosten und Verarbeitungskosten möglichst niedrig sein [4]. Bipolarplatten können aus Grafit, (beschichtetem) Metall, Grafit-Polymer-Compound und Keramik zusammengesetzt sein, welche derzeit als Werkstoffe für die Bipolarplatten verwendet werden [3].

Graphit oder Grafit-Polymer-Compound-Bipolarplatten besitzen zwar gute elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit, aber die Stabilität von Kohlenstoff bzw. Grafit unter den üblichen PEMFC Betriebsbedingungen ist nicht befriedigend, da unter dauerhafter Belastung mit Wärme und Sauerstoff das Grafit aus der Plattenoberfläche verschwinden kann. Außerdem ist Grafit mit hoher Reinheit kostspielig. Grafit-Polymer-Compound-Bipolarplatten sind brüchig und benötigen eine Versiegelung von Restporositäten [4]. Wegen der fehlenden Stabilität von Grafit haben die graphitbasierten Bipolarplatten eine höhere Dicke von 1,5-3,5 mm, während die metallischen Bipolarplatten mit gleicher Leistung eine Dicke von 0,1 mm haben [5].

Bei der vorliegenden Studienarbeit handelt es sich um metallische Bipolarplatten. Heutzutage werden viele metallische Werkstoffe wie Edelstähle, Aluminium, Aluminiumlegierungen, Titan, Titanlegierungen etc. untersucht. Der Vorteil ist die Gasdichtheit, denn trotz einer geringen Schichtdicke weist die Metallbipolarplatte eine gute Gasdichtheit auf. Gegenüber graphitischen Platten haben die metallischen Bipolarplatten ein geringeres Gewicht sowie geringes Volumen. Bei der Serienproduktion beanspruchen die metallischen Bipolarplatten einen geringeren Kostenanteil. Eine Herausforderung der Metalle ist die Korrosion, da die unedlen Metalle unter den PEMFC-Betriebsbedingungen meistens nicht säurebeständig sind und zur Korrosion neigen. Die Korrosionsprodukte beeinflussen weiterhin die elektrische Leitfähigkeit.

2.2. Korrosion der metallischen Werkstoffe

Korrosion ist in der DIN EN ISO 8044 (ehemals DIN 50900 Teil 1) wie folgt definiert: „Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt (Korrosionserscheinung) und zur Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteiles oder eines ganzen Systems (Korrosionsschaden) führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.“ Korrosion bewirkt eine messbare Veränderung des Werkstoffes, die zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder sogar eines ganzen Systems führen kann [5]. Bei Bipolarplatten kann die Korrosion die Lebensdauer beeinträchtigen und Erhöhung des Verlustes verursachen. Im Kapitel 2.2 werden die Korrosionsverhalten von drei Aspekten diskutiert.

Zuerst ist der statische Aspekt der Korrosion zu untersuchen, mit Hilfe vom 2. Hauptsatz der Thermodynamik und daraus abgeleitete Nernstsche Spannungsreihe stellt fest, ob

das Metall im Korrosionsmedium korrodieren kann. Ist die Reaktion zwischen Metall und Korrosionsmedium möglich, sind die Korrosionsformen und die Geschwindigkeit des Korrosionsabtrags vom kinetischen Aspekt anzusprechen. Bei der Korrosion in wässrigen Medien werden die elektrischen Ströme, Zellspannungen und der Masstransport durch den Elektrolyten mittels Faradayscher Gesetze ¹ in Zusammenhang gebracht, welche als Stromdichtepotenzialkurve dargestellt werden, durch die die Korrosionsgeschwindigkeit und Korrosionsneigung ermittelt werden. Als Dritte ist der chemische Aspekt zu berücksichtigen, welcher die chemischen Reaktionen und die Reaktionsprodukte betreffen.

2.2.1. Grundlagen elektrochemischer Reaktion

Korrosion ist die Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die Korrosionsprodukte und Korrosionsschäden können die Funktion metallischer Bipolarplatten beeinträchtigen. Bei der Korrosion ist zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosion zu unterscheiden. Die chemische Korrosion liegt vor, wenn der metallische Werkstoff unmittelbar mit einer nichtleitenden Umgebung zusammentrifft und reagiert, während die elektrochemische Korrosion auftritt, wenn sich das elektrisch leitfähige Metall in Kontakt mit dem ionisch leitfähigen Elektrolyt befindet, durch die Ausbildung eines Stromkreises zwischen Elektrolyt und Metall findet die Metallauflösung statt [6].

Hinsichtlich der Arbeitsumgebung der Bipolarplatten liegt der Schwerpunkt in der vorliegenden Studienarbeit auf der elektroytischen Korrosion, die zur elektrochemischen Korrosion gehört. Die Reaktionen zwischen metallischen Werkstoffen und dem Elektrolyt sind mit dem Transport der geladenen Teilchen verknüpft und stoßen Elektrolysevorgänge an, daher wird die Korrosion der Metalle im Elektrolyt als elektrolytische Korrosion bezeichnet [6]. Wenn das Metall sich im Elektrolyt befindet, in dem das Metall korrodieren kann, geht das Metall als Ion (Me^{z+}) in die Lösung und lässt die im Elektronen ($z \cdot e^-$) im Metall zurück. Das Faradaysche Gesetz beschreibt diesen Auflösungsprozess [6]:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (2.5)$$

m = korrodierte Metallmasse (g)

M = molare Masse des Metalls ($g \cdot mol^{-1}$)

Q = die transportierte elektrische Ladung (As)

¹ Faradayscher Gesetze sind die Grundgesetze der Elektrochemie und der Elektrolyse, sie beschreiben den Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz bei elektrochemischen Reaktionen.

z = Ladungszahl der Metallionen

F = Faradaysche Konstante (As mol^{-1})

Wenn Metallionen in die Lösung gehen und gleichzeitig die gleiche Anzahl wieder in den metallischen Zustand versetzt wird, heißt dieses elektrische Phänomen Gleichgewicht [7].

2.2.1.1 Gleichgewichtspotential und Polarisation

Bei einem Korrosionsvorgang wird der anodische Auflösungsstrom durch die kathodische Reaktion (wird auch Redoxreaktion genannt), die die Elektronen verbraucht, aufrechterhalten. Der metallische Werkstoff ist die Anode, sich auflösende Metallatome gehen in den Ionenzustand über, diese Reaktion an der Anode wird als Oxidation bezeichnet. [6]. Unter Reduktion versteht man die Überführung der Metallionen in den metallischen Zustand, indem sich die Metallionen im Elektrolyt (Kathode) mit den Ionen und/oder Molekülen aus der Kathode verbinden [7] (Siehe Abbildung 2.2-1)

Bei der Reduktion und Oxidation werden die elektrischen Ladungen (Me^{n+} , ze^-) verschoben bzw. getrennt, die positiven und negativen Ladungen erzeugen eine Ladungsdoppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt, an der ein elektrischer Potentialsprung auftritt, dieses elektrische Phänomen wird als Galvanispannung bezeichnet. Walter Hermann Nernst (1864-1941) hat im Jahr 1920 mit einer Halbzelle (Siehe Abbildung 2.2-1) den Potentialsprung erklärt:

Die Halbzelle setzt sich aus einer in Elektrolyt getauchten Metallelektrode zusammen, der Elektrolyt enthält positiv geladene Metallionen und vereinzelt negativ geladene Ionen (z.B. Cl^-), solche Ionen können mit dem Metall ein lösliches Salz bilden.

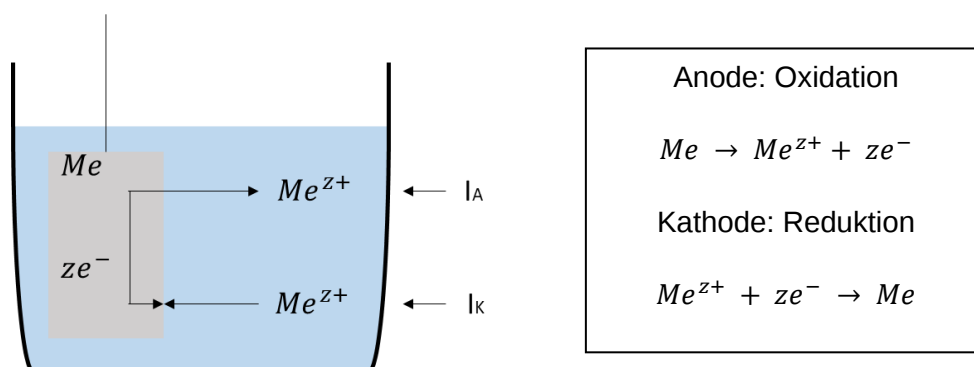


Abbildung 2.2-1 Halbzelle und Teilreaktionen der Elektroden

Im Stromkreis zwischen Metall und Elektrolyt fließt der anodische und kathodische Teilstrom. Der durch die anodische Reaktion erzeugte positiven Ionenstrom ist der anodische Teilstrom I_A , der dazu entgegengerichtete Strom ist der kathodische Teilstrom I_K .

Bei den beschriebenen Reaktionen entstehen ein kathodischer und anodischer Teilstrom, da positiv geladene Metallionen zuerst in die Elektrolytlösung übergehen (anodischer Teilstrom I_A) und von der negativ aufgeladenen Metalloberfläche angezogen werden, diese Treibkraft heißt Osmotischer Druck; Zur Entladung von Metallionen findet eine Metallabscheidung statt, der kathodische Teilstrom I_K fließt dem anodischen Teilstrom entgegen. Wenn die beiden Ströme ausgeglichen sind, entspricht dieser Zustand dem Gleichgewicht. Unter Gleichgewichtspotential ist ein Potenzial zu verstehen, dessen Reaktionsumsatz Null ist [6]. Ist ein Faradayscher Strom mit Elektroden durchflossen werden die Ionen durch den Elektrolyten in die eine oder in die andere Richtung transportiert, das Gleichgewicht wird zerstört. Dies wird als Polarisation bezeichnet [8].

2.2.1.2 Die Nernstsche Normalspannungsreihe der Metalle

Eine der Voraussetzungen der elektrochemischen Korrosion ist, dass das Gleichgewichtspotential der Redoxelektrode stets positiver als das Gleichgewichtspotential der Arbeitselektrode sein muss [9, pp. 521-530]. Das Potential der Halbzelle, welches im Gleichgewicht eingestellt ist, gilt als eine Kenngröße für die Korrosionsneigung des Metalls (nach Nernst). Mit dem aus zwei Halbzellen bestehenden Modell (Siehe Abbildung 2.2-2) kann eine Spannungsdifferenz dazwischen gemessen werden.

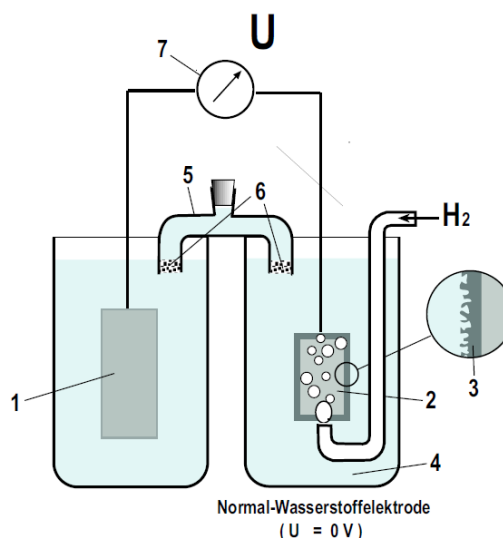


Abbildung 2.2-2 Messung der Spannungsdifferenz zweier Halbzellen: Arbeitselektrode (1), Platinelektrode (2), poröse Platinschicht (3), Salzsäure (4), Elektrolyt-Brücke (5), feinporige Glasfritten (6), hochohmiges Voltmeter (7). [8]

Zwei Halbzellen aus Arbeits- und Gegenelektrode im gleichen oder unterschiedlichen Elektrolyten bilden eine elektrochemische Zelle, über die Elektrolyt-Brücke können die beiden Elektrolyten in Kontakt kommen. In der linken Halbzelle taucht die Arbeitselektrode ein und in der rechten Halbzelle taucht die Wasserstoffelektrode ein, welche als Normalwasserstoffelektrode (engl. standard hydrogen electrode, SHE) bezeichnet wird. Die Wasserstoffelektrode besteht aus einem mit Wasserstoffgas umspülten Platinblech, das in einer Salzsäure der Protonenaktivität $a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ bzw. $b(\text{H}^+) = 1,184 \text{ mol/kg}$ bei Normbedingungen: $T = 298,15 \text{ K} = 25 \text{ °C}$ und $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, liegt. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen wird als das Normalpotenzial U^0 (engl. standard potential) bezeichnet, das die Oxidierbarkeit eines Redoxsystems anzeigt. Wenn die Differenz der Elektrodenpotentiale positiv ist, arbeitet die Zwei-Halbzellen-Anordnung als Batterie. [10]

$$U^0 = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}} \quad (2.6)$$

Die Metalle, deren Potentiale durch diese Methode gemessen werden, werden nach ihrem Spannungswert gegenüber Wasserstoff in einer Zahlenreihe angeordnet, so führte Nernst die Normalspannungsreihe der Metalle ein. Die praktische Spannungsreihe stellt die Abbildung 2.2-3 dar. Der Wasserstoff wurde von Nernst willkürlich als Bezugspunkt ausgewählt, auf der linken Seite des Wasserstoffs liegen die unedlen Metalle und auf der rechten Seite liegen die Edelmetalle. Bei der Normalspannungsreihe gilt, je negativer das Normalpotenzial eines Metalls ist, desto größer ist seine Neigung zu korrodieren [10].

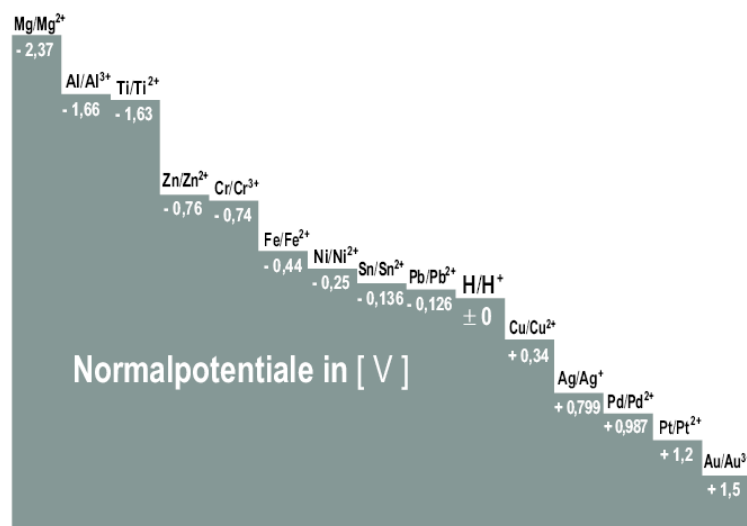


Abbildung 2.2-3 Normalspannungsreihe nach Nernst, Quelle: [8]

Bei der elektrochemischen Korrosion strebt der metallische Werkstoff durch Elektronenabgabe nach einem energetisch günstigeren Zustand, die Treibkraft ist die Änderung der freien Enthalpie während der Reaktion. Die Richtung der

Energieumwandlung benennt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik² [6]. Die daraus abgeleitete Nernstschen Spannungsreihe der Metalle beantwortet, ob die Korrosion bei einem metallischen Werkstoff im Elektrolyt passieren kann. Die Reaktionsvorgänge können spontan ablaufen, wenn sich bei konstantem Druck und gegebener Temperatur die freie Enthalpie G verkleinert, also die Bedingung

$$G_{Ende} - G_{Anfang} = \Delta G < 0 \quad (2.7)$$

erfüllt wird. Nach Ableitung (Siehe Anhang II) erhält man:

$$\Delta G = U \cdot n \cdot F \quad (2.8)$$

U ist die elektrochemische Zellspannung. F ist die Ladungsmenge, n ist die Menge der Elektronen, somit bedeutet $n \cdot F$ die Ladungsmenge, die nach Faraday von n -wertigen Ionen pro Mol transportiert wird. Hinsichtlich der Proportionalität zwischen U und ΔG ist bewiesen, dass je negativer das Normalpotenzial ist, desto größer ist die Neigung eines Metalls zur Oxidation [8] [10].

In der Praxis reagieren nicht alle metallische Werkstoffe nach der Normalspannungsreihe, da auf der Oberfläche mancher Metalle (z.B Aluminium, Titan und Chrom) durch Oxidation eine Passivschicht, die eine Schutzwirkung gegen Korrosion bietet, gebildet wird. Solche Metalle werden als passivbare Metalle betrachtet. Die Legierungen können sich auch passiv verhalten, besonders eine FeCr-Legierung mit ca. 13% Chrom besitzt vergleichbare Passivitätseigenschaften wie Chrom selbst [6]. Die Unterschiede der Korrosionsverhalten zwischen passivbaren und nichtpassivbaren metallischen Werkstoffen können durch Stromdichte-Potentialkurven veranschaulicht werden.

2.2.1.3 Polarisationskurven (Stromdichte-Potentialkurven)

Polarisationskurven werden auch Strom(I)/Stromdichte(J)-Potential(U)-Kurven genannt, die den Ablauf der elektrochemischen Korrosion charakterisieren und die Bewertung des Korrosionsverhaltens eines Werkstoffs ermöglichen. In der Realität wird in der Regel die auf 1 cm^2 Elektrodenfläche bezogene Stromdichte(J) ermittelt. Die Messung der Stromdichte-Potentialkurven erfolgt mit dem in Abbildung 2.2-4 dargestellten Drei-Elektroden-Messsystem.

² Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik siehe [7] D6-D8

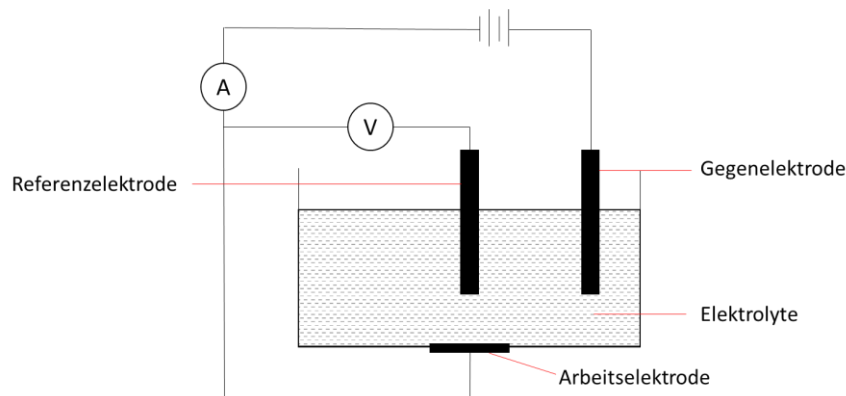


Abbildung 2.2-4 Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messsystem

Die Arbeitselektrode ist die Metallprobe, die mit Potentiometer verbunden. Die zu untersuchende Fläche A der Metallprobe wird in wässriger Elektrolytlösung eingetaucht, die typischerweise 1-molare H_2SO_4 -Lösung oder 1-molare NaCl -Lösung ist. Die Gegenelektrode besteht aus einem korrosionsbeständigen Werkstoff und dient zur Beaufschlagung der Arbeitselektrode mit einer Stromdichte $J = I/A$. Die Referenzelektrode hat ein bekanntes Potenzial U_{Ref} und misst das Elektrodenpotenzial U_{ist} . Die Summe von U_{Ref} und U_{ist} weicht von der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) ab, die der Bezugspunkt für die elektrochemische Spannungsreihe ist und willkürlich als 0,00 V definiert [11]. Diese Potenzialdifferenz U_{Diff} an der Arbeitselektrode stellen sich in Zusammenhang mit der von außen angelegten Stromdichte J , und diesen Zusammenhang wird durch Stromdichte-Potentialkurve dargestellt [9].

Wird die Arbeitselektrode von außen mit Strom belastet, bedeutet dies zudem, dass die Arbeitselektrode anodisch oder kathodisch polarisiert wird. Fließt der Strom durch die Anode, verschiebt sich das anodische Gleichgewichtspotential U^*_{AN} in positiver Richtung, somit handelt es sich um eine anodische Polarisation; Verschiebt sich das kathodische Gleichgewichtspotential U^*_{KA} in negativer Richtung, ist also die kathodische Polarisation. Bei anodischer Polarisation neigt das Metall zum Korrodieren, bei kathodischer Polarisation wird die Korrosionsneigung geschwächt [8, p. 35]. Dieser Zusammenhang wird durch Polarisationskurven in der Abbildung 2.2-5 dargestellt, wobei die Stromdichte mit i statt mit J zu schreiben ist. Der Schnittpunkt der Summenstromdichte-Potential-Kurve mit der Abszisse U ist das Ruhepotential U_{R} , an dem gleich große positive und negative Stromdichten vorliegen.

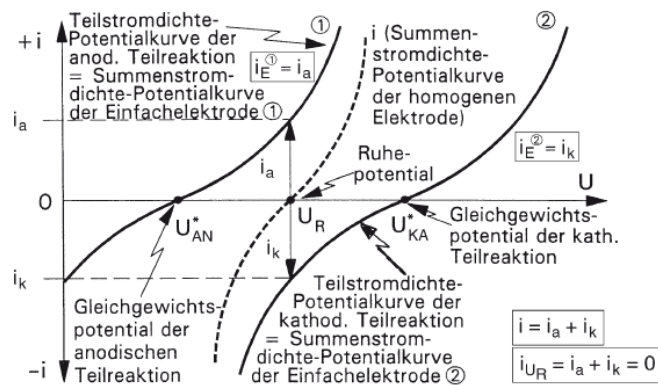


Abbildung 2.2-5 Summenstromdichte-Potentialkurve der Elektrode. Quelle: [6, p. 29]

Wie bereits geschrieben, bei der elektrolytischen Korrosion zwei Teilreaktionen auftreten. Die Kurve ① stellt die anodische Teilstromdichte-Potentialkurve der anodischen Teilreaktion dar und die Kurve ② stellt die anodische Teilstromdichte-Potentialkurve der anodischen Teilreaktion dar. Die Summenstromdichte-Potentialkurve ist die Überlagerung der Kurven ① und ②, welche das Korrosionsverhalten eines metallischen Werkstoffs darstellt [6].

Wenn die kathodische Teilreaktion des Metalls A stärker als die des Metalls B ist, verläuft die kathodische Teilstromdichte-Potentialkurve A flacher mit einem positiveren kathodischen Gleichgewichtspotential und somit liegt das Ruhepotential der Summenstromdichte-Potentialkurve an einer positiveren Stelle, d.h., das Metall A hat kleinere Korrosionsneigung als Metall B. Wie die Stromdichte-Potentialkurven von Arbeitselektroden aus Zink, Eisen, Blei in gleicher Umgebung in der Abbildung 2.2-6 zeigen, dass der Metallabtrag von Platin deutlich geringer als der von Eisen und Zink. Festzuhalten ist, dass sofern keine Passivschicht entsteht, folgendes gilt: je positiver das Ruhepotential ist, desto geringere Neigung hat das Metall zur Korrosion; Je größer die Korrosionsstrom I_{Korr} (Korrosionsstromdichte J_{Korr}) ist, desto schneller korrodiert das Metall. Der Korrosionsstrom lässt sich durch Extrapolation der Tafel-Geraden bestimmen. [9, p. 525].

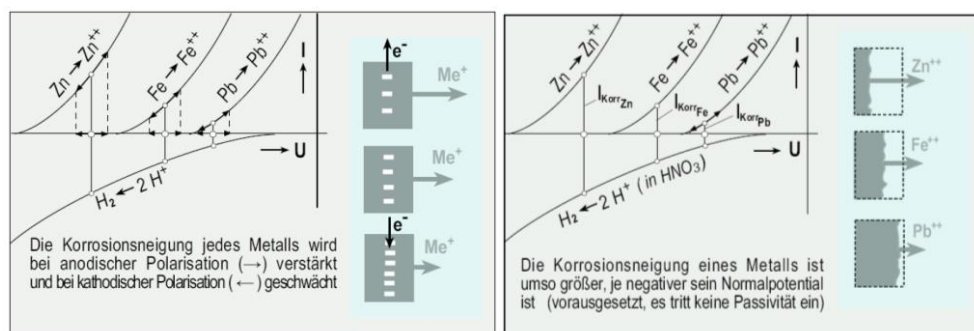


Abbildung 2.2-6 Links: Potentialverschiebung im Zusammenhang mit Korrosionsneigung.

Rechts: Normalpotenzial im Zusammenhang mit Korrosionsneigung. Quelle: [8]

Die Stromdichte-Potentialkurven von passivbaren Metallen zeigen einen abweichenden Verlauf, da ihren Passivschichten eine Widerstandspolarisation verursacht. Wegen der Widerstandspolarisation reduziert sich die Auflösungsstromdichte, wodurch die Metallauflösung verringert werden kann [6]. In der Abbildung 2.2-7 ist die Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls zu erkennen. Die Kurve wird in kathodische und anodische Bereiche unterteilt. Zu Beginn der Messung liegt das Metall als Kathode vor und die Reduktion herrscht durch das korrosive Medium vor, dieser Bereich wird als kathodischer Bereich bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Potentialerhöhung nimmt die kathodische Stromdichte ab und die anodische Stromdichte nimmt zu. Wenn die anodische und kathodische Teilstromdichte gleich groß ist, erreicht das Potential das Ruhepotential U_R , das überdies freies Korrosionspotential genannt wird. Ab diesem Punkt beginnt der anodische Bereich, in dem die Kurven in vier Bereiche unterteilt sind. Zuerst liegt der aktive Bereich vor, in dem die Summenstromdichte durch die anodische Polarisation des Metalls dominiert, wodurch sich die Stromdichte weiter bis zu einem Spitzenwert erhöht: die Passivierungsstromdichte $J_{\max}$, dessen Potenzial heißt Passivierungspotenzial U_P . Im aktiv-passiven Bereich entsteht auf der Metalloberfläche eine dünne Passivschicht, die aus Metalloxiden besteht und sehr chemisch stabil und dicht ist. Infolgedessen fällt die Stromdichte auf einen sehr kleinen Wert der Passivstromdichte $J_{\min}$ ab. Zwischen dem Aktivierungspotenzial U_A und dem Durchbruchspotenzial U_D steht der Passivbereich, in dem die Stromdichte idealerweise konstant auf $J_{\min}$ bleibt. U_D kennzeichnet den Beginn der Auflösung der Passivschicht, weshalb die Stromdichte wieder im transpassiven Bereich zunimmt.

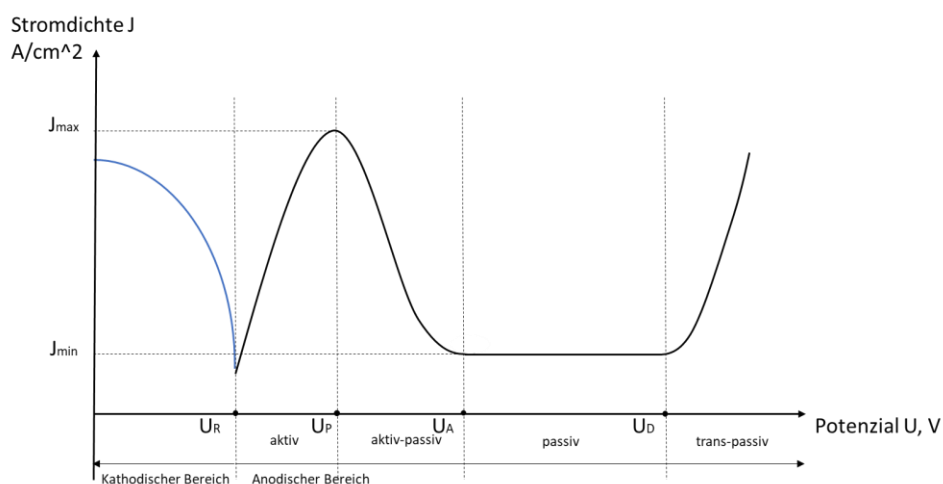


Abbildung 2.2-7 Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls

Neben dem Passivierungsverhalten eines Metalls beeinflusst die Änderung des pH-Werts der Elektrolyte das Korrosionsverhalten. Der pH-Wert wird definiert als der

negative dekadische Logarithmus der Konzentration von Wasserstoffionen. Die Abb. 2.2-8 veranschaulicht das Korrosionsverhalten eines Metalls in Elektrolyten, die sich jeweils auf pH-Wert 1 und pH-Wert 4 einstellen, das Gleichgewichtspotenzial der kathodischen Reaktion verkleinert sich mit zunehmenden pH-Wert, somit verschiebt sich das Ruhepotenzial in negativer Richtung, die Metallauflösung wird verlangsamt. Eine schnelle grafische Übersicht über das Korrosionsverhalten unter Einbeziehung von pH-Werten wird vom Pourbaix-Diagramm dargestellt [8, p. 28].

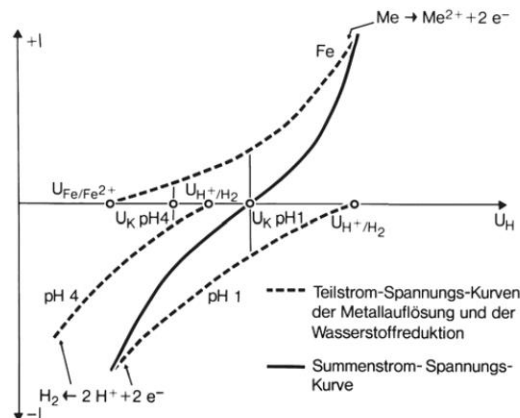


Abbildung 2.2-8 Strom-Spannungskurven der Sauerstoffkorrosion von Eisen, Quelle: [6, p. 31]

2.2.2. Arten der Korrosion

Diese Studienarbeit bezieht sich auf die elektrolytische Korrosion, die für die technische Betrachtungsweise nach der Korrosionsform in elektrochemische Korrosion eingeordnet wird. Die elektrolytische Korrosion findet statt, wenn eine Potenzialdifferenz zwischen den anodischen und kathodischen Werkstoffen, die sich im leitenden Elektrolyt befinden, vorhanden ist. Anhand der Literatur [12] könnten folgende Korrosionsarten in Korrosionszellen auftreten:

1. Gleichmäßige allgemeine Korrosion

Die gleichmäßige allgemeine Korrosion beschreibt einen gleichmäßigen Korrosionsverlauf mit gewissermaßen gleicher Geschwindigkeit auf der gesamten Metalloberfläche, wie in der Abbildung 2.2-9 links gezeichnet wird. Typischerweise findet die allgemeine Korrosion bei niedriglegierten Stählen statt, die sich in feuchter Atmosphäre befinden.

2. Lokalkorrosion

Lokalkorrosion ist auch als ungleichmäßige Korrosion zu verstehen, bei der ein ungleichmäßiger Abtrag auf der Werkstoffoberfläche auftritt. Ursache hierfür ist eine Ungleichmäßigkeit im Werkstoff oder in den Elektrolyten. Ein typisches Beispiel ist in

der Abbildung 2.2-9 rechts die gezeichnete **Lochkorrosion**, die klein erscheinende Korrosionsstellen bzw. punktförmige Löcher in einer passiven Schicht von Metallen, insbesondere von hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen, Titanlegierungen usw., aufweist. Vorwiegend tritt dies bei passivierten Metallen in einem Chlorid- oder Halogenidhaltigen Elektrolyten auf [13], durch Experimente [14] ist zu registrieren, dass die Lochkorrosion bei relativ hohen Potenzialen im transpassiven Bereich der Stromdichte-Potentialkurve der Metallprobe, die in ein 1-6 M H_2SO_4 -Elektrolyt eintaucht, vorkommen kann.

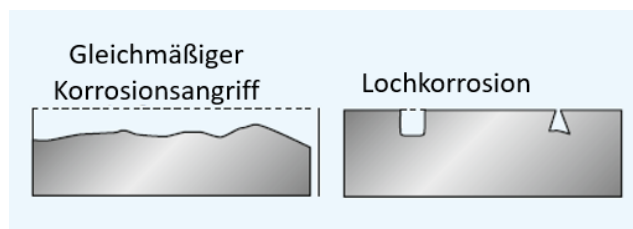


Abbildung 2.2-9 Korrosionsarten nach Isecke.1. Links: gleichmäßiger Korrosionsangriff. Rechts: Lochkorrosion

3. Galvanische Korrosion (Elektrolytische Korrosion)

Gemäß DIN EN ISO 8044 entsteht die galvanische Korrosion durch die elektrochemische Reaktion zweier elektronenleitender Werkstoffe, die unterschiedliche elektrochemische Spannungsreihen und Korrosionsbeständigkeiten besitzen und in einem Elektrolyt verbunden sind, dadurch bildet sich ein galvanisches Korrosionselement vergleichbar mit Batterie und infolge des erzeugten Stroms wird das Metallauflösen an dem unedleren Werkstoff (Anode) gefördert [15]. Ein Beispiel galvanischer Korrosion ist die Bimetallkorrosion (Siehe Abb.2.2-10 links), bei der Oberfläche des unedleren Grundwerkstoffs abgetragen wird. Welcher Werkstoffe sich tatsächlich als Anode oder Kathode ausbildet, hängt vielmehr mit der Passivierungsfähigkeit anstatt der Normalspannungsreihe des Werkstoffs zusammen, da die Passivschichten oder Deckschichten zunächst die inkompatibel erscheinenden Paarungen ermöglichen können, indem sie die geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktionen hemmen [15].

4. Interkristalline Korrosion

Interkristalline Korrosion tritt meistens bei Legierungen unter bestimmten Bedingungen auf. Z.B, erscheint beim Plasmanitrieren des Edelstahl die s-Phase des Stickstoffs, die expandierten Stickstoffe vergrößern die Korngrenzen, dabei verläuft die Korrosion der Länge nach aufgrund der geringeren Korrosionsbeständigkeit. (Siehe Abschnitt 2.5.2). Ein anderes Beispiel interkristalliner Korrosion befindet sich in Zentrum der Abb.

2.2-10, die Korrosion erstreckt sich entlang der Schweißnaht und könnte zum Abbruch an der Schweißnaht führen.

5. Spannungskorrosion

Spannungskorrosion ist die transkristalline oder interkristalline Rissbildung in Werkstoffen mit gleichzeitig einwirkenden Zugspannungen. Wie die Abb. 2.2-10 veranschaulicht, kann unter Zugspannungen die empfindliche und spröde Passivschicht lokal aufreißen. Neben der Spannungskorrosion kann auch Schwingungskorrosion auftreten, wenn die mechanische Beanspruchung als Schwingbelastung (Lastwechsel) einwirkt [15].

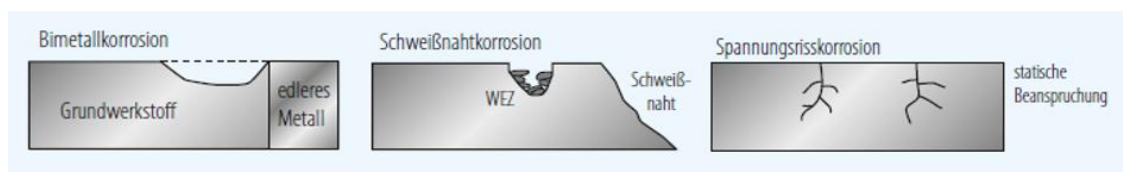


Abbildung 2.2-10 Korrosionsarten nach Isecke.2. Links: Bsp. galvanischer Korrosion. Mitte: Bsp. interkristalliner Korrosion. Rechts: Spannungsrisskorrosion.

2.3. Grundlagen Kontaktwiderstand

Die Bipolarplatten sollten sowohl gut Korrosion beständig als auch elektrisch leitfähig sein. Allerdings ist eine gleichzeitige Erhöhung dieser Eigenschaftskombination selten, weil einige Metalle (z.B. Aluminium, Edelstahl) in der Luft eine Passivschicht (z.B. Al_2O_3) auf der Oberfläche bilden können. Die Passivschicht hat eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, jedoch sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche, da sich die Kontaktwiderstände erhöhen, was hohe ohmsche Verluste verursachen kann.

Die elektrische Leitfähigkeit gibt an, wie stark ein Material den elektrischen Strom leiten kann. Für Metalle wird die Leitfähigkeit durch die Existenz freier Elektronen im Gitterverband, dem sogenannten Elektronengas, bestimmt. Das Elektronengas besteht aus den innerhalb des Atomgitters frei beweglichen Elektronen [16, p. 55]. Die Formel (2.9) zeigt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit κ und dem spezifischen Widerstand, welcher demnach eine Materialkonstante ist. Der elektrische Widerstand gibt an, wie stark sich der Leiter einem elektrischen Strom widersetzt. Die Formel (2.10) zeigt die Einflussfaktoren des elektrischen Widerstands, genauer illustriert, ist der Widerstand eines Leiters proportional zur Länge sowie zum spezifischen Widerstand und umgekehrt proportional zum Querschnitt des Leiters. Je größer der elektrische Widerstand ist, desto niedriger ist die Leitfähigkeit des Materials.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.9)$$

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa \cdot A} \quad (2.10)$$

κ : die elektrische Leitfähigkeit in Siemens pro Meter (S/m)

ρ : der spezifische Widerstand in $\Omega \cdot \text{m}$

R : der elektrische Widerstand in Ω

l : die Länge des Leiters in Meter (m)

A : die Querschnittfläche in Quadratmeter (m^2)

Wenn zwei Bauteile sich stromleitend berühren, wird dieser Zustand als elektrischer Kontakt bezeichnet. Der aufgrund des elektrischen Kontaktes erhöhte elektrische Widerstand wird Kontaktwiderstand R_K genannt, der den elektrischen Widerstand der elektrischen Kontaktfläche darstellt. Der Kontaktwiderstand wird von dem Zustand der Oberfläche des Materials beeinflusst, indem die gesamten Kontaktflächen durch die Änderung der Oberflächenrauheit und/oder die Bildung der Fremdschichten verändert werden. Somit wird der Kontaktwiderstand R_K in zwei Teile unterteilt, wie die Formel (2.11) darstellt, nämlich den Engwiderstand R_E (engl.: constriction resistance), der aufgrund der Einengung der Strompfade zwischen den Kontaktflächen entsteht; Und der Fremdschichtwiderstand R_F (engl.: film resistance), der wegen der chemischen Schichtbildung auf der Metallfläche entsteht [17]. Der Zusammenhang dazwischen lautet:

$$R_K = R_E + R_F \quad (2.11)$$

2.3.1. Engwiderstand

Die Oberfläche eines Festkörpers ist aus physikalischen Aspekten immer rau und enthält eine Anhäufung von Spitzen und Tälern, aus diesem Grund werden die Berührungsflächen der Kontakter auf mikroskopisch kleine Kontaktflächen beschränkt. Die Abbildung 2.3-1 veranschaulicht drei Zustände der Berührung zwischen einer rauen, ebenen Oberfläche und einer ideal glatten, ebenen Oberfläche. Zustand a und b beleuchtet die Situation vor und während der Berührung, beim Zustand c werden die Kontaktflächen während der Berührung dargestellt. Die scheinbare Kontaktfläche A_s weist auf die Flächen hin, die makroskopisch zur Berührung auf die Kontakter erfolgen können. Ein Teil der scheinbaren Kontaktflächen ist die tragende Kontaktfläche A_t , die sowohl metallische als auch von Fremdschichten bedeckte Berührungsflächen, die die

Kontaktkraft aufnehmen, enthält. Die Fremdschichten (siehe Abschnitt 2.3.2) auf den Metalloberflächen sind manchmal nichtleitend, werden derartige nichtleitende Flächen von der tragenden Kontaktfläche ausgenommen, entspricht die Summe der restlichen Kontaktflächen der wirksamen Kontaktfläche A_w , durch die der Strom bei anliegender Spannung fließen kann. [18, pp. 4-7]

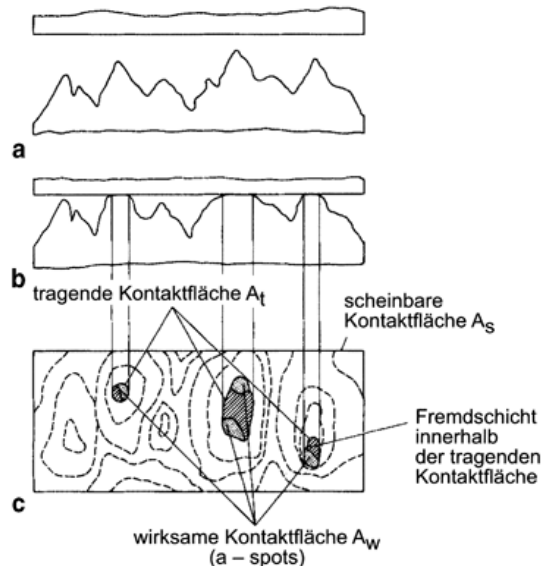


Abbildung 2.3-1 Zustandsdarstellung der Berührung der Flächen. Quelle: [17]

Die kontaktgebende Mikrofläche (a-spot) wird durch die Abbildung 2.3-2 veranschaulicht. A-spot bezeichnet die Stelle an der wirksamen Kontaktfläche, wo eine Einschnürung der Stromfäden entsteht und dies zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands gegenüber dem als ideal angesehenen spezifischen elektrischen Widerstand führt, dieser Widerstandserhöhung wird als der Engwiderstand R_E bezeichnet. [17]

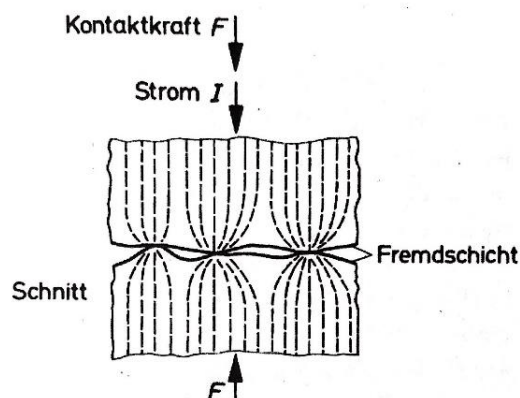


Abbildung 2.3-2 Einschnürung der Stromfäden. Quelle: [17]

Eine Formel zur Berechnung von R_E eines a-spots wurde von Holm ermittelt:

$$R_E = \frac{\rho}{2a} \quad (2.12)$$

ρ steht für den Mittelwert des spezifischen Widerstands, $2a$ ist der Durchmesser des a-spots. Anhand der Formel (2.12) ist abzuleiten, dass mit zunehmendem Durchmesser der Kontaktfläche der Engewiderstand sinkt.

Die a-spots verursachen lediglich den Engewiderstand [19]. Die realen Kontaktflächen ändern sich durch elastische und plastische Kontaktverformung. Wenn eine raue Fläche und eine ideal glatte Fläche gegeneinander gedrückt werden, berühren die höchsten Spitzen zuerst die glatte Fläche, derartige Spitzen werden kugelförmig durch die elastische Verformung abgeflacht. Nach der aufgetretenen elastischen Verformung tritt bei den belasteten Spitzen meist die plastische Verformung auf, durch die die schon abgeflachten Spitzen weiter gedrückt werden können und sich die beiden Oberflächen weiter annähern, damit die niedrigeren Spitzen in Berührung kommen können. Wegen der Vergrößerung der realen Kontaktflächen nimmt der Engewiderstand ab.

Der Engewiderstand ist untrennbar von der Kontaktkraft. Die Zusammenhänge zwischen dem Engewiderstand und der Kontaktkraft F bei elastischer bzw. plastischer Verformung werden von der Formel (2.13) und (2.14) dargestellt, mit steigender Kontaktkraft sinkt der Engewiderstand. [17]

Elastische Verformung: $R_E \sim F^{-1/3} \quad (2.13)$

Plastische Verformung: $R_E \approx \sqrt{\frac{H}{F}} \sim F^{-1/2} \quad (2.14)$

Die Formel (2.14) stellt eine Näherung mit der Härte H dar, wenn die Proben mit unterschiedlichen Materialien mit gleicher Kontaktkraft gedrückt werden, besitzen die Proben mit einer höheren Härte einen größeren Engewiderstand.

2.3.2. Fremdschichtwiderstand

Die Fremdschicht besteht aus Reaktionsprodukten, welche durch die chemischen Reaktionen der Kontaktwerkstoffe mit der Umgebung vorliegen. Die Kontaktfläche wird komplett oder teilweise von Fremdschichten bedeckt, wodurch sich die Eigenschaften der Kontaktoberfläche verändern können, demzufolge wird der Wert des Kontaktwiderstands beeinflusst. Die Stellen der Fremdschichten, die wegen der mechanischen oder/und elektrischen Zerstörung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, führen zu einem Fremdschichtwiderstand R_F [18, p. 6].

Bei dünnen und gleichmäßigen Fremdschichten wird R_F über die folgende Formel bestimmt:

$$R_F = \frac{\sigma}{\pi a^2} \quad (2.15)$$

πa^2 sind die kreisförmigen elektrisch leitenden Flächen der Berührungsstellen, wo sich ein gewissermaßen metallischer Kontakt bildet. σ ist eine empirische Größe, die von Holm als spezifischen Hautwiderstand je cm^2 bezeichnet wird. [19, p. 94]. σ entspricht der Formel:

$$\sigma = \rho \cdot y \quad (2.16)$$

ρ ist den spezifischen Widerstand der Schicht maßgebend, y ist die Dicke der Schicht. Daraus ist zu schließen, dass sich der Fremdschichtkontaktwiderstand mit zunehmender Fremdschichtdicke erhöhen kann. Die Oxidschichten bzw. Passivschichten der Metalle entwickeln Isolatoren oder Halbleiter und bilden sich nur bis zu einer bestimmten Dicke aus [19].

Am Anfang bildet sich eine dünne quasimetallische Schicht (nicht über 100 Å [19, p. 87]), die die Elektronen infolge des Tunneleffekts³ durchfließen können, da diese Fremdschicht durch den Tunneleffekt elektrisch beschädigt werden kann, sodass diese einer dünner Fremdschicht entspricht. Im Laufe der Zeit entsteht eine dickere Fremdschicht (z.B. 300 Å [19, p. 115]) auf der Kontaktfläche, die nicht mehr durchtunnelt werden kann, sie wird durch Fritten⁴ aufgebrochen, dadurch erfolgt die Kontaktgabe. Die Spannung, bei der die Frittung eintritt, nennt man Frittspannung U_F . Die R-U-Kennlinie in der Abbildung 2.3-3 beschreibt den Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Frittspannung. Zuerst nimmt der Widerstand mit steigender Spannung leicht ab, bis die Frittspannung U_F erreicht wird. Dann fällt der Kontaktwiderstand auf den Restwert R_s und bei R_s wird die Spannung als Frittschlussspannung U_s bezeichnet.

³ Der Tunneleffekt beruht darauf, dass die DE BROGLIE-Wellen eines Elektrons dünne Sperrschichten (Potentialberge) merklich durchdringen können, wenn die Dicke von der Größenordnung der Wellenlänge ist, ähnlich wie optische Wellen sehr dünne Metallschichten durchdringen können. Ausführliche Vorstellung siehe [19] [42]

⁴ Fritten: Sobald die Frittspannung überschreitet wird, erscheint eine lokale Widerstandverminderung in der betreffenden Fremdschicht, dies ist Fritten. [19]

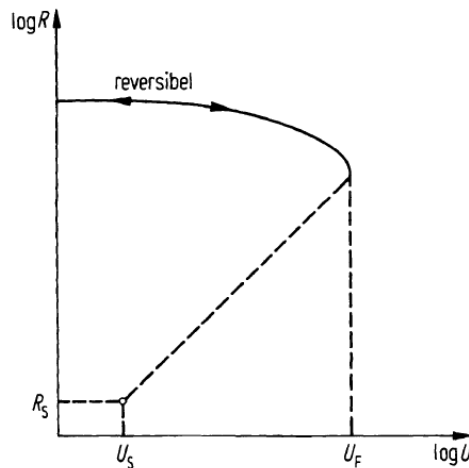


Abbildung 2.3-3 R-U-Kennlinie am fremdschichtbehafteten Kontakt. Quelle: [17, p. 266]

Ist die Frittspannung der Fremdschicht hoch, weist die Fremdschicht einen hohen Kontaktwiderstand auf [19, pp. 115-125]. Anhand der Messungen von R. Holm ist die Frittspannung proportional zur Dicke der Fremdschicht.

In der Literatur [18, p. 566] werden drei Hauptursachen für eine Kontaktwiderstandserhöhung zusammengefasst:

- Deckschichten aus Korrosionsprodukten inkl. Passivschichten;
- Reduzierung der Kontaktkraft;
- Schichtabtrag bzw. Schichtdefekte der beschichteten Kontaktfläche.

2.3.3. Oberflächenrauheit

Der Begriff Rauheit bezeichnet eine Gestaltabweichung vom Idealprofil, die Gestaltabweichungen werden in DIN 4760: 1960-07 in sechs Kategorien unterteilt. Für geometrisch feine technische Oberflächen werden die Gestaltabweichungen der 3. bis 5. Ordnung verwendet. Eine ausführliche Beschreibung zu den Ordnungen siehe [18, p. 8].

Die Rauheit der Oberfläche ist die Ursache dafür, dass eine metallische Berührung zweier Kontaktstücke nur in diskreten Mikroflächen stattfindet. Da die kontaktgebenden Mikroflächen (Siehe a-spots in Abb. 2.3-1) zweier Körper je nach Rauheit der Oberflächen und Kontaktkraft unterschiedlich sind, wird der Engewiderstand beeinflusst und weiterhin der elektrische Kontaktwiderstand (Formel 2.11). Die Profilkenngrößen werden an der Einzelmessstrecke (l_r) definiert. (nach DIN EN ISO 4287:2010-07). Zwei wichtige Parameter dabei sind der arithmetische Mittelwert R_a und der quadratische Mittelwert R_q .

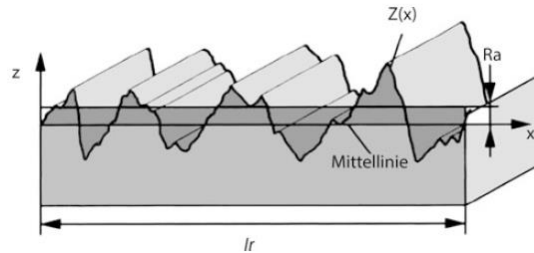


Abbildung 2.3-4 Darstellungen vom arithmetischen Mittelwert, Quelle: [9, pp. 181-184]

Der arithmetische Mittenrauwert R_a ist der Durchschnitt der Absolutwerte entlang der Einzelmessstrecke l_r . Mittels R_a wird die mittlere Abweichung des Profils von der mittleren Linie dargestellt. R_a beschreibt geringfügig die Unterschiede der Profilformen, wie die drei Profile mit unterschiedlichen Strukturen in der Abbildung 2.3-5 belegt werden. Obwohl die Rauheitswerte der Oberflächen identisch sind, können die Spitzenprofile unterschiedlich sein.

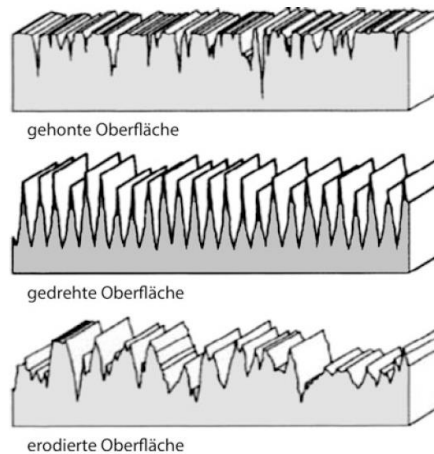


Abbildung 2.3-5 Unterschiedliche Spitzenprofil mit gleichem R_a und R_q . Quelle: [9, pp. 181-184]

Der quadratische Mittelwert R_q ist ähnlich wie R_a zu definieren, er stellt die statistische Betrachtung der Oberflächenprofile unter Berücksichtigung einzelner Spitzen und Riefen dar, indem die Standardabweichung σ der Profilhöhenverteilung gegenüber der Verteilung der Ordinatenwerte $p(Z)$ gegeben wird.

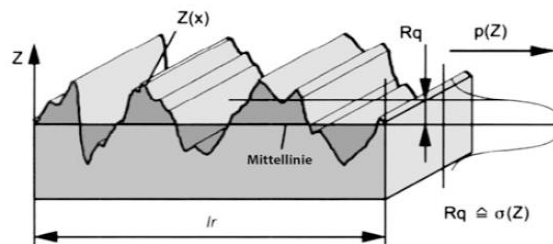


Abbildung 2.3-6 Darstellungen von quadratischem Mittelwert, Quelle: [9, pp. 181-184]

2.4. Stahlwerkstoffe

Wie im Abschnitt 2.1.2 geschrieben, dass die metallischen Bipolarplatten viele Vorteile gegenüber graphitischen Bipolarplatten aufweisen, z.B. geringeres Gewicht und Volumen, in Serienproduktion sind die Kosten von metallischen Bipolarplatten deutlich geringer [1]. Solche Vorteile sind auf die Eigenschaften der Stähle zurückzuführen. Somit sind in dieser Studienarbeit verschiedene Stähle als Grundmaterialien der Bipolarplatten zu untersuchen.

Stähle sind Eisenknetlegierungen [20], die zum größten Teil aus Eisen bestehen und die nach der DIN EN 10020 im Allgemeinen einen begrenzten Kohlenstoffgehalt von weniger als 2% besitzen. Durch Zugabe von Chrom und weiteren Legierungselementen wie Nickel, Molybdän, Titan usw. lassen sich die Eigenschaften der Stähle gestalten, daher kann man durch das Legieren eine gezielte Verbesserung der Beständigkeit erreichen [20]. Die Fähigkeiten der Ferrit- bzw. Austenitbildner werden durch z.B. DeLong, Schaeffler oder Chrom- und Nickeläquivalente bestimmt [21]. In der Tabelle 1 werden die wichtigsten Legierungselemente und ihre Einflüsse aufgelistet [22] [21]:

Tabelle 1 Wichtige Legierungselemente und ihre Einflüsse auf die Eigenschaften der Stähle [22] [21]

Legierungselement	Einflüsse
Kohlenstoff (C)	Austenitbildner; Erhöhung der Festigkeit und Härtebarkeit. Mit größerer Menge von Kohlenstoff erhöht sich die Sprödigkeit.
Stickstoff (N)	Austenitbildner; Durch Kombination mit Mo lässt sich die Beständigkeit gegen Lochkorrosion erhöhen.
Chrom (Cr)	Sehr wichtiges Legierungselement, es bildet eine Oxid- bzw. Passivschicht auf der Oberfläche, somit werden die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit erhöhen.
Nickel (Ni)	Ni ist ein Austenitbildner, es verbessert die Festigkeit und die Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion. Allerdings kann es eine Erhöhung des elektrischen Widerstands bewirken.
Mangan (Mn)	Mn ist ein wirksames Desoxidationsmittel. Ist das Verhältnis Mn/S > 1,7 im Stahl, bindet sich Mangan und Schwefel zu MnS. Mn wirkt sich auf die Erhöhung des Verschleißwiderstands und auf Reduzierung der Härte aus.
Molybdän (Mo)	Mo ist ein Ferritbildner, durch Erweiterung des Passivbereichs verbessert Mo die Lochfraßbeständigkeit in chloridhaltigen Lösungen. Das Hinzulegieren von Mo erhöht die Härte durch Bildung der Mo-Nitride. Molybdän neigt wie Chrom und Nickel zur Passivierung.

Titan (Ti)	Ti wird als ein Stabilisierungselement zulegiert, es weist eine hohe Affinität zu Kohlenstoff und Stickstoff auf, somit können die Carbide/Nitride/Carbonitride gebildet werden.
Silizium (Si)/ Aluminium (Al)	Si und Al sind Ferritbildner, wegen ihrer hohen Sauerstoffaffinität werden sie als wichtigste Desoxidationsmittel betrachtet.

Neben der Legierungselemente werden die Eigenschaften der Stähle von Gefügearten bzw. Gefügebestandteilen bestimmt [21]. Je nach den Gefügebestandteilen werden die Stähle in ferritische, perlitische, bainitische, martensitische oder austenitische Stählen unterschiedet [23]. Die Abbildung 2.4-1 ist das Eisen-kohlenstoff-diagramm, es geht um die Phasenumwandlung in Abhängigkeit von Kohlenstoffgehalt und der Temperatur. Mit einer höheren Temperatur von etwa 911-1392 °C entsteht zuerst der Austenit, dieser wird als γ bezeichnet, in γ -Mischkristall (γ -MK) nehmen die gelösten Kohlenstoffatome Oktaederlücken der kfz-Gitterstruktur ein. Nimmt der Kohlenstoffgehalt weiter zu, verbindet das Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,69 Masse-% mit Kohlenstoff zu orthorhombischem Eisencarbid Fe_3C (Zementit). Mit abnehmender Temperatur nimmt die Menge des Ferrits, welcher in der Abbildung 2.4-1 als α bezeichnet wird. Im α -Mischkristall (α -MK) sind die gelösten Kohlenstoffatome auf Oktaederplätzen der krz-Gitterstruktur eingelagert. [9, pp. 118-119]. Die Gefügearten, die Gefügebestandteile und die Legierungselemente können die Eigenschaften der Stahlwerkstoffe bestimmen.

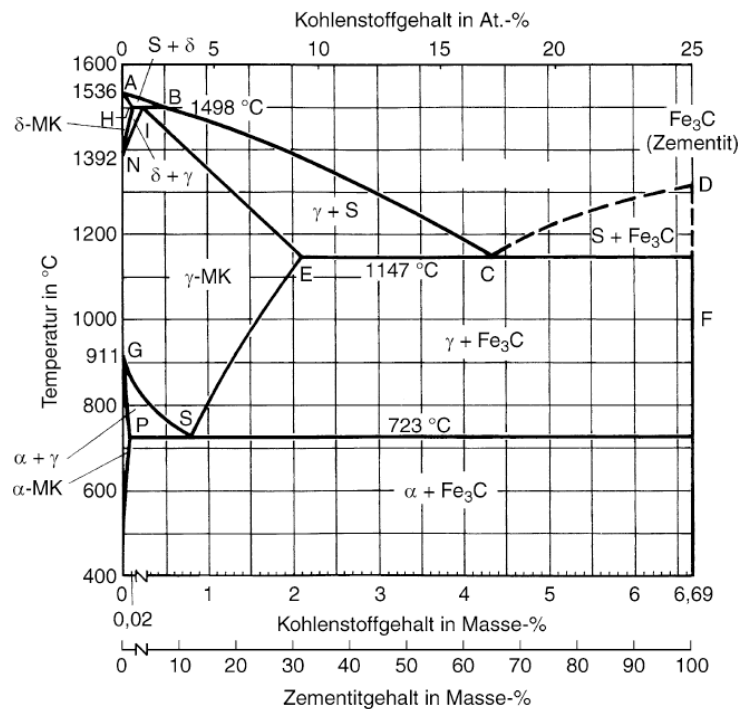


Abbildung 2.4-1 Eisen-kohlenstoff-diagramm. Quelle: [9, p. 118]

Je nach chemischer Zusammensetzung und den Gefügebestandteilen werden die Stähle mit unterschiedlichen Eigenschaften in unterschiedlichen Anwendungsgebieten eingesetzt. In der Literatur [20] werden die Stähle nach Anwendungsgebieten in Baustähle, Werkzeugstähle, warmfesten Stähle und Korrosionsbeständige Stähle unterteilt. In der vorliegenden Studienarbeit werden die Proben aus dem ferritischen Werkzeugstahl und die Proben aus nichtrostenden austenitischen Edelstählen untersucht.

Die Werkzeugstähle dienen zur Fertigung von Gegenständen und werden als Werkstoffe der Werkzeuge der Maschinen angewendet. Für Werkstoffstähle ist die Härte wichtig, die vom Arbeitstemperatur beeinflusst wird [20, pp. 59-79]. Somit werden die Werkzeugstähle in Kalt- und Warmarbeitsstähle unterteilt. Hinsichtlich der hohen Arbeitstemperatur der Bipolarplatten müssen die Stähle gute Warmfestig sein, wird in dieser Studienarbeit den Warmarbeitsstahl X38CrMoV5-1 (1.2343) untersucht, die zwar sehr gute Wärmeleitfähigkeit und Warmfestigkeit besitzen, aber er ist kein korrosionsbeständiger Stahl. Zu korrosionsbeständigen Stählen gehören die nichtrostenden Stähle, die nach der EN 10088-1:2005 einen Gehalt von mehr als 10,5% Chrom enthalten und infolgedessen eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Als Edelstähle werden die legierten Stähle nach der DIN EN 10020 bezeichnet, die eine bestimmte Reinheit und Gleichmäßigkeit der Eigenschaften erreichen [20]. Am häufigsten angewendete nichtrostende austenitische Edelstähle sind V2A⁵ und V4A⁶, die im Vergleich zu ferritischem Stahl 1.2343 bessere Korrosionsbeständigkeit, höhere Festigkeit und bessere Verformbarkeit aufweist. Um die Eigenschaften der Stähle erzielt zu verbessern, wird Oberflächentechnik eingeführt.

2.5. Nitrieren metallischer Werkstoffe

2.5.1. Grundlagen vom Nitrieren

Nitrieren ist nach DIN EN 10052 ein Verfahren zur Behandlung der Randschicht von Werkstücken mit Stickstoff. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des Werkstücks wird durch Diffusion von Stickstoff verändert. Im 19. Jahrhundert war bereits bekannt, dass durch Stickstoffaufnahme die Eigenschaften von Eisenwerkstoffen beeinflusst werden können, da bis zu 11,5 % Massenanteile des Stickstoffs ins Eisen eindringen können und dadurch die Eisennitride wie Fe_4N entstehen [24, p. 11]. Im 20. Jahrhundert wurde die Auswirkung der Stickstoffaufnahme auf Eisenwerkstoffe systematisch untersucht, die Ergebnisse belegen, dass die

⁵ V2A: Werkstoffnummer: 1.4301, 1.4307, 1.4541

⁶ V4A: Werkstoffnummer: 1.4401, 1.4404, 1.4571

resultierende Verbesserung auf die Bildung von Eisennitriden bzw. Sondernitriden aus den Elementen Aluminium, Chrom, Vanadium und Titan zurückzuführen ist, da die Nitride korrosionsbeständiger und aufgrund ihrer höheren Härte ebenfalls gegenüber Verschleiß beständiger sind [24, p. 1].

Durch das Nitrieren kann sich die Korrosionsbeständigkeit der Stähle erhöhen, indem unter ausreichender Stickstoffaufnahme eine Nitrierschicht an der Metalloberfläche gebildet wird. Zuerst spalten sich die stickstoffspendenden Moleküle auf, die daraus entstandene Stickstoffatome werden an der Oberfläche absorbiert und anschließend diffundieren sie in entsprechenden Randbereiche des Bauteiles. Am Ende bilden sich Eisennitrid je nach unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Stickstoff-Massenanteile in unterschiedlichen Zuständen, dies wird durch das in Abbildung 2.5-1 dargestellte Phasendiagramm veranschaulicht.

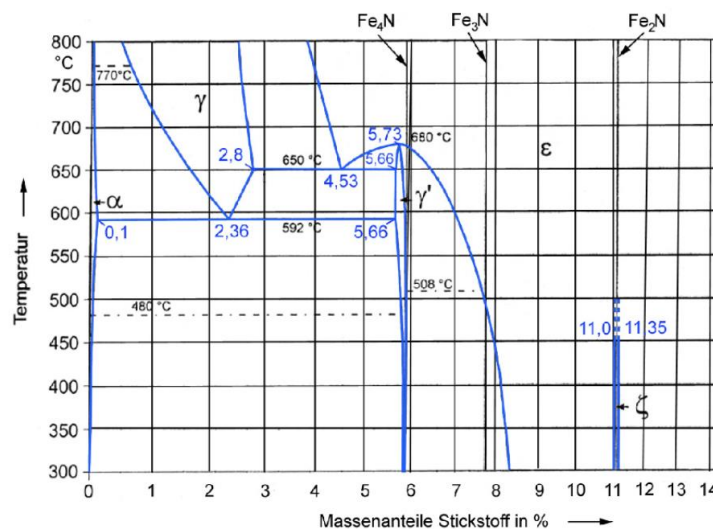


Abbildung 2.5-1 Zweistoff-Zustands- Schaubild Eisen- Stickstoff nach Wriedt. Quelle: [24, p. 12]

Bei 590°C hat α -Eisen einen Stickstoffgehalt von circa 0,1%; Das γ' -Nitrid besitzt einen Stickstoffgehalt von 5,73 Masse-% bei ca. 680°C, dies entspricht Fe_4N , welches eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur hat; Mit einem Stickstoffgehalt von etwa 7,7 bis 11,1 Masse % liegt das ϵ -Nitrid Fe_{2-3}N oder $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ vor, dessen Struktur hexagonal ist [24, p. 12]. Die Abb. 2.5-2 zeigt die Gitterstruktur des kubischen γ' -Nitrid und des hexagonalen ϵ -Nitrid, die durch Nitrieren in der Diffusionszone des ferritischen Stahls entstehen. Da die Stickstoffatome kleiner als die Eisenatome sind, können die Stickstoffatome in dem Eisengitter auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Diese Wanderung der Stickstoffatome wird als Diffusion bezeichnet.

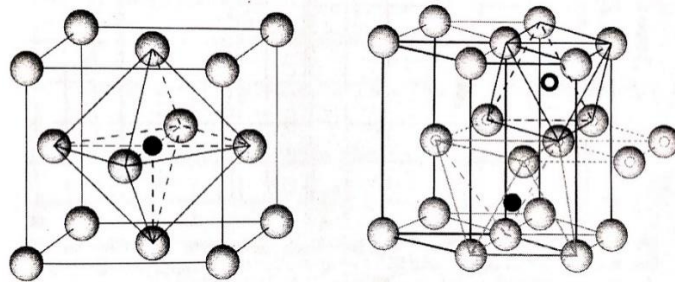


Abbildung 2.5-2 Gitterstruktur des kubischen γ' -Nitrids (links) und des hexagonalen ϵ -Nitrids (rechts) (schwarz - Stickstoffatom). Quelle: [24, p. 11]

Mit laufender Behandlungsdauer dringen die Stickstoffatome tiefer ein und dieser Randschichtbereich besteht aus einer Verbindungsschicht und Diffusionsschicht. Die Abb. 2.5-3 veranschaulicht den Aufbau der Randschicht von Stahl C15 nach einem Nitrocarburieren. Im äußeren Randschichtbereich ist die Verbindungsschicht zu sehen, die aus Nitriden besteht und hell sowie strukturlos erscheint. Die Verbindungsschicht hat eine hohe Härte, geringe Zähigkeit, und unvermeidbare Porosität. Unter der Verbindungsschicht befindet sich die Diffusionsschicht, die dicker als die Verbindungsschicht ist und eine hohe Festigkeit besitzt [24].

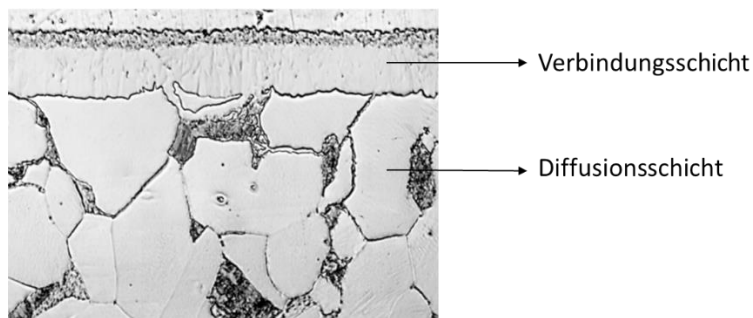


Abbildung 2.5-3 Struktur der Randschicht des Stahls C15 nach einem Nitrocarburieren. Quelle: [24]

2.5.2. Plasmanitrieren

Derzeit repräsentiert das Nitrieren eine übliche Methode zur Oberflächenmodifikation bei Einsatz- und Vergütungsstählen, nichtrostenden Stählen und Werkzeugstählen. Das Nitrieren ist eine der häufigsten eingesetzten Methoden zur Verbesserung der Eigenschaften von metallischen Bauteilen und dies gilt nicht nur für Eisenwerkstoffe, sondern auch für andere metallische Werkstoffe, z.B. Chrom, Titan u.a. Gasnitrieren, Sulfonitrieren, Oxinitrieren, Drucknitrieren und Plasmanitrieren sind derzeit industriell angewendeten Nitrierverfahren. Das Plasmanitrieren hat aufgrund seiner Umweltfreundlichkeit, Reproduzierbarkeit, und Energieeffizienz einen besonderen Standpunkt. Im Rahmen der vorliegenden Studienarbeit wird Plasmanitrieren zur Behandlung der Proben angewendet. Dafür liegt der Grund in den Vorteilen des Plasmanitrieren [24]:

- Nitrieren bei Temperaturen unter 400°C möglich
- Dünne Verbindungsschichten bei großer Nitrierhärte tiefe
- Geringere Rauheiten im Vergleich zum Gasnitrieren
- Sehr gute Integrierbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Umweltfreundlichkeit
- Verkürzte Behandlungsdauer
- Möglichkeit zur gezielten Optimierung des Schichtaufbaus

Beim Plasmanitrieren handelt es sich um eine plasmageschützte thermochemische Behandlung zur Modifikation der Oberflächen von Bauteilen. Das Plasmanitrieren wird als Nitrieren in einem leitfähigen Gas unter Hochvakuum und unter 350-550 °C [25] durchgeführt. Die Temperatur, der Druck und die Spannung sind wichtige Prozessparameter bei der Plasmabehandlung. Das Plasmanitrieren arbeitet mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch als Nitriermedium. Das Bauteil wird als Kathode in Vakuumbehälter eingelegt, die Wand des Behälters dient als Anode, zwischen Kathode und Anode wird eine Spannung vom 450-600 Volt angelegt [24]. Am Anfang des Plasmanitrierens wird die Oberfläche des Bauteils durch Sputtern aktiviert, damit die Passivschichten der Stähle beseitigt werden können. Dann wird das Bauteil auf Nitriertemperatur erwärmt und nitriert. Die Behandlungstemperatur und -dauer entscheiden die Arten der Verbindungsschichten und die Schichtdicke. Daher kann man beim Plasmanitrieren die Parameter gezielt einstellen, um eine Nitrierschicht mit gewünschter Eigenschaft zu erzeugen. Zum Schluss wird das nitrierte Bauteil abgekühlt [24].

Beim Plasmanitrieren des austenitischen Stahls tritt statt der Verbindungsschicht und Diffusionsschicht eine s-Phase auf, die eine ausscheidungsfreie und homogene Diffusionszone bildet [26]. In der Abbildung 2.5-4 werden die Unterschiede zwischen dem unbehandelten und nitrierten austenitischen Stahl beleuchtet. Die weißen Bällchen sind Eisen und Legierungselemente, die Roten sind Stickstoff, die während des Plasmanitrierens in die Gitter der weißen Bällchen eindiffundieren und sich in einer fest gesättigten Lösung halten. Der Stickstoff expandiert im austenitischen Gitter und es wirkt eine starke Druckspannung in der Diffusionszone, die weiße Randschicht mit der s-Phase auf der Stahloberfläche wird auch als expandierter Austenit (γ_N) bezeichnet. Durch die s-Phase kann die Verschleiß Eigenschaft der nichtrostenden Edelstähle ohne einen Verlust von Korrosionsbeständigkeit verbessert werden, da durch niedrige Behandlungstemperatur die Ausscheidung von Chromnitrid (CrN) vermieden wird. Wenn die Nitriertemperatur über 500 °C liegt, kann in der Diffusionszone CrN entstehen, welches zwar hart, aber korrosionsanfällig ist [27].

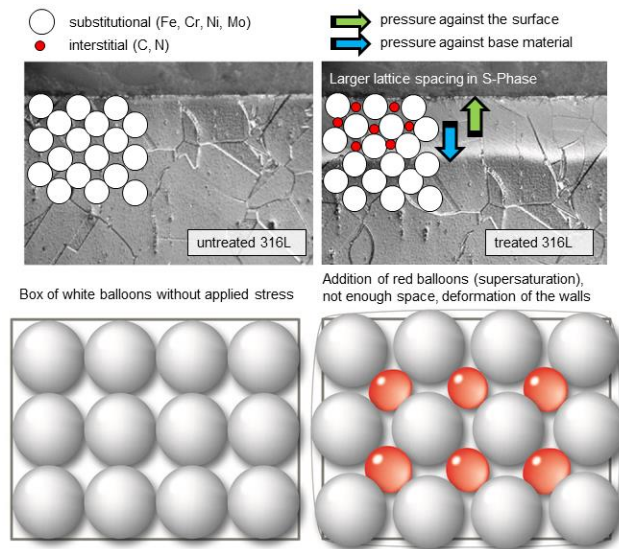


Abbildung 2.5-4 Schematischer Vergleich zwischen unbehandelter und behandelter Oberfläche austenitischen Stahls. Quelle: Bodycote blog

Das Plasmanitrieren führt zu einer Gitterverzerrung des Stahls und weiterhin zu einer Aufrauhung der Oberflächen. Die Abb. 2.5-5 zeigt das Röntgenbeugungsbild von einem unbehandelten austenitischen Stahl und einem unter 420°C mit 20h durch Plasmanitrieren behandelten austenitischen Stahl. Die zwei Reflexe der Nitrierschicht mit der „s-Phase“ sind S1 und S2, die bei geringeren Winkeln als die {111} {200} Peaks des unbehandelten Stahls erscheinen. Das bedeutet, dass die „s-Phase“ einen größeren Gitterparameter als der unbehandelte austenitische Stahl besitzt [28].

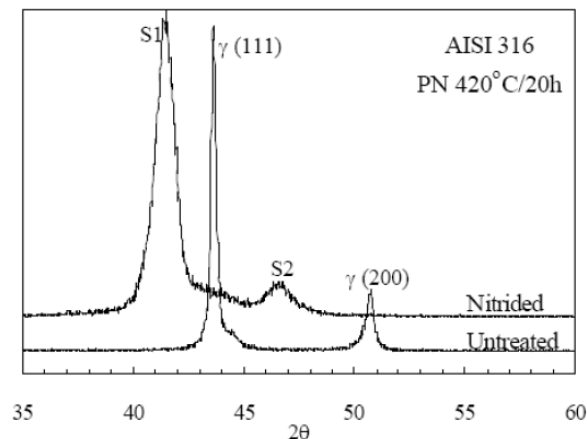


Abbildung 2.5-5 Röntgenbeugungsdiagramm des unbehandelten und unter 420 °C 20h plasmanitrierten Stahl AISI 316. Quelle: [28]

Nitrieren macht die Werkstückoberfläche rauer, diese Aufrauhung kann auch auf das Plasmaätzen zurückgeführt werden, das zum Trockenätzen gehört. Unter Plasmaätzen ist der physikalische Materialabtrag durch Ionenbeschuss zu verstehen, wodurch die Atome/Moleküle des Substrats herausgeschlagen werden; Und ebenfalls der chemische Materialabtrag, wobei die Reaktionen der Radikalen mit Atomen/Molekülen

des Substrats stattfinden [29]. Die Ätzrate steigt bei höherer Temperatur stark an [30], somit steigt der Rauheitswert der Oberflächen.

Für Edelstahl ist Plasmanitrieren besonders geeignet, da die auf der Oberfläche des Edelstahls existierenden Passivschichten durch einen „Teilchenbeschuss“ beseitigt werden, somit wird die Eindiffusion des Stickstoffs begünstigt [24, p. 179]. Plasmanitrieren ermöglicht nicht nur die Behandlung von Stählen, sondern auch von Titan und Titanlegierung, Chrom, Aluminium und ihren

3. Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Methodiken von Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und Korrosionsverhalten oberflächenmodifizierter Metalle für die Anwendung als metallischer Bipolarplatte erläutert. Die Untersuchungen für alle Proben werden nach dem folgenden Ablauf durchgeführt:

- Messung des Kontaktwiderstands
- Potentiodynamische Korrosionsmessung
- Erneute Messung des Kontaktwiderstandes

Die verwendeten Messmethodiken werden jeweils aus den Aspekten von Versuchsaufbau und Durchführung dargestellt. Bei Versuchsaufbau wird die angewendeten Maschinen sowie Softwares vorgestellt. Dann stellt es das Messverfahren dar, um ein Überblick der Durchführung der Messungen zu geben. Durchführung handelt sich um das allgemeine Messprinzip bzw. die Messmethode, außerdem wird die Verarbeitung exportierter Messdaten erläutert. Am Ende dieses Kapitels werden die zu messenden Proben aufgelistet, ihre Bestandteile, Eigenschaften, sowie nach dem Plasmanitrieren entstehende Nitride werden einschließlich beschrieben.

3.1. Messungen des elektrischen Kontaktwiderstands

3.1.1. Versuchsaufbau

3.1.1.1 Anwendung der Prüfmaschine, des Ohmmeters, der Software

Laut des Wissens über Kontaktwiderstand von Kapitel 2 ist es klar, dass die Kontaktwiderstand stark von Kontaktkraft abhängig ist. Für die Messung der Kontaktkraft benötigt eine Prüfmaschine „Zwicki-Line 0.5“, dessen Aufbau in Abb.3.1-1 zeigen lässt. Durch die modulare Elektronik lassen die Stelle des Werkzeugs und der einschließende Kraftmessdose einstellen. Die Prüfmaschine wird normalerweise für das Zug- und Druckversuchen angewendet, bei der Messung des Kontaktwiderstands ist sie für die Kraftaufbringung auf den Proben zuständig. Die Maschine wird mit einem Kraftmesssensor ausgestattet, deren Nennkraft mit 500 N eingestellt ist.

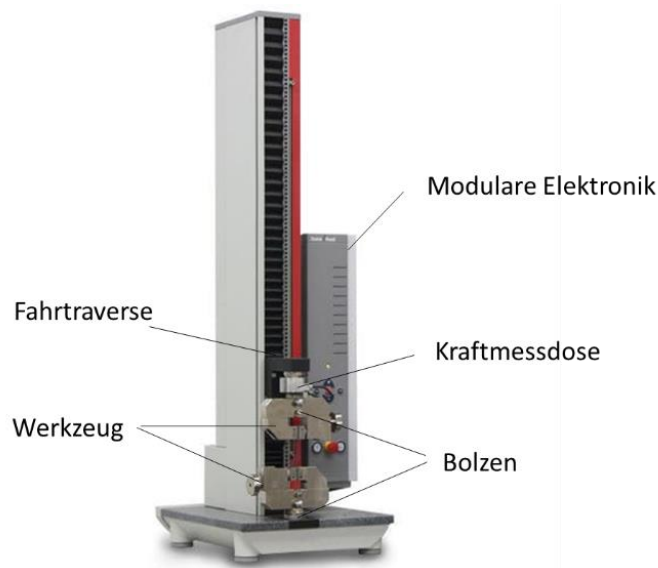


Abbildung 3.1-1 Die Prüfmachine „Zwicki-Line 0.5“: in Anlehnung an: www.zwick.com. Zugriff am 20.02.2021

Die Kontaktkraft wird über Prüfwerkzeug auf den Proben übertragen, das in der Abbildung 3.1-2 gezeigte Prüfwerkzeug besteht aus unterem und oberem Teil. Das Prüfwerkzeug wird eine Seite durch die Bolzen an der Prüfmachine befestigt, die Proben legen sich auf dem unteren Messkontakt⁷, der obere Teil kann sich durch Steuerung der Prüfmachine nach oben und unten bewegen, somit kann der obere Messkontakt (zentriert zum unteren Messkontakt) an den Proben drücken und weiterhin die Kontaktkraft übertragen.

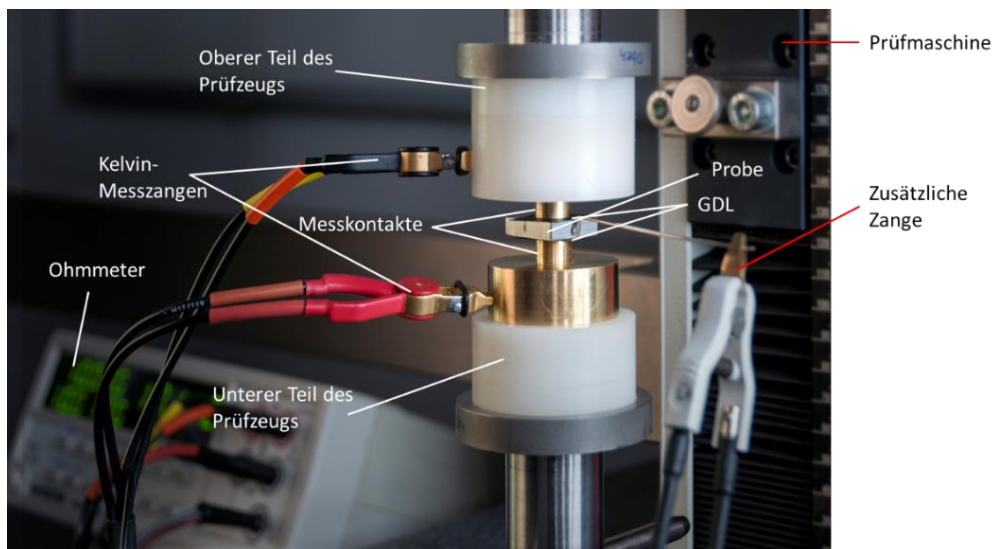


Abbildung 3.1-2 Aufbau des Prüfwerkzeugs

Andere Seite wird das Prüfwerkzeug mittels der Kelvin-Messzangen mit Ohmmeter verbunden. Die zwei oberen Anschlüsse sorgen für die Spannung und den Strom, der

⁷ Das Grundmaterial der Messkontakte ist Kupfer, wurden zusätzlich goldenbeschichtet, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und die unerwünschten Effekten von Passivierung zu vermeiden.

untere Anschluss leitet nur den Strom, da die Probe nur einseitig behandelt wurde. Deswegen ist eine zusätzliche Zange zur Trennung des Spannungsanschlusses am Ohmmeter notwendig. Darüber hinaus sollten an der oberen und unteren Seite jeweils ein GDL (Gasdiffusionslage) gelegen werden, die ebenfalls in den Brennstoffzellen angewendet werden, um die den Strom abzutransportieren und die Gase gleichmäßig auf die Katalysatorschicht zu verteilen.

Die Abbildung 3.1-3 zeigt das zur Messung der Widerstand verwendeten Milliohmometer GOM-802 von der Firma GW-Instek, (Abbildung 3.1-3). Er hat folgende Eigenschaften [31]:

- Hohe Genauigkeit mit $\pm 0.05\%$
- Kontinuierlicher oder ausgelöster Messmodus
- Temperaturkompensation und -messung
- Messtechnik mit vier Anschlüssen
- Manuell oder Autoranging



Abbildung 3.1-3 Das Milliohmometer „GOM-802“ von GW-Instek

Die gesamte Messung des Kontaktwiderstands erfolgt durch die Kooperation von der Prüfmaschine „Zwicki-Line“, dem Milliohmometer „GOM-802“ und Software „TestXpert II“. Die Software „TestXpert II“ steuert die Prüfmaschine und erfasst die Widerstands- und Kraftwerten, nach Ende der Messungen stellt die Software die Messkurven aller Versuche dar und ermittelt die wichtigen Werte tabellarisch (Siehe Abb. 3.1-4). Die von dem Sensor an der Prüfmaschine gemessene Kontaktkraft (N) und die von Ohmmeter gemessenem Widerstand (Ohm) können sich erst exportieren lassen und mit Excel verarbeiten lassen.

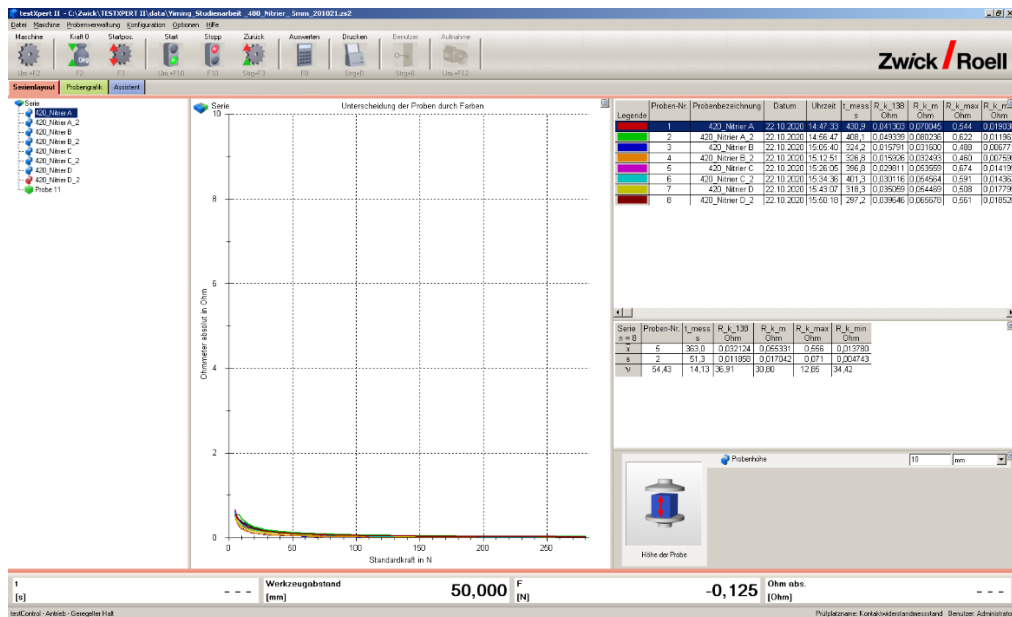


Abbildung 3.1-4 Beispiel für die Darstellung der Ergebnisse

3.1.1.2 Messverfahren

Der Prozess zur Durchführung des Versuchs wird in diesem Abschnitt aufgelistet:

- Das Ohmmeter anschalten und eine Stunde zum Warmlauf
- Das Werkzeug aufbauen und die Messzangen in Ohmmeter anzuschließen
- Die Prüfmaschine mit dem hinteren I/O Knopf anschalten
- Die Software „TestXpert“ starten, Sicherstellung der erweiterten Einrichtung der Maschine, dass das Gerät „Ohmmeter“ und das neue Kanal „Kanal Ohmmeter“ zusammenverbunden wurden.
- Zum Antrieb der Prüfmaschine beim Drücken der „ON“ Tasten
- Für die Manuelle Steuerung wird zuerst die „POS“ Taste gedrückt, dann kann der obere Teil des Prüfwerkzeugs mit den Steuerungstasten „↑“ und „↓“ nach oben oder nach unten bewegen, dadurch lassen sich die beiden Messkontakte sehr nah beieinander liegen und zentrieren.
- Im Dialogfenster wird in dem Feld „Werkzeugabstand“ den Abstandwert 0 eingegeben.
- „Startposition“ klicken, fährt das Prüfwerkzeug zurück zum 50mm-Abstand.
- GDL und Probe auflegen, Zange am Draht klammern, den auf einer Seite der Probe geschweißt wurde.
- Setzen die Vorkraft auf 0 ein, danach kann die Prüfung starten
- Mit steigendem Kontaktkraft wird in bezüglich des gemessenen Widerstands als Messkurven allmählich gezeichnet.
- Nach Ende des Versuchs steigt das Prüfwerkzeug automatisch zur Startposition.

Jede Probe wurden mindestens zwei Mal gemessen, um die Unsicherheit einzelne Messung zu vermeiden. Außer allen Proben musste der GDL ohne Probe zwischen den Messkontakten gemessen werden, da der R_{GDL} für den Korrektur-Wert notwendig ist.

3.1.2. Durchführung

3.1.2.1 Messprinzip

Das Energieministerium der Vereinigten Staaten (amtlich United States Department of Energy, DOE) nimmt die Wang-Methode [32] als Referenz-Messverfahren zur Ermittlung des Kontaktwiderstands der Bipolarplatten. DOE weist auf eine Richtung für die Untersuchung und Optimierung der Schichten hin, und zwar die Grenzwerte für 2020 für die Korrosionsstromdichte von $< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 600 mVAg/AgCl und der Kontaktwiderstand von $< 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bei einem Anpressdruck von $138 \text{ N}/\text{cm}^2$ ⁸. Die Wang-Methode geeignet für die Proben, die beiden Seiten gleichmäßig behandelt werden. Das Messprinzip von Wang-Methode ist mit Hilfe der Abbildung 3.1-5 einfach zu verstehen. [33, p. 25]. Mit Wang-Methode ausgehendem Widerstand R_{Ges} besteht aus der Summe aller Faktoren.

$$R_{Ges} = 2(R_{MK} + R_{K1} + R_{GDL} + R_{K2}) + R_p \quad (3.1)$$

Durch die Messung eines GDL wird ein Korrektur-Wert ermittelt:

$$R_{Korr} = 2(R_{MK} + R_{K1}) + R_{GDL} \quad (3.2)$$

Der Kontaktwiderstand von der Probe mit GDL lautet:

$$R_K = \frac{R_{Ges} - R_{Korr}}{2} = R_{k2} + \frac{R_p}{2} + \frac{R_{GDL}}{2} \quad (3.3)$$

R_p ist der Bulkwiderstand der Probe, R_K sind die Kontaktwiderstände von Grenzflächen von Messkontakt/GDL und GDL/Probe. R_{MK} und R_{GDL} sind die Bulkwiderstände von Messkontakt und GDL.

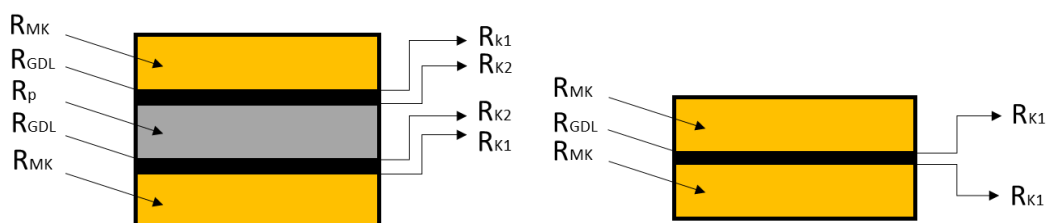


Abbildung 3.1-5 Messung von R_{Ges} mit Wang-methode und Korrektur-Messung

Hinsichtlich der zu untersuchenden Proben, die nur einseitig behandelt sind, ist Davies-Methode besser als Wang-Methode einzusetzen, da Wang nur eine Vorgabe ist und

⁸ Includes interfacial contact resistance (on as received and after potentiostatic test) measured both sides per Wang, et al. J. Power Sources 115 (2003) 243–251 at 200 psi ($138 \text{ N}/\text{cm}^2$).

Davies-Methode gezielt auf der oberen Probenoberfläche durchgeführt werden kann, der Grund ist einen getrennte Spannungsanschluss durch die Zusatzzange wie im Abschnitt 3.1.1 geschrieben. Die Abbildung 3.1-6 veranschaulicht das Prinzip von Davies-Methode.

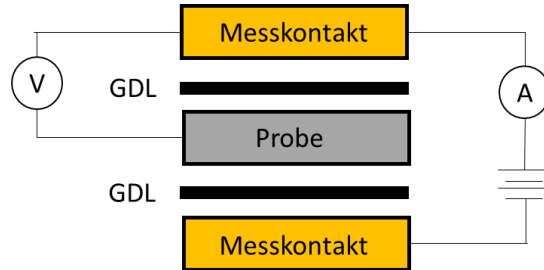


Abbildung 3.1-6 vereinfachter Stromkreis von Davies-Methode

Im Vergleich zu Wang-Methode wird die Berechnung des gesamten Widerstands nur den oberen Teil betrachtet, der Berechnung von R_{Ges} ist:

$$R_{Ges} = R_{MK} + R_{K1} + R_{GDL} + R_{K2} + R_p \quad (3.4)$$

Der R_{Korr} lässt sich auch von klassischen Wang-Methode halbiert:

$$R_{Korr} = R_{MK} + R_{K1} + \frac{R_{GDL}}{2} \quad (3.5)$$

Der Kontaktwiderstand wird durch folgende Gleichung ermittelt:

$$R_K = R_{Ges} - R_{Korr} = R_{K2} + R_p + \frac{R_{GDL}}{2} \quad (3.6)$$

Bei der Berechnung des Bulkwiderstände der Probe zieht sich die Hälfte des R_{GDL} ab, der R_{K2} ist vernachlässigbar.

3.1.2.2 Datenverarbeitung

Die Werte von Kontaktkraft in Newton und Widerstand in Ohm können als Textparameter in Form von „XLS.“ exportiert, dann lassen sich in Excel verarbeiten. Der Einheit des Kontaktwiderstands ist $m\ \Omega \cdot cm^2$, somit müssen die von Softwerte direkt exportierten Werte umgerechnet werden. Die Werte von gemessenen Widerständen werden zuerst von Ohm in Milliohm umgerechnet und dann mit der Kontaktfläche multipliziert, daraus ergibt sich der gesamten Kontaktwiderstand R_K in $m\Omega \cdot cm^2$. Nach der Gleichung von vorgeschriebenem Messprinzip sollte die Hälfte des GDL-Kontaktwiderstands $R_{GDL}/2$ von R_K abgezogen, da nur der Kontaktwiderstand von der Probe untersucht ist. Die Kontaktkraft F wird durch die Kontaktfläche geteilt, das Ergebnis entspricht dem Anpressdruck in N/cm^2 . Die bearbeiteten Werte werden in Kurvengrafik wie in der Abbildung 3.1-7 dargestellt, deren Abszisse der Anpressdruck ist und Ordinate der Kontaktwiderstand ist.

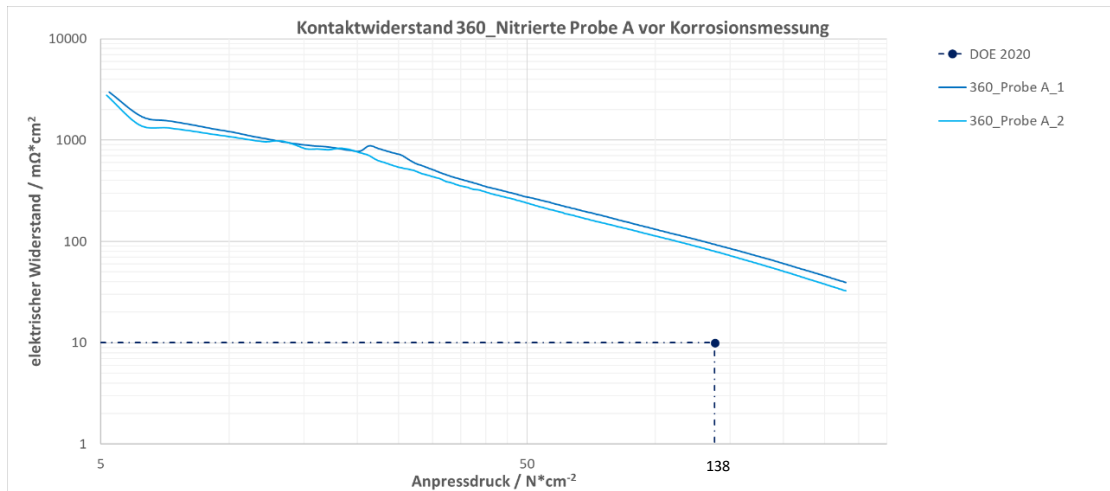


Abbildung 3.1-7 Darstellung des Kontaktwiderstands der Probe A, die unter 360 °C, 300 Pa, 16 Stunden nitriert wurde.

Nachdem die Daten aller Proben verarbeitet wurden, werden die Kurven von den Proben, die aus denselben Stahl aber in vier unterschiedlichen Zuständen sind, in einer Grafik zusammengestellt. Genauso werden die Kurven von den Proben zusammengestellt, die aus vier unterschiedlichen Stählen mit gleicher Bedingung nitriert wurden. Die Proben werden in Kapitel 3.3 aufgelistet.

3.2. Potentiodynamische Korrosionsmessung

3.2.1. Versuchsaufbau

Die potentiodynamische Korrosionsmessung erfolgt durch die in der Abbildung 3.2-1 gezeigte Messzelle und die Utensilien. Die Glasbehälter wird durch 500ml Schwefelsäure (als Elektrolyten) mit einer Konzentration von 0,05 mol/l gefüllt. Das Gasrohr hat zwei Öffnungen, die Obere ist mit einem Verteiler zu verbinden, durch Drehung des Verteilers wird Stickstoffzufuhr oder Sauerstoffzufuhr entschieden. Die untere Öffnung dient zur Prüfung der Dichtheit der Messzelle. Besonders zu beachten, dass die Referenzelektrode über die Probenfläche zentriert sein musste.

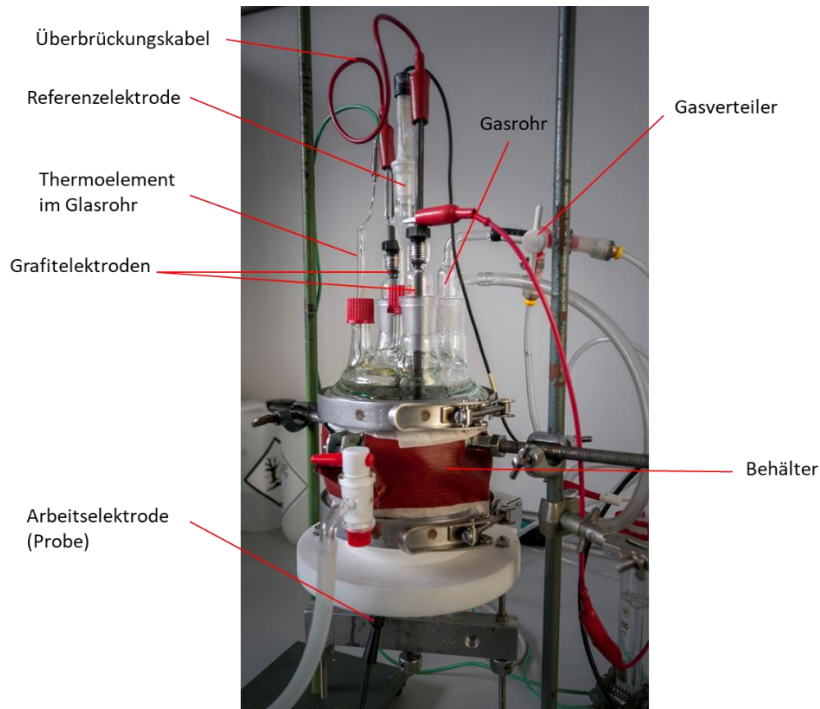


Abbildung 3.2-1 Die Messzelle besteht aus zwei Grafitелеktroden, Referenzelektrode, Thermoelement, Gasrohr, Überbrückungskabel.

Neben der Messzelle liegen die Heizung sowie das Gerät, durch das die Gaszufuhr eingestellt werden kann. Es gibt mehrere Kanäle mit unterschiedlichen Gasen, für das vorliegenden Versuch werden nur den ersten Kanal mit Stickstoffzufuhr und den zweiten Kanal mit Sauerstoffzufuhr eingesetzt. Zur Darstellung der Messkurve wird durch der Software PowerSuite (Siehe Abb. 3.2-2) realisiert, die Abszisse ist Stromdichte und die Ordinate das Potenzial, die Kurve im Rot ist die Stromdicht-Potential-Kurve.

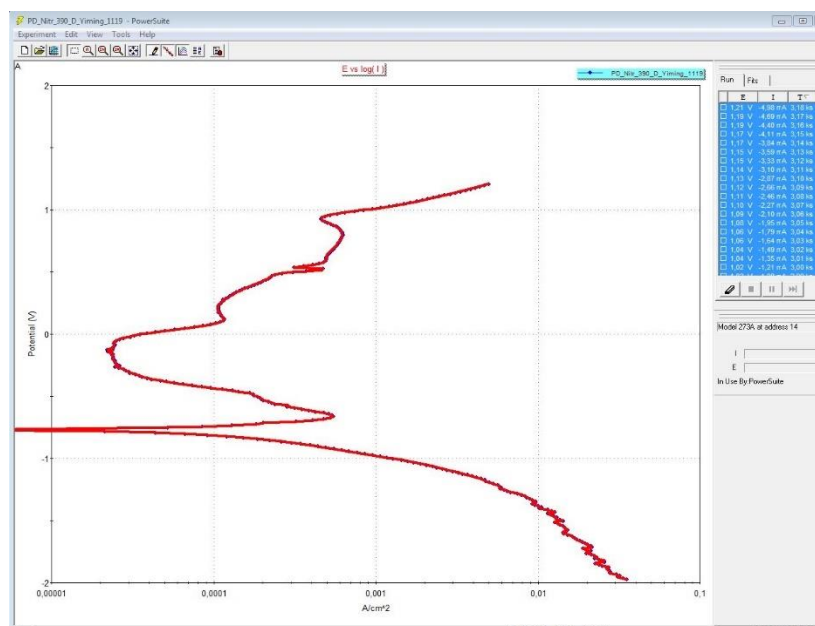


Abbildung 3.2-2 Potential (V) – Stromdichte (A/cm²) – Kurve bei PowerSuite

3.2.1.1 Messverfahren

Am Anfang des Versuchs wurde das Ruhepotential gegen die Hg/Hg-Referenzelektrode mit ca. 60 min unter Stickstoffzufuhr gemessen. Vorm Aufbau der Messzelle ist eine neue Messung von E_{corr} vs time bei PowerSuite zu öffnen, stellen je 5 s einen Aufnahmepunkt in der Zeit 3600 s ein (720 Aufnahmepunkte.)

Beim Aufbau der Messzelle musste vor allem es sicherstellen, dass die Messzelle und Utensilien sowie die Probe gereinigt sind. Danach wurde die Probe an den Boden des Glasbehälters befestigt, die zumessende Fläche berührte mit demnächst abgesenkten Elektrolyten, die Gegenseite wurde durch darauf geschweißten Draht mit Kabel zur Elektrode angeschlossen. Nach der Abfüllung der Schwefelsäure wurden den Deckel, die Dichtringe, die Utensilien und Kabeln nach Abb. 3.2-1 aufgebaut. Nach dem Aufbau der Messzelle, wurde das Ventil und den ersten Kanal für die Stickstoffzufuhr geöffnet, die Heizung wurde auf 80 °C eingestellt. Nachdem die Messzelle von „dummy“ auf „Ext.“ umgeschaltet wurde, können die Messung des Ruhrpotential starten.

Ist die Messung des Ruhrpotentials fertig, starten demnächst die Messung der potentiodynamischen Messung. Zuerst werden bei einer neu geöffnet Messung von PowerSuite die Startspannung mit -1,2 Volts und Endspannung mit 1,2 Volts eingetragen, die Scanrate liegt bei 10 mV/s. Danach sollte den Gaszufuhr von Stickstoff in Sauerstoff wechseln, den Kanal 2 statt Kanal 1 ist zu öffnen. Nach solchen Schritten kann die potentiodynamische Korrosionsmessung starten.

3.2.2. Durchführung

3.2.2.1 Messprinzip

Das Messprinzip der Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurven wird im 2.2.1.3 dargestellt. In Bezug auf der Abb. 3.2-1 ist die Arbeitselektrode die Probe, dessen Potenzial variiert; Die Referenzelektrode ist Hg/HgSO₄, dessen Potenzial schon bekannt ist, durch Messung des Potenzials der Zelle wird das Potenzial von Arbeitselektrode ermittelt; Die angewendeten Gegenelektroden bestehen aus Grafit und helfen beim Anschluss der Reihenschaltung des Messsystem, damit der Strom auf der Arbeitselektrode durchfließen kann, die Grafit Elektroden in der Abbildung 3.2-1 entsprechen der Gegenelektrode. Die Stromdichte ist das Verhältnis der Stromstärke zur getesteten Querschnittsfläche der Probe. Durch die Ermittlung der Stromdichte mit variiertem Potenzial der Arbeitselektrode erfolgt die Aufnahme der Stromdichte-Potenzial-Kurve.

3.2.2.2 Datenverarbeitung

Aus PowerSuite werden die Messdaten von Stromdichte und Potential exportiert. Bei der Verarbeitung der Daten wird das Potential von Referenzelektroden berücksichtigt. In der Untersuchung dieser Studienarbeit werden die Elektroden zweiter Art eingesetzt: der Quecksilber-Quecksilbersulfat-Elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$), im Vergleich zum SHE ist das Potential von Quecksilber-Quecksilbersulfat-Elektrode 0,64 V höher. Deswegen wird 0,64 V bei der Auswertung der gemessenen Potentiale addiert. Für die Stromdichte werden immer die Absolutwerte der gemessenen Werte eingenommen. Das Potential wird als Abszisse, die Stromdichte wird als Ordinate angeordnet, die Abbildung 3.2-3 veranschaulicht die Stromdichte-Potentialkurven der nitrierten austenitischen Proben. Wie im Abschnitt beschrieben, die Kurven werden in aktiven, aktiv-passiven, passiven und trans-passiven Bereichen eingeteilt.

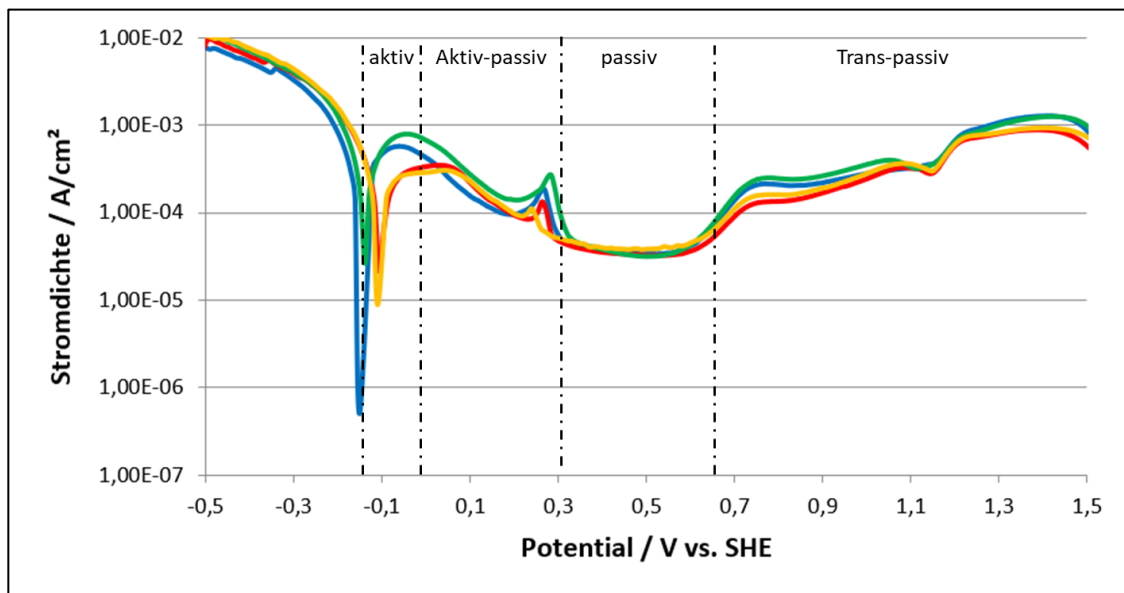


Abbildung 3.2-3 Stromdichte-Potentialkurven von unter 420 °C, 300 Pa mit 6 Stunden nitrierten Proben.

3.3. Eigenschaft der Materialien der Proben

Die zur Untersuchung angewendeten Proben sind ferritische Stähle und austenitische Stähle, die einseitig durch Plasmanitrieren, Polieren/Schleifen angefertigt wurden. Die Dicke jeder Probe liegt bei $4,6 \pm 0,2$ mm.

3.3.1. Proben aus austenitischen Stählen

Für die Untersuchungen werden vier Stahlsorten (die Datenblätter befinden sich Anhang III) verwendet, die zu den nichtrostenden austenitischen Stahl gehören und bis 550 °C verwendbar, ihre chemischen Zusammensetzungen werden in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung der austenitischen Stähle von StauberStahl.com

Stahlsorten	Chemische Zusammensetzung in Masse-%							
	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	Mo	Ti
A: 1.4307 X2CrNi18-9	0,03	19,0	10,0	2,0	1,0	0,015	-	-
B: 1.4404 X2CrNiMo17-12-2	0,03	17,5	12,5	2,0	1,0	0,03	2,5	-
C: 1.4541 X6CrNiTi18-10	0,08	18,0	11,0	2,0	-	-		0,7
D: 1.4571 X6CrNiMoTi17-12-2	0,08	17,5	12,5	-	-	-	2,5	0,7

Im Vergleich zum Stahl 1.4307 hat der Stahl 1.4404 zusätzliches Element Molybdän, welches zur Passivierung neigt, 2%-5% Molybdän in hochlegierten Stählen verbessert die Beständigkeit gegen Lochfraßkorrosion. Im Stahl 1.4541 existiert das Element Titan gegenüber dem Stahl 1.4037, durch Abbinden des TiC wird die Ausscheidung von Chromnitrid verhindert, welches korrosionsanfällig ist. Der Stahl 1.4571 hat sowohl Molybdän als auch Ti, theoretisch sollte er der besten Korrosionsbeständigkeit entsprechen [22]. Die zur Untersuchung angefertigt austenitischen Proben werden in der Tabelle 3 aufgelistet. Die Nomenklatur der in den Untersuchungen verwendeten Proben werden in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3 Probendarstellung der austenitischen Stähle

Ausgangsmaterial der Proben	Plasmanitrierparameter
Proben aus austenitischen Stählen: 1.4307 1.4404 1.4541 1.4571	- (Die Oberfläche mit Korngröße von 3 µm polieren)
	16 Stunden, unter 360 °C, 300 Pa nitrieren
	12 Stunden, unter 390 °C, 300 Pa nitrieren
	6 Stunden, unter 420 °C, 300 Pa nitrieren

Tabelle 4 Nomenklatur der untersuchten austenitischen Proben

Probennamen	Werkstoffnr.	Plasmanitrierparameter	Oberflächenbehandlung
Ref_Probe A	1.4307	-	3 µm poliert
Ref_Probe B	1.4404	-	3 µm poliert
Ref_Probe C	1.4541	-	3 µm poliert
Ref_Probe D	1.4571	-	3 µm poliert
360_Probe A	1.4307	16 Stunden, unter 360 °C, 300 Pa nitrieren	-
360_Probe B	1.4404	16 Stunden, unter 360 °C, 300 Pa nitrieren	-
360_Probe C	1.4541	16 Stunden, unter 360 °C, 300 Pa nitrieren	-

360_Probe D	1.4571	16 Stunden, unter 360 °C, 300 Pa nitrieren	-
390_Probe A	1.4307	12 Stunden, unter 390 °C, 300 Pa nitrieren	-
390_Probe B	1.4404	12 Stunden, unter 390 °C, 300 Pa nitrieren	-
390_Probe C	1.4541	12 Stunden, unter 390 °C, 300 Pa nitrieren	-
390_Probe D	1.4571	12 Stunden, unter 390 °C, 300 Pa nitrieren	-
420_Probe A	1.4307	6 Stunden, unter 420 °C, 300 Pa nitrieren	-
420_Probe B	1.4404	6 Stunden, unter 420 °C, 300 Pa nitrieren	-
420_Probe C	1.4541	6 Stunden, unter 420 °C, 300 Pa nitrieren	-
420_Probe D	1.4571	6 Stunden, unter 420 °C, 300 Pa nitrieren	-

3.3.2. Proben aus dem ferritischen Stahl (1.2343, X38CrMoV5-1)

Der ferritische Stahl 1.2343 war für die Untersuchung angewendet, er gehört zu Warmarbeits-Stahl. Die chemische Zusammensetzung wird in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 Chemische Zusammensetzung von Stahl 1.2343 von Stauberstahl.com

Chemische Zusammensetzung in Masse-%					
C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0,38	1,1	0,4	5,0	1,3	0,4

Der Stahl 1.2343 hat sehr gute Wärmeleitfähigkeit, Zähigkeit, und er ist sehr geeignet zum Nitrieren, Polieren. Die ferritischen Proben werden durch die Tabelle 6 aufgelistet. Das Datenblatt befindet sich im Anhang III.

Tabelle 6 Probendarstellung des ferritischen Stahls

Probennamen	Ausgangsmaterial der Proben	Plasmanitrierparameter
Ref_Ferrit	Ferritischer Stahl (1.2343): X38CrMoV5-1 (DIN EN ISO 4957)	- (Die Oberfläche mit Korngröße von 3 µm polieren)
geschliffene_Ref ⁹		- (Die Oberfläche mit Korngröße von 30-50µm gestrahlt)
α-Eisen		560°C,16h, 500V, 300Pa, 25/75 N ₂ /H ₂ , 100-700µs
γ ' - Nitride		560°C,16h, 500V, 300Pa, 80/20 N ₂ /H ₂ , 100-700µs
ε - Nitride		480°C,16h,500V, 300Pa, 80/20 N ₂ /H ₂ , 100-300µs

⁹ Die aufgeraute ferritische Referenzprobe wird in Grafiken und Tabellen als „geschliffene_Ref“ bezeichnet.

4 Darstellung und Analytik der Ergebnisse

4.1 Korrosionsmessungen

Zunächst wird das Korrosionsverhalten ferritischer und austenitischer Stähle dargestellt. Die Abbildung 4.1-1 veranschaulicht die Stromdichte-Potentialkurven der ferritischen Referenzprobe und austenitischen Referenzproben. Es ist deutlich zu ersehen, dass die ferritische Probe korrosionsanfälliger als die austenitischen Proben ist, da das Ruhepotential ferritischer Probe negativer ist und ihre Korrosionsstromdichte größer ist. Die Hauptursache dazu ist die fehlende Passivschicht auf der ferritischen Probe. Auf der Oberfläche der austenitischen Stähle existieren Passivschichten aus Oxiden der Legierungselemente, z.B. Chromoxid, welches korrosionsbeständig ist. Im Vergleich zu austenitischen Proben hat die Stromdichte-Potentialkurve ferritischer Probe nur aktiven Bereich, da die ferritische Probe weniger Chrom-Gehalt enthält und folglich die anodische Stromdichte zur Passivierung nicht ausreicht.

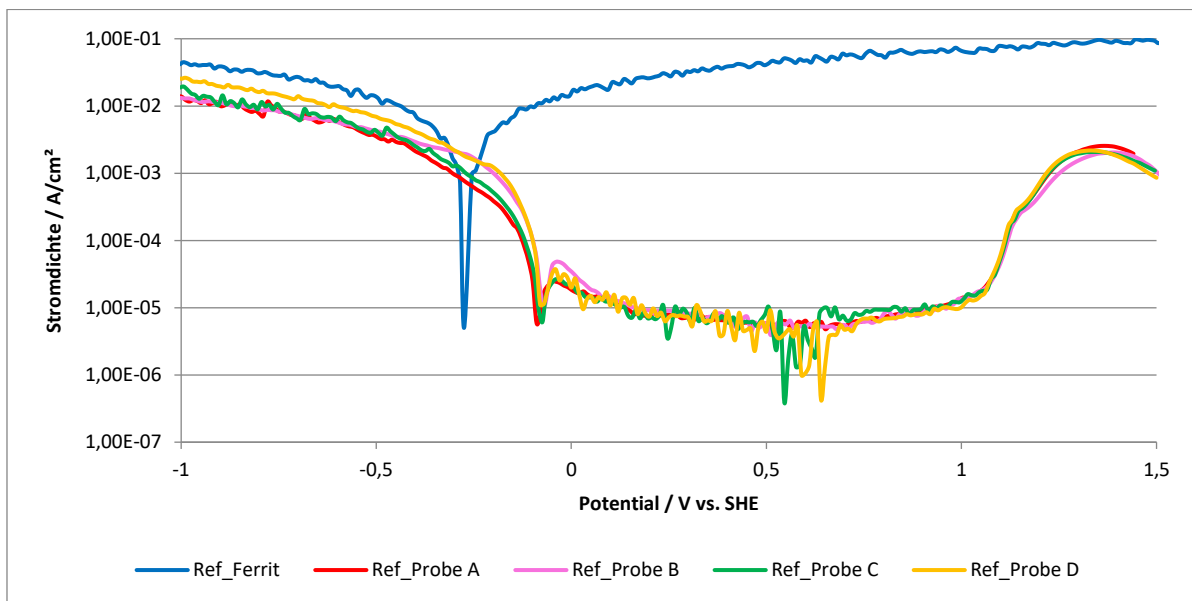


Abbildung 4.1-1 Stromdichte-Potentialkurven ferritischer Referenzprobe und austenitischer Referenzproben

Die Korrosionsverhalten der durch Plasmanitrieren behandelten Proben werden je nach den Stahlsorten separat dargestellt, um die Korrosionsbeständigkeiten zu vergleichen und die möglichen Ursachen zu diskutieren.

4.1.1 Korrosionsmessungen der Proben aus dem ferritischen Stahl

Die Stromdichte-Potentialkurven ferritischer Proben sind nicht deutlich voneinander unterschiedet. Um die Unterschiede zu erkennen, wird die Grafik vergrößert, indem bei Abszisse das Potenzial von -0,6V bis 0,1V eingestellt wurde. In der Abbildung 4.1-2 weist die Referenzprobe auf das größten Ruhepotenzial und die niedrigste Korrosionsstromdichte hin. Die Ruhepotenziale der nitrierten Proben sind ähnelnd, die Stromdichte der Probe mit ϵ -Nitriden ist niedriger als die Stromsichten anderer nitrierten Proben.

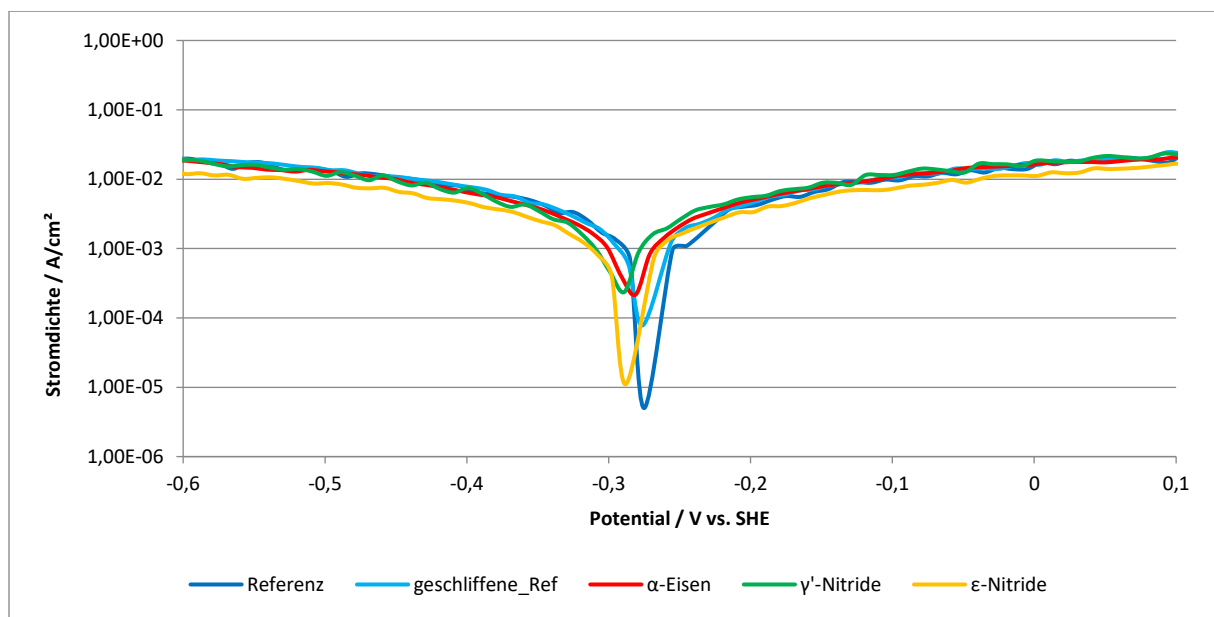


Abbildung 4.1-2 Stromdichte-Potentialkurven **ferritischer Proben** in fünf Zuständen.

Die Referenzprobe hat eine beste Korrosionsbeständigkeit, da die Referenzprobe einseitig mit 3 μm Körnung poliert wurde. Um den Einfluss von Oberflächenrauheit zu kennen, wurde eine aufgeraute Referenzprobe untersucht. Das Ergebnis zeigt, dass die Oberflächenrauheit kaum Einfluss auf Ruhepotenzial macht, während die Stromdichte wegen der Aufrauung der Oberfläche um circa $7,3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ steigt. Die kleine Erhöhung der Stromdichten kann daran liegen, dass die Oberfläche mit höherer Rauheit mehr aktivierbare Stelle aufweisen, dies wurde durch elektrochemische Rauschmessungen von [34] bewiesen. Die Abbildung 4.1-3 ergibt sich, dass mit steigender Nitriertemperatur die Rauheit der Oberflächen zunimmt. Z.B. der Durchschnitt von R_a der Referenzprobe liegt bei 0,018 μm und mit steigender Nitriertemperatur vergrößert sich der Durchschnitt des R_a von 0,150 μm über 0,086 μm auf 0,196 μm . Die Steigerung der Rauheit kann auf die Gitterverzerrung durch die Plasmadiffusionsbehandlung zurückführen [28]. Nach dem Nitrieren (abhängig von Hauptprozessparameter wie Stickstoffangebot, Temperatur und Behandlungszeit) [24] erreicht die Randschicht die Sättigung der Matrix mit Stickstoff, somit entsteht zuerst

die Diffusionsschicht und dann die γ' -Nitride in Verbindungsschicht gebildet werden. Wird die Masseanteile des Stickstoffs weiter erhöht, entstehen die ϵ -Nitride, in der Diffusionszone interstitiell gelöster Stickstoff kann die Korrosionsbeständigkeit verbessern [35]. Je mehr ϵ -Nitride vorhanden ist, desto dichter ist die Verbindungsschicht [24]. Daher korrodiert die Probe mit ϵ -Nitriden langsamer als die Probe nur mit γ' -Nitriden.

	1.2343-Referenz				1.2343-γ'-Nitrid		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,021	0,030		Max.	0,186	0,244
	Min.	0,016	0,021		Min.	0,118	0,146
	Durchs.	0,018	0,025		Durchs.	0,150	0,190
	Std.Abw.	0,002	0,003		Std.Abw.	0,021	0,029
	1.2343-α-Eisen				1.2343-ε-Nitrid		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,101	0,132		Max.	0,208	0,265
	Min.	0,073	0,098		Min.	0,173	0,217
	Durchs.	0,086	0,113		Durchs.	0,196	0,247
	Std.Abw.	0,009	0,010		Std.Abw.	0,011	0,015

Abbildung 4.1-3 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von ferritischen Proben

Der zweite Grund für die schlechtere Korrosionsbeständigkeit nitrierter Proben ist hohe Behandlungstemperatur, besonders bei den Proben mit α -Eisen und mit γ' -Nitrid, deren Behandlungstemperatur bei 560°C lagen. Außer Eisen können die anderen metallischen Legierungselemente als Nitride in Randschicht ausscheiden, z.B CrN, die mit Behandlungstemperatur über 500 °C entstehen kann, einen negativen Einfluss auf Korrosionsbeständigkeit macht [24]. Die Nitride in der Oberfläche des legierten Stahls führen zu bspw. einer Chromverarmung in der Matrix, deshalb reduziert sich die Korrosionsbeständigkeit [36]. Darüber hinaus weisen die Literatur [24] darauf hin, dass bei legierten Stählen während des Nitrierens die Nitridausscheidungen schon existieren, dadurch werden die Legierungselemente abgebunden und weiterhin zu einer Verringerung der Korrosionsbeständigkeit führen kann.

4.1.2 Korrosionsmessungen der Proben aus den austenitischen Stählen

Im Vergleich zu ferritischen Proben zeigen die austenitischen Proben bessere Korrosionsbeständigkeit, in diesem Abschnitt wird ausführlich untersucht, wie sich die einzelne austenitische Probe in 0,05 Mol/L H_2SO_4 verhält, und wie sich die Korrosionsbeständigkeit durch das Plasmanitrieren ändert.

In der Abbildung 4.1-1 zeigen die Stromdichte-Potentialkurven der Referenzproben aus Stahl A, B, C, D wenige Differenzen, die Ruhrpotenziale und die Korrosionsstromdichten aller Referenzproben ähneln sich. Die Kurven der Referenzproben C und D haben mehr Rauschen im Passivbereich. Dies weist darauf

hin, dass die Referenzproben C und D die Passivschichten bilden, welche durch spontane Metallauflösung zerstört werden und sich in kurzer Zeit erneuert bilden. Die Passivschichten haben jedoch Schwachstellen, da die Schichte epitaktisch und inhomogen aufwachsen, solche Schwachstellen fördern die Korrosion. Aufgrund der guten Passivität des Titans und Chroms werden die anfälligen Stellen wieder repariert, so verursacht das Stromimpuls. [8, pp. 47-48] [15, p. E97]

Aufgrund der vielen Messergebnisse werden für besseres Verständnisses nur die exemplarischen Kurven dargestellt, die Anderen werden im Anhang IV zur Verfügung gestellt. Eine anschauliche Gemeinsamkeit liefern die Kurven, dass die Ruhrpotenziale der nitrierten Proben aus derselben Stahlsorte annähernd gleich sind und negativer als die von der Referenzprobe liegen; Die Referenzproben weisen sowohl eine kleinste Korrosionsneigung als auch eine niedrigste Korrosionsgeschwindigkeit auf.

Um die Einflüsse von Plasmanitrieren auf Korrosionsverhalten zu zeigen, werden die Stromdichte-Potentialkurven der Proben aus Stahlsorte D in der Abb. 4.1-4 als Beispiel dargestellt, da die Unterschiede der Korrosionsverhalten der Proben aus Stahlsorte D deutlich sind. Das Ruhepotenzial der Referenzprobe D liegt nahest am positiven Wert und sie hat die niedrigste Korrosionsstromdichte. Einer der möglichen Gründe dafür ist die Bildung einer korrosionsbeständigen Passivschicht auf der Oberfläche der Referenzprobe nach einer langzeitigen Auslagerung, während die Oberflächen der nitrierten Proben mit Stickstoff abgesättigt wurden, somit hat der Sauerstoff kaum Möglichkeit, eine Passivschicht zu bilden. Die vom Ruhepotenzial ausgehende Stromdichte der Referenzprobe D weist eine kleine Steigerung bis zur Passivierungsstromdichte auf, d.h zur Passivierung auf der Referenzprobe D notwendige Stromdichte ist geringer als die anderen Proben. Weiterhin bleibt die Passivstromdichte der Referenzprobe D an der niedrigsten Stelle.

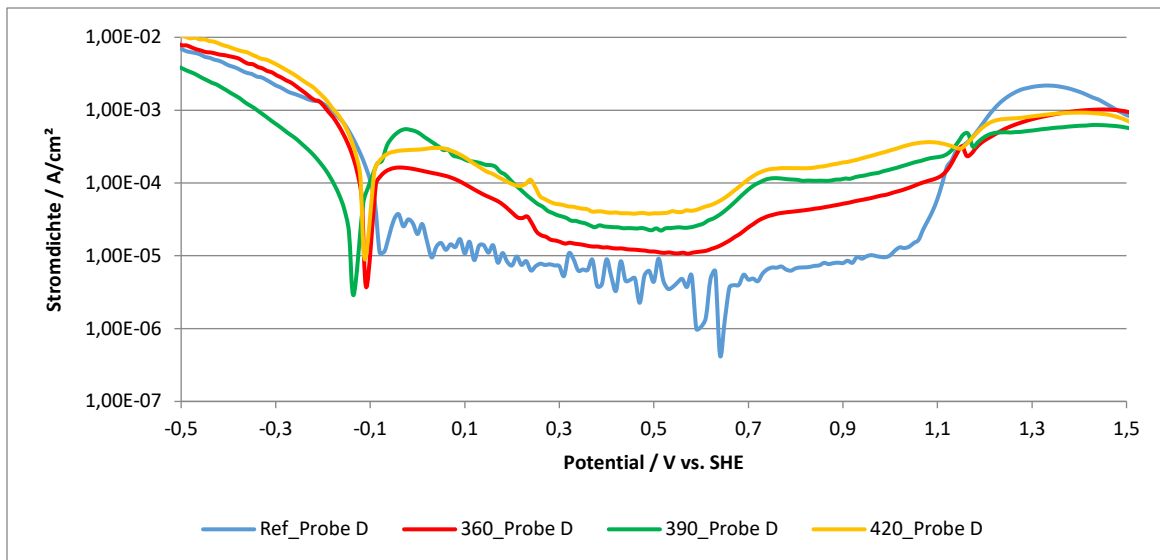


Abbildung 4.1-4 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer **Proben D** in vier Zuständen.

Im Vergleich zu Referenzproben zeigen die nitrierten Proben generell einer schlechteren Korrosionsbeständigkeit. Für die Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit nitrierter Proben ist die Erhöhung der Rauheit der Oberfläche einen möglichen Grund sein. Die zunehmende Rauheit hängt mit der Gitterverzerrung der angelagerten Stickstoffe während des Plasmanitrierens zusammen. Die Aufweitung der Gitter führt zu der Vergrößerung der Korngrenzen, wo die Bildung des Chromnitrids und folglich die Chromverarmung passieren kann. Chromverarmung kann die interkristalline Korrosion (IK) verursachen. Aus den Untersuchungen von [36] gegebenen Ergebnissen beweisen, dass diese IK-anfällige Proben im Vergleich zu den ausscheidungsfreien Proben eine gesamte Erhöhung der Stromdicht-Potenzialkurven zeigten. Mit Hilfe von Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen (Siehe Abbildung 4.1-5) werden die Zustände der Oberflächen der Proben D ermittelt, dass mit steigende Nitrierenstemperatur erscheint in der weißen Schicht immer mehr schwarze Korngrenzen. Die Abbildungen im Anhang V zeigen gleichfalls, dass die Korngrenzen der Proben, die unter 420°C und 300 Pa mit Sechs Stunden nitriert wurden, viel deutlicher als die anderen Proben. Sowohl der Durchschnitt von R_a als auch von R_q entsprechen dieser Reihenfolge: $R_{Ref} < R_{360} < R_{390} < R_{420}$, und die 420_Proben haben einer höhere Passiverungsstromdichte sowie Passivstromdichte als die anderen Proben. Dies beweist, dass mit zunehmender Nitriertemperatur die Rauheitswert steigt und Korrosionsbeständigkeit verschlechtert wird.

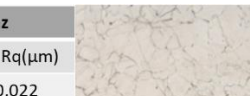
	Probe D-Referenz				Probe D-390		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,014	0,022		Max.	0,091	0,132
	Min.	0,007	0,010		Min.	0,043	0,064
	Durchs.	0,011	0,015		Durchs.	0,066	0,093
	Std.Abw.	0,002	0,004		Std.Abw.	0,014	0,019
	Probe D-360				Probe D-420		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,053	0,090		Max.	0,181	0,251
	Min.	0,029	0,042		Min.	0,100	0,159
	Durchs.	0,038	0,059		Durchs.	0,156	0,224
	Std.Abw.	0,007	0,014		Std.Abw.	0,022	0,026

Abbildung 4.1-5 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von Proben D

Eine Vermutung zu der Stromdichtenerhöhung ist die schwächen Passivschichten, die sich wegen der Chromverarmung an den Korngrenzen auf der 420_Proben langsam bilden und wenige Schutzwirkung haben, da das Passivierungsverhalten von dem gelösten Chrom in der Matrix abhängig ist [36]. Dies führt zu einer undeutlichen Tendenz bei dem Übergang von dem aktiv-passiven Bereich zum trans-passiven Bereich. (Siehe Abb. 4.1-7). Außerdem wird eine andere Aussage gestellt, es geht um das Plasmaätzen, das die Aufrauung der Oberflächen nitrierter Proben verursacht. Die Abb. 4.1-6 zeigt die Querschliffe von 390_Probe D und 420_Probe D, daraus ist zu ersehe, dass die Korngrenzen der 420_Probe D deutlicher sichtbar gegenüber die 390_Probe D sind. Mit erhöhter Behandlungstemperatur verstärkt sich der Ätzvorgang [30], daher erzeugen neue Flächen, die zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche mit Korrosionsmedien führen, weshalb sinkt der Korrosionsbeständigkeit.

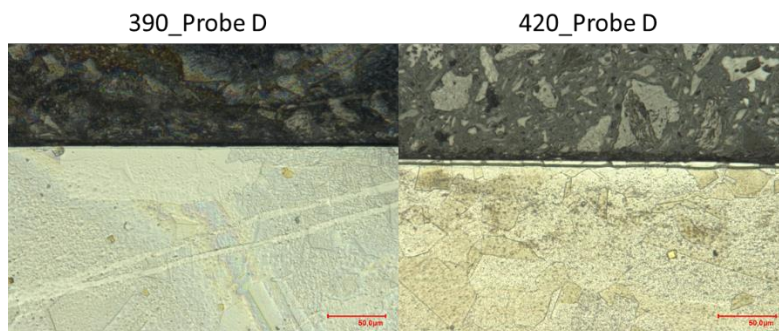


Abbildung 4.1-6 Querschliffe der 390_Probe D und 420_Probe D (50 μm)

Bei 420_Proben tritt eine kleine Erhöhung der Stromdichte auffällig im aktiv-passiven Bereich auf, die mit schwarzem Strich in der Abb. 4.1-7 gekennzeichnet wird. Die kleinen Spitzen treten außerdem bei der 360_Probe A, D, wobei die Spitzen so klein sind, dass vernachlässigt werden können. Bei 390_Probe A, C treten die Spitzen gleichfalls auf. Momentan ist in dieser Stromdichteerhöhung keine Systematik erkennbar und aufgrund der aktuellen Datenlage ist keine Interpretation möglich. Die

Stromdichteerhöhung verdeutlicht sich mit zunehmender Temperatur und tritt beim Potenzial auf, welches kleiner-gleich als das Aktivpotenzial ist. Dies kann auf die spontane Metallauflösung in einer örtlich begrenzt zerstörten Passivschicht hinweisen, bevor die Passivschicht vollständig bildet. Die Literatur [15, p. E98] erklärt dieses Stromimpuls in einem Stromrauschen-Zeit-Diagramm. Die schwächen Stellen der Passivschicht wie z.B. an Korngrenzen sind Korrosionsanfälliger [37], und die 420_Proben haben größere Korngrenzen als die anderen Proben, somit könnte eine kurzzeitige Auflösung der Passivschicht passieren. Das unter der beschädigten Passivschicht liegende blanke Metall gelangt in Kontakt mit der Schwefelsäure und bildet neue Passivschichten, somit nimmt die Stromdichte wieder ab.

Die Abb. 4.1-7 stellt die Stromdichte-Potentialkurven von 420_Probe A, B, C, D dar, die 420_Probe B, D haben ähnliches Korrosionsverhalten, sie haben größere Ruhepotenziale und niedrigere Korrosionsstromdichte als die 420_Proben A, C. Von Stromdichte-Potentialkurven im Anhang IV geht es aus, dass nicht nur bei 420_Proben, sondern auch bei 360_Proben und 390_Proben, die Proben aus Stahlsorten B und D eine bessere Korrosionsbeständigkeit als die Proben aus Stahlsorten A und C aufweisen. Da die Potenziale der 420_Probe A und C sich ähneln, während die Korrosionsstromdichte der 420_Probe A im Vergleich zu der Korrosionsstromdichte der 420_Probe C etwas niedriger ist, ist die 420_Probe A korrosionsbeständiger als die 420_Probe C. Dies gilt auch für die 390_Probe A und 390_Probe C.

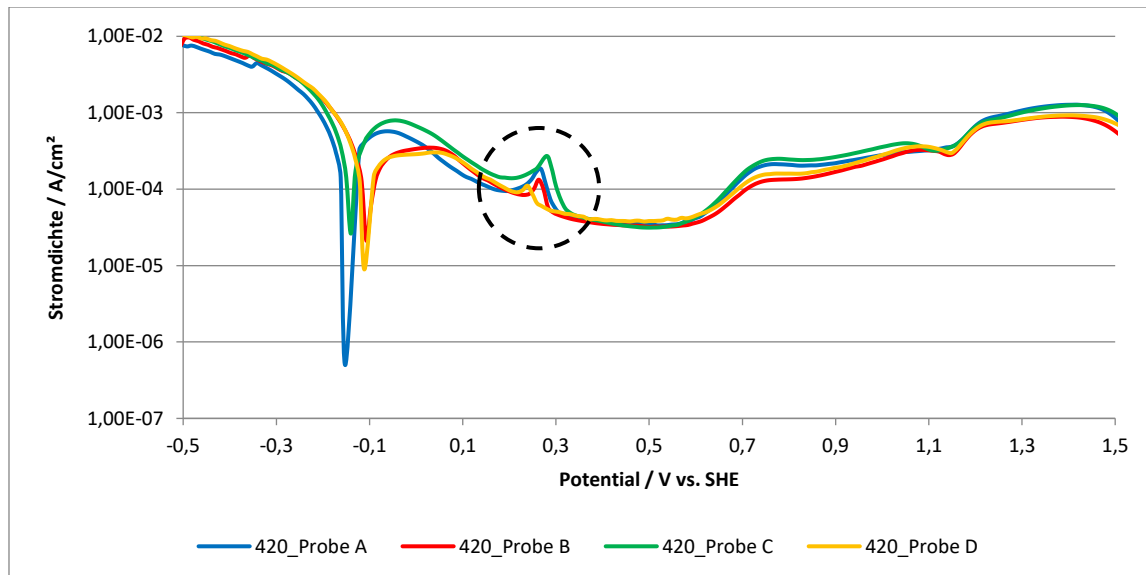


Abbildung 4.1-7 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer **420_Proben**.

Die in Abb. 4.1-8 dargestellten Stromdichten-Potentialkurven ergeben sich außerdem, dass die Korrosionsstromdichten der 390_Proben B, D ähnlich groß sind, während das Ruhepotenzial der 390_Probe B naher von dem positiven Wert als das Ruhepotenzial

der 390_Probe D liegt. D.h., dass die 390_Probe B eine kleinere Neigung zur Korrosion als die 390_Probe D. Daraus ist zu erschließen, dass durch Einlegierung von Molybdän die Korrosionsbeständigkeit verbessert wird, während Titan mit 0,7 Masse-% dazu nicht viel beiträgt.

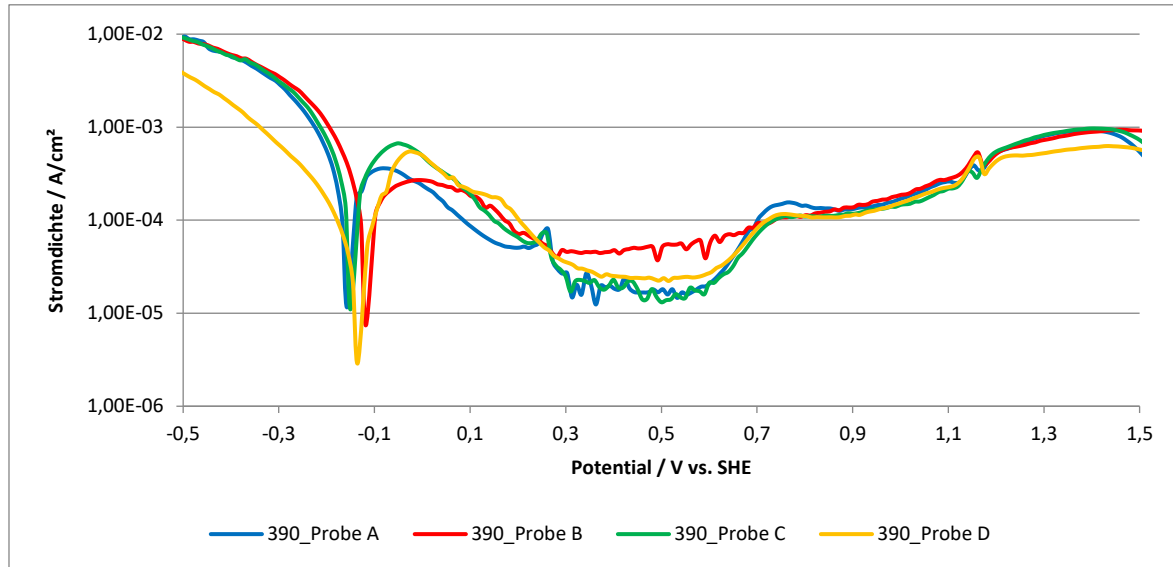


Abbildung 4.1-8 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer 390_Proben.

Die 360_Probe aus Stahlsorte C verhält sich ungewöhnlich (siehe Abb. 4.1-9), dass ihre Korrosionsstromdichte viel niedriger als die Anderen, dies führt auf die niedrigere Summenstromdichten im kathodischen Bereich zurück. Die Summenstromdichte ist die Überlagerung der anodischen Metallauflösung mit positiver Stromdichte und der kathodischen Wasserstoffabscheidung mit negativer Stromdichte [9, p. 524]. Ist die Wasserstoffabscheidung stärker, und/oder die Metallaufösung schwächer, entspricht die Summenstromdichte einem kleineren Wert. Die Ursache könnte die Verunreinigung in der Messzelle (z.B. Der zur Reinigung der Messzelle vor dem Versuch verwendeten Ethanol.) sein, wodurch die pH-Werte der Schwefelsäure erhöht wird, weiterhin korrodiert der Stahl langsamer. Dies wird als Zufall betrachtet und beweist nicht, dass 360_Probe C eine bessere Korrosionsbeständigkeit besitzt, weil ihre Ruhepotenzial mit den Ruhepotenzialen von 390_Probe C und 420_Probe C vergleichbar ist.

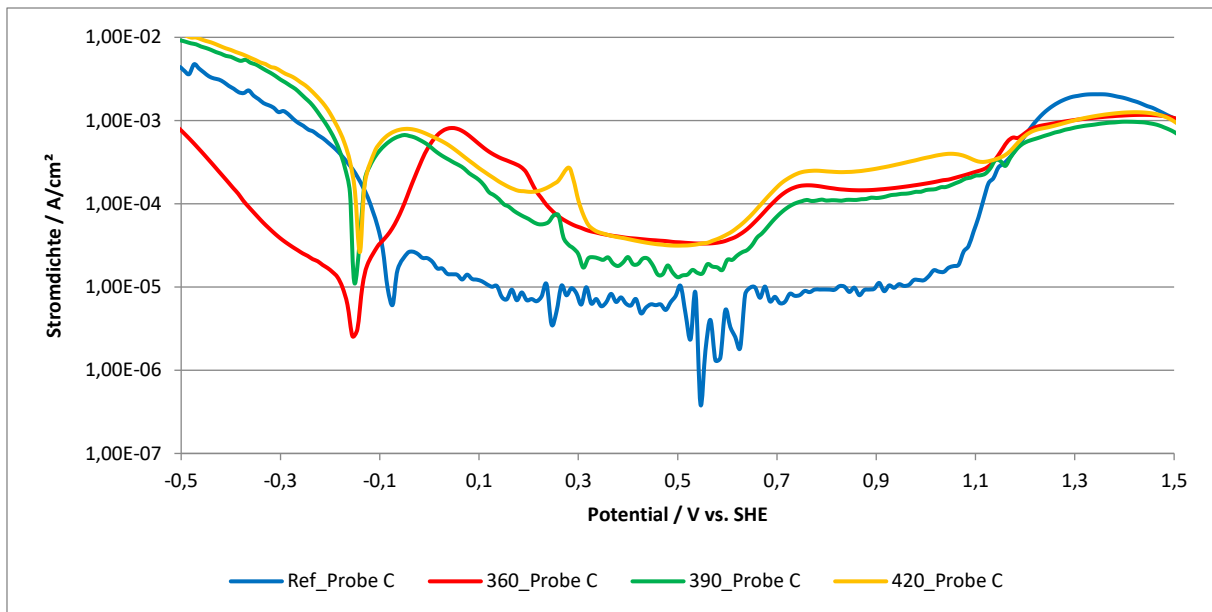


Abbildung 4.1-9 Stromdichte-Potentialkurven austenitischer **Proben C** in vier Zuständen.

Hinsichtlich der Ergebnisse der Korrosionsmessung lässt sich zusammenfassen, dass die austenitischen Proben bessere Korrosionsbeständigkeit als die ferritischen Proben. Bei ferritischen Proben ändert sich das Korrosionsverhalten durch Plasmanitrieren sehr wenig, während bei austenitischen Proben das Plasmanitrieren die Korrosionsbeständigkeit negativ wirkt. Die Referenzproben austenitischer Stähle verhalten sich gegen Korrosion ähnlich, und sie sind gegen Korrosion ständiger als die nitrierten Proben, deren Korrosionsverhalten einer Verkleinerung des Ruhepotenzial und einer Erhöhung der Korrosionsstromdichten entsprechen. Die nitrierten Proben aus den austenitischen Stählen B und D zeigen im Allgemeinen eine bessere Korrosionsbeständigkeit als die aus den Stählen A und C.

4.2 Messungen des Kontaktwiderstandes

Neben der Korrosionsbeständigkeit spielt die elektrische Leitfähigkeit eine wichtige Rolle für eine Bipolarplatte, in diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen des Kontaktwiderstandes verwendeter Referenzproben und nitrierten Proben dargestellt, dadurch ergibt sich, wie der Kontaktwiderstand durch Plasmanitrieren beeinflusst wird. Die Messungen wurden sowohl vor- als auch nach der Korrosionsmessung durchgeführt, damit eine Übersicht zu bekommen, wie der Kontaktwiderstand durch Korrosion beeinflusst.

Der Strich in Stichpunkt in den Abbildungen weist auf DOE 2020 für elektrischen Kontaktwiderstand hin, der beim Anpressdruck 138 N/cm² kleiner als 10 mΩ·cm² liegt. Jede Probe hat mindestens zwei Messungen, ähneln sich die Kontaktwiderstände einer

Probe beim Anpressdruck mit 138 N/cm^2 , wird nur eine Messkurve dieser Probe zur Darstellung ins Diagramm verwendet, damit die Unterschiede zwischen den Kurven der Proben deutlich zu ersehen sind. Im Anhang VI befinden sich die vollständige Messkurven aller Proben. Die Schwankungen der Messkurven können auf drei Ursachen zurückgeführt werden. Die Erste handelt sich um die unterschiedlichen Rauheiten in mehreren Bereichen der Probenoberfläche, da die Rauheiten den Kontaktwiderstand beeinflusst. (Siehe Abschnitt 4.2.3). Die zweite Ursache ist die plastische Verformung der a-spots, bei plastischer Verformung sind die Vergrößerung des Durchmessers und die Entstehung neuer Kontaktflächen irreversibel, somit könnte der Kontaktwiderstand zweiter Messung wegen verkleinertes Engewiderstand niedriger als der Kontaktwiderstand erster Messung. Die letzte Ursache ist die zur Reinigung für Proben und Messkopf verwendeten Ethanol, die die Oberflächen der Proben und Messkopf bzw. die GDL nass machen konnten.

Die Abbildungen 4.2-1 und 4.2-2 stellen die Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben dar, daraus ergibt sich, dass vor der Korrosion die austenitischen Referenzproben einen niedrigeren Kontaktwiderstand als die ferritischen Referenzproben haben. Theoretisch sollte der Kontaktwiderstand ferritischer Referenzprobe niedriger als der Kontaktwiderstand austenitischer Probe sein, weil der verwendete ferritische Stahl 1.2343 einen kleineren spezifischen elektrischen Widerstand als die verwendeten austenitischen Stähle hat und sich keine dicke Passivschicht auf der ferritischen Probenoberflächen bildet. D.h, sowohl der Engewiderstand als auch der Fremdschichtwiderstand der ferritischen Probe sollten niedriger als die Widerstände der austenitischen Proben sein. Der Einflussfaktor könnte das Messsensor sein, der in der Zwischenzeit getauscht wurde, somit werden die Messergebnisse gewiss beeinflusst werden. Die Abb.4.2-3 veranschaulicht die von

zwei Messsensoren gemessenen Kontaktwiderstände der austenitischen Referenzprobe B, ihr Kontaktwiderstand stieg von $437,22 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $844,16 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ nach dem Wechsel des Messsensors. Anhand der Messergebnisse lässt sich feststellen, dass die neuen Messwerte von dem neuen Messsensor höher als die Alten sind. Nach der Korrosion liegt der Kontaktwiderstand korrodierter ferritischer Referenzprobe zwar an einer hohen Stelle aber ist mit den Kontaktwiderständen der austenitischen Referenzproben vergleichbar.

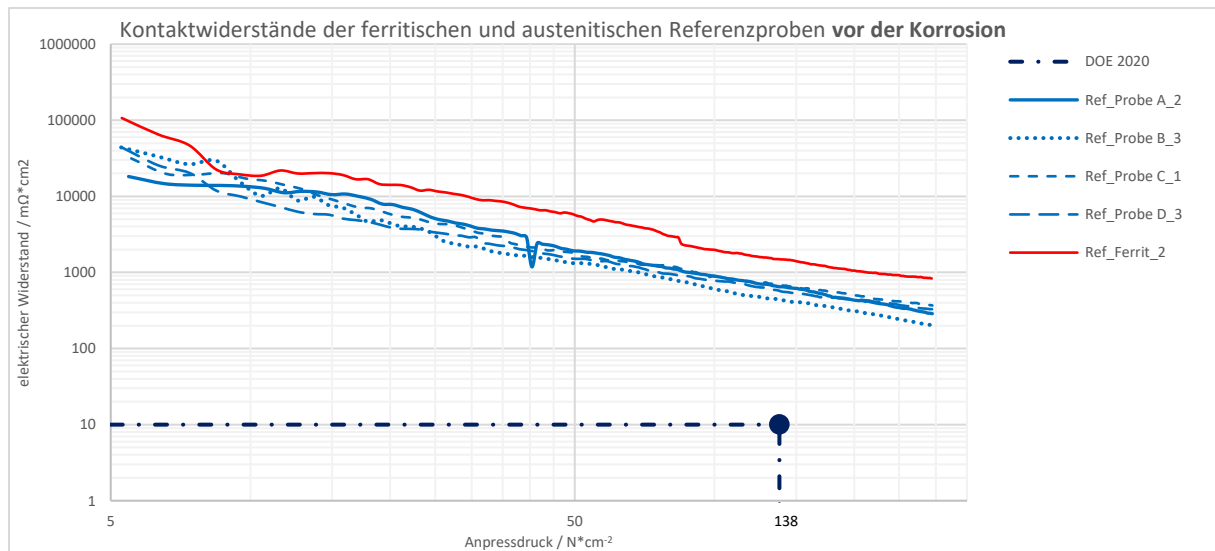


Abbildung 4.2-1 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben **vor Korrosion**

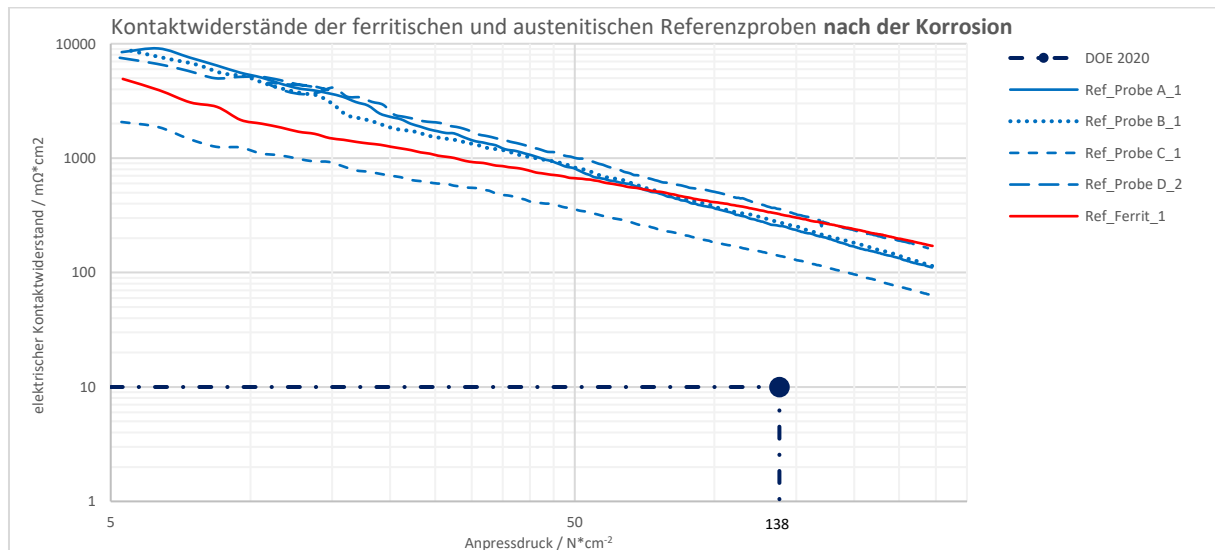


Abbildung 4.2-2 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben **nach Korrosion**

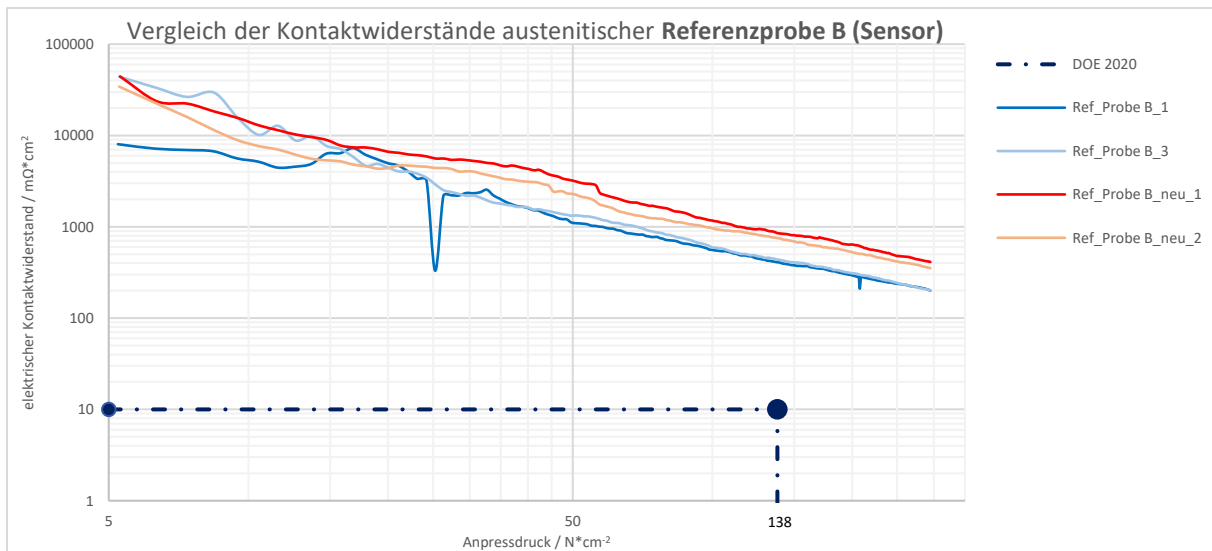


Abbildung 4.2-3 Mit zwei **Messsensoren** gemessene Kontaktwiderstände der austenitischen **Referenzprobe B**.

4.2.1 Proben aus dem ferritischen Stahl

4.2.1.1 Kontaktwiderstand vor der Korrosion

Die Abbildung 4.2-4 stellt die Messkurven der Kontaktwiderstände ferritischer Proben dar, der Kontaktwiderstand der ferritischen Referenzprobe beträgt $1493,48 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und liegt an der höchsten Stelle. Die Ursache ist der höhere Engengwiderstand, da die Rauheit der Referenzprobe so niedrig ist, dass sich die Kontaktflächen zwischen Probe und Messkopf sehr klein und die Mikrospitzen unter der Kontaktkraft nur in kleine Kontaktflächen verformen können, daher haben die a-spots kleineren Durchmesser. Von der Formel (2.12) geht es aus, dass wegen der kleinen Durchmesser der a-spots die Referenzprobe den höchsten Kontaktwiderstand besitzt. Um diese Aussage zu beweisen, wurde eine aufgeraute Referenzprobe untersucht. Das Ergebnis stellt eine große Senkung des Kontaktwiderstands der Referenzprobe mit gestiegener Rauheit dar, und der Kontaktwiderstand der aufgerauten Referenzprobe nähert sich an die Kontaktwiderständen der nitrierten Proben an.

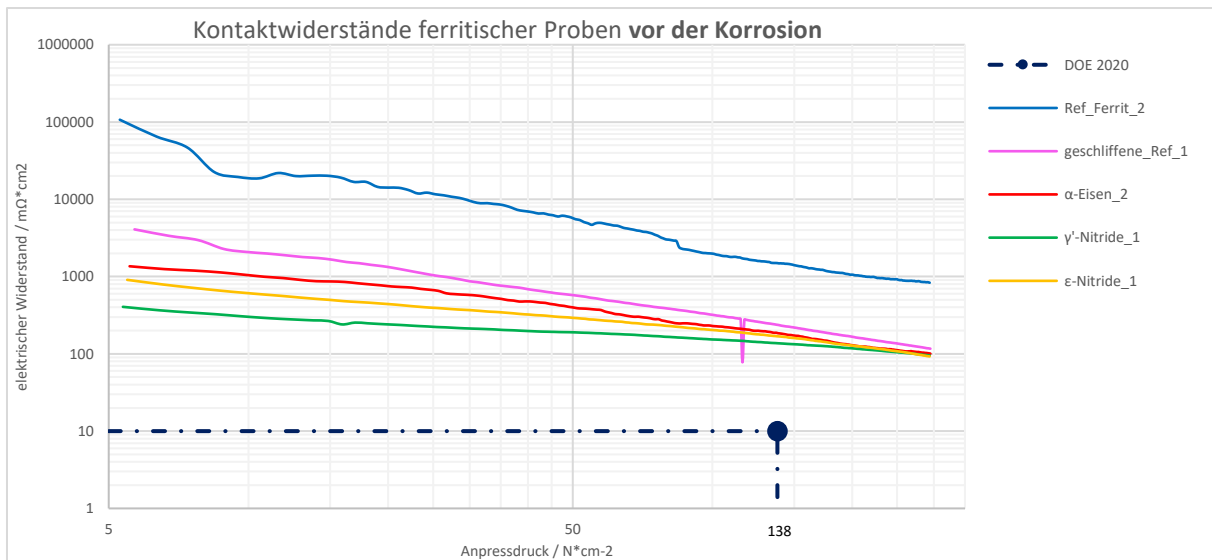


Abbildung 4.2-4 Kontaktwiderstände ferritischer Proben **vor der Korrosion**

Die Abbildung 4.2-5 zeigt die Existenz der abgelagerten Korrosionsflecke bzw. Fremdpartikeln in der Oberfläche der ferritischen Referenzprobe, infolgedessen können durch Erzeugung der Fremdschichten [18, p. 40] eine Abweichung zwischen zwei Messergebnissen verursachen, daher gibt es eine Abweichung zwischen der ersten ($3037,93 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) und zweiten Messung ($1493,48 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) der ferritischen Referenzprobe. (Siehe Tabelle 7).



Abbildung 4.2-5 Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der ferritischen Referenzprobe.

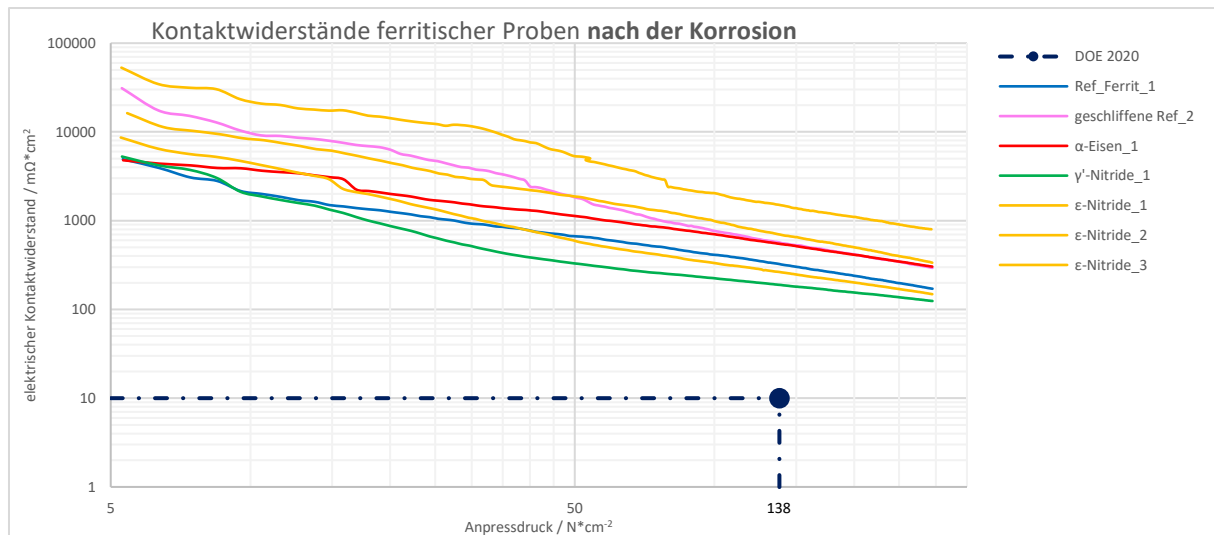
Unter den Messkurven der Referenzproben liegen die Kurven nitrierter Proben, deren Kontaktwiderstände nahe aneinander liegend sind. Bei dem Anpressdruck mit 138 N/cm^2 hat die Probe mit α -Eisen höheren Kontaktwiderstand mit $186,27 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Daunter liegen die Probe mit ϵ -Nitriden ($168,64 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) und die Probe mit γ' -Nitriden ($137,27 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Im Vergleich zu ϵ -Nitridschichten haben die γ' -Nitridschichten eine größere Zähigkeit [24, p. 52], somit verformen sich die Mikrospitzen der Oberflächen beim Anpressen in relativ großen Kontaktflächen, daher hat die Probe mit γ' -Nitriden einen niedrigeren Kontaktwiderstand als die Probe mit ϵ -Nitriden. Die Kontaktwiderstände der oben erwähnten Proben werden in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7 Kontaktwiderstände der ferritischen Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm²

Probenamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)	Probenamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)
vor der Korrosion		nach der Korrosion	
Ref_Ferrit_1	3037,94	Ref_Ferrit_1	325,25
Ref_Ferrit_2	1493,49	geschliffene_Ref_2	567,89
geschliffene_Ref_2	214,39	α-Eisen_2	651,88
α-Eisen_2	186,27	γ'-Nitride_1	189,39
γ'-Nitride_1	137,28	γ'-Nitride_2	357,18
ε-Nitride_1	168,65	ε-Nitride_1	1499,10
-	-	ε-Nitride_2	263,76
-	-	ε-Nitride_3	698,62

4.2.1.2 Kontaktwiderstand nach der Korrosion

Die Abbildungen 11-15 im Anhang ergeben sich, dass außer der Referenzprobe die Kontaktwiderstände nach Korrosion gestiegen sind. Der Kontaktwiderstand der Referenzprobe ist von 1493,49 mΩ·cm² bzw. von 3037,94 mΩ·cm² auf 325,26 mΩ·cm² gesunken, während z.B der Kontaktwiderstand der aufgerauten Referenzprobe von 214,39 mΩ·cm² auf 567,89 mΩ·cm² gestiegen sind (Weitere Messwerte befinden sich im Anhang VI). Hinsichtlich der gelben Lösung in der Messzelle nach der Korrosionsmessung und der schwarzfarbigen Korrosionsprodukte auf den Proben wird der Großteil der Korrosionsprodukte als Fe₃O₄ eingeschätzt, welcher in Raumtemperatur einen höheren spezifischen Widerstand hat [38]. Nach der Formel (2.15) lässt sich ableiten, dass die Zunahme des spezifischen Widerstands zur Erhöhung der Fremdschichtwiderstand führen kann. Bei der Referenzprobe wurde die Oberfläche durch die Korrosion aufgeraut, somit nehmen die Kontaktflächen zu und mit dem abnehmenden Engewiderstand sinkt der Kontaktwiderstand. Dies wird von aufgerauter Referenzprobe bewiesen, dessen Kontaktwiderstand nach der Korrosion genauso gestiegen ist, wie die nitrierten Proben. In Abb. 4.2-6 werden die Kontaktwiderstände korrodierter ferritischen Proben dargestellt und ihre Werte werden in der Tabelle 7 aufgelistet.

Abbildung 4.2-6 Kontaktwiderstände der **korrodierten ferritischen Proben**

Die Differenz zwischen den Kurven der Referenzprobe und aufgerauten Referenzprobe liegt an Korrosionsprozess, aus den Stromdichten-Potentialkurven in der Abbildung 4.1-2 weist die Referenzprobe wegen kleinerer Stromdichte eine relativ langsame Korrosion auf, infolge gibt es weniger Materialabtrag und Korrosionsprodukten auf der Kontaktfläche. Daher können sowohl der Engwiderstand als auch Fremdschichtwiderstand der korrodierten Referenzproben geringer als die Widerstände von korrodierte aufgeraute Referenzprobe sein. Die Kontaktwiderstände der korrodierten aufgerauten Referenzprobe und der Probe mit α -Eisen sind nach wie vor annähernd. Dies beweist, dass das ohne Verbindungsschicht erzielte Plasmanitrieren kaum Auswirkung bei Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit hat.

Bei der korrodierten Probe mit γ' -Nitriden zeigt den niedrigsten Kontaktwiderstand, allerdings existieren die Abweichungen zwischen den Messungen. Die Abb. 4.2-7 stellt die Kurven aller Messungen der Probe mit γ' -Nitriden dar. Die erste Messung gibt den niedrigsten Kontaktwiderstand mit $189,39 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ an, dann erhöht sich der Kontaktwiderstand auf $357,18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei der zweiten Messung, bei dritter Messung nähert sich der Kontaktwiderstand zum ersten Messungsergebnis mit $217,58 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ an. Hinsichtlich der Annäherung der ersten und dritten Messungen ist die Ursache eher das nicht ausgetrocknete Ethanol als die plastische Verformung, ansonsten sollte der Kontaktwiderstand zweiter Messungen wegen der durch plastische Verformung verursachten Vergrößerung der Kontaktflächen verkleinert werden. Drei Kurven liegen trotz der Abweichungen nah beieinander, deswegen wird nur eine davon für den gesamten Überblick ausgewählt

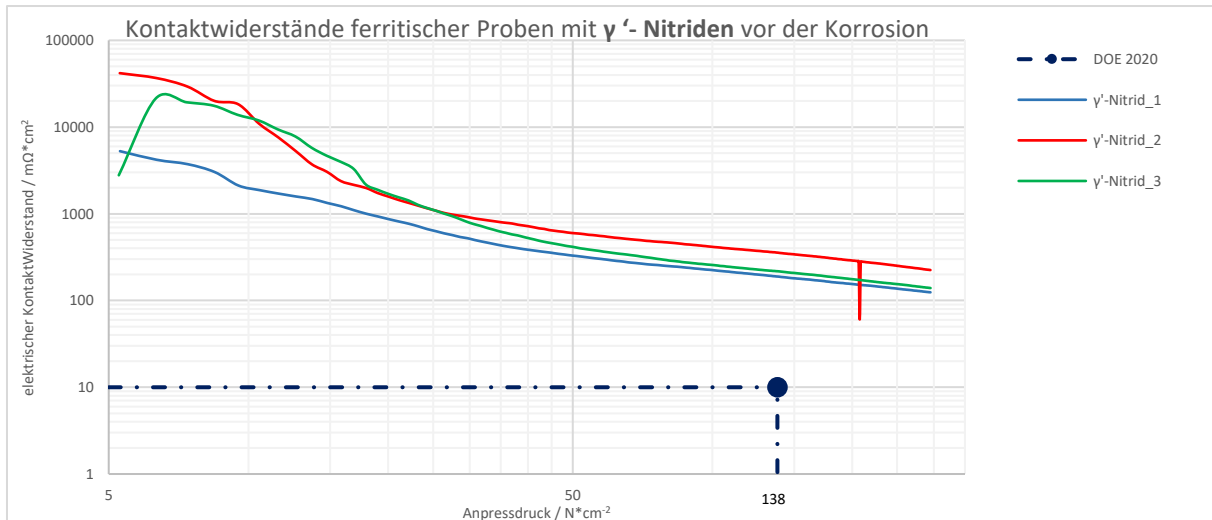


Abbildung 4.2-7 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit γ' -Nitriden vor und nach der Korrosion

Zwischen den Messkurven der korrodierten Proben mit ϵ -Nitriden treten auffällige Schwankungen zwischen drei Messungen auf (siehe Abb.4.2-8), der Kontaktwiderstand nimmt zuerst von 1499,10 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf den niedrigsten Wert mit 263,76 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ab, dann steigt er auf 698,62 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Schwankungen können auf die am Anfang dieses Kapitels gestellten drei Hauptursachen der Abweichungen zurückführen.

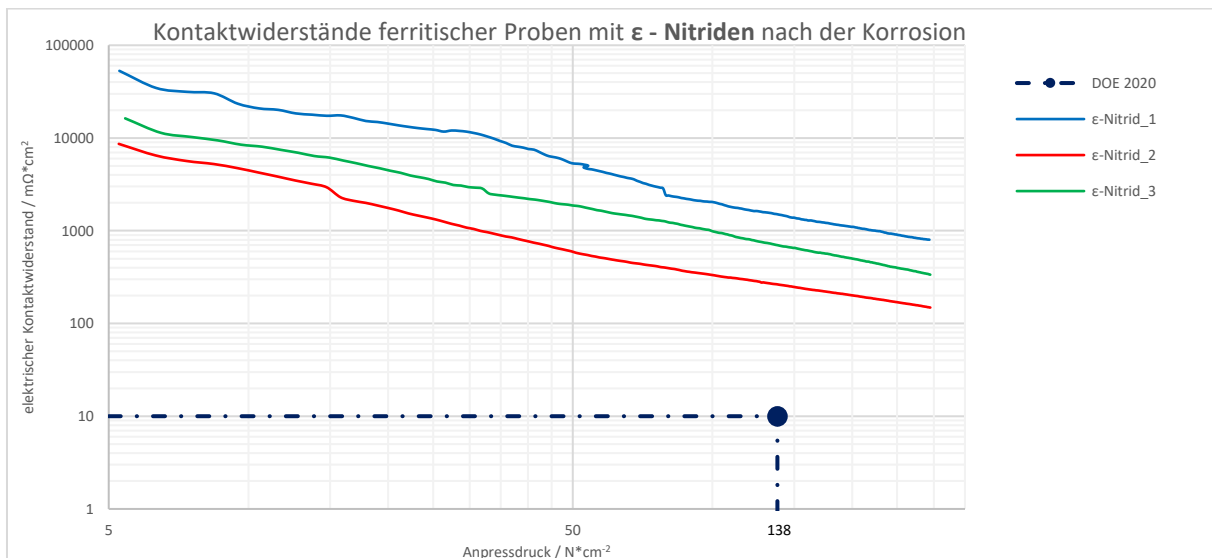


Abbildung 4.2-8 Kontaktwiderstände der korrodierten ferritischen Proben mit ϵ -Nitriden

Nach der Zusammenstellung der Messkurven und Messwerten der ferritischen Proben im Anhang VI ist die Schlussfolgerung abzuleiten, dass die ferritische Probe mit γ' -Nitriden vor und nach der Korrosion einen relativ niedrigen Kontaktwiderstand aufweist.

4.2.2 Proben aus den austenitischen Stählen

4.2.2.1 Kontaktwiderstand vor der Korrosion

In der Tabelle 8 werden die Werte der Kontaktwiderstände ausgewählter austenitischen Proben aufgelistet, daraus ist zu ersehen, dass genauso wie bei ferritischen Proben die austenitischen Referenzproben höchsten Kontaktwiderstände haben, neben dem niedrigeren Rauheitswert der polierten Oberflächen sind die Passivschichten eine Ursache für die hohen Kontaktwiderstände, da die Oxidschichten der Metalle reduzieren die leitenden Kontaktflächen. Es gibt jedoch elektrisch leitende Stellen, die z.B. durch Fritten entstehen, wegen inhomogener Schichtbildung [7, p. E97] können die Frittspannungen bei den gemessenen Stellen unterschiedlich sein, daher entstehen Schwankungen zwischen den Messkurven einer Probe. Die Kontaktwiderstände der Referenzproben lassen sich nicht einfach beurteilen, da die Kontaktwiderstände beim Anpressdruck 138 N/cm^2 nah beieinander liegen. Nach dem Plasmanitrieren reduzieren sich die Kontaktwiderstände und die Unterschiede dazwischen sind deutlicher. (Siehe Tabelle 8).

Tabelle 8 Kontaktwiderstände der austenitischen Proben bei Anpressdruck mit 138 N/cm^2 vor Korrosion

Probennamen	$R_k_{138 \text{ N/cm}^2} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Probennamen	$R_k_{138 \text{ N/cm}^2} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Ref_Probe A_2	648,22	390_Probe A_1	33,37
Ref_Probe B_2	610,66	390_Probe B_2	50,58
Ref_Probe C_1	689,39	390_Probe C_2	21,77
Ref_Probe D_2	716,46	390_Probe D_1	22,21
360_Probe A_1	99,04	420_Probe A_1	34,88
360_Probe B_2	121,02	420_Probe B_1	10,72
360_Probe C_2	33,20	420_Probe C_2	24,27
360_Probe D_1	43,41	420_Probe D_1	29,03

Die Abbildungen von 4.2-9 bis 4.2-11 zeigen die Kontaktwiderstände der 360_nitrierten, 390_nitrierten und 420_nitrierten Proben. Generell haben die Proben aus Stahlsorte B einen höchsten Kontaktwiderstand, dann folgen die Proben aus Stahlsorte A, die Kontaktwiderstände der Proben aus Stahlsorten C und D stellen sich auf niedrigeren Werten ein und ähneln sich. Wenn die Proben unter gleichen Bedingungen nitriert werden, unterscheiden sich die Eigenschaften der nitrierten Proben je nach den Eigenschaften ihrer Ausgangsmaterialien. Die Datenblätter der Stähle beim Anhang III ergeben sich, dass der spezifische Widerstand der Stahlsorte A bei $0,73 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ liegt und Stahlsorte B bei $0,75 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ liegt. Stahlsorten C und D haben einen gleichen spezifischen Widerstand mit $0,70 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$. Außer dem spezifischen Widerstand könnte der Grund auf bspw. Titannitride oder Titancarbid zurückzuführen sein, die sich bereits

in der Schmelze gebildet haben [25]. Wie beeinflusst Titancarbonitrid oder Titancarbid den Kontaktwiderstand, müsste weiter erforscht werden.

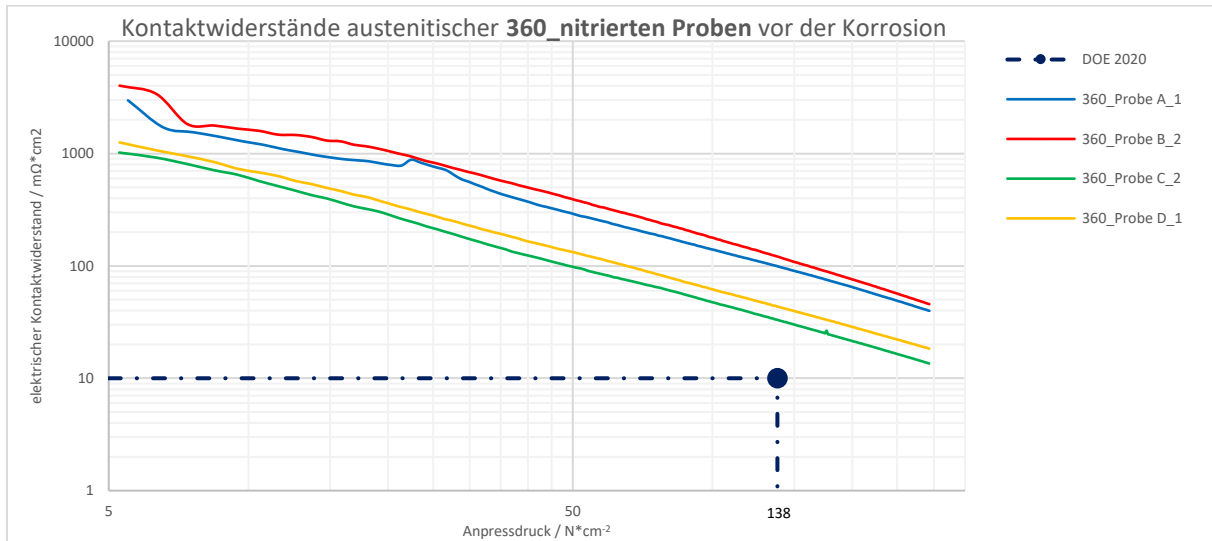


Abbildung 4.2-9 Kontaktwiderstände austenitischer **360_nitrierten Proben** vor der Korrosion

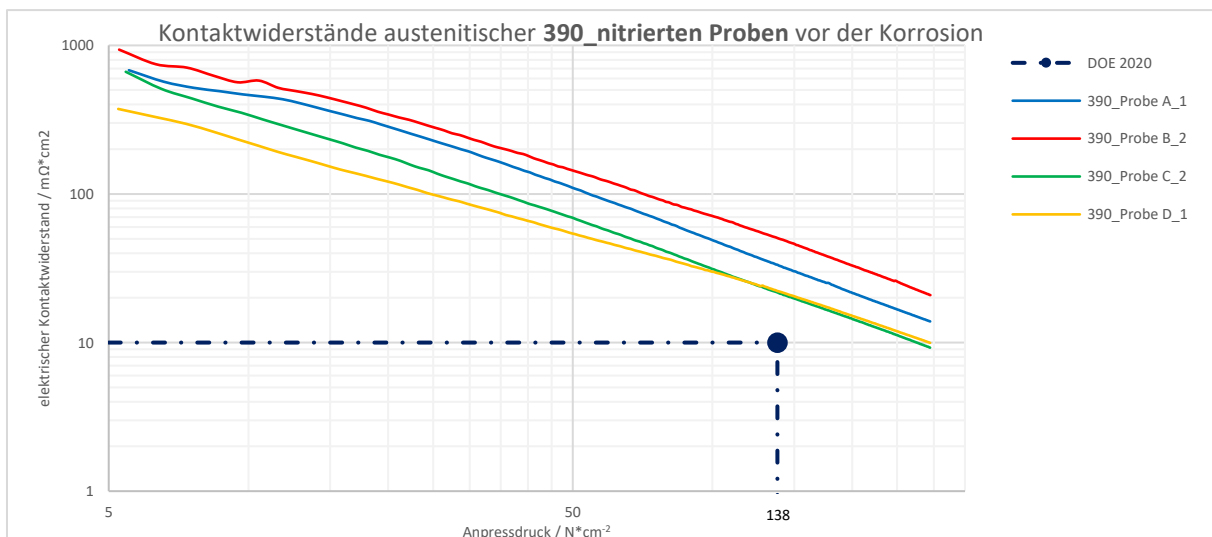


Abbildung 4.2-10 Kontaktwiderstände austenitischer **390_nitrierten Proben** vor der Korrosion

Eine Ausnahme tritt bei der 420_Probe B auf, dessen Kontaktwiderstand bei Anpressdruck 138 N/cm² viel kleiner als die Kontaktwiderstände anderen 420_Proben. (siehe Abb. 4.2-11). Da der Kontaktwiderstand gleich die Summe von Engewiderstand und Fremdschichtwiderstand ist, wird der ungewöhnlich kleinen Kontaktwiderstand auf den Engewiderstand und Fremdschichtwiderstand der 420_Probe B zurückgeführt.

Der Engewiderstand ist umso kleiner, je größer die Durchmesser der a-spots sind. (Formel 2.12). Der Durchmesser des a-spots wird von Rauheit, Härte, elastischer und plastischer Verformung der Oberfläche beeinflusst. Die Rauheit macht hier kaum Auswirkung, da sich die Rauheitswerten der 420_Proben ähneln, darauf weist die Abb. 4.2-12 hin, die die Werte von R_a und R_q der Proben zusammenstellt. Mit zunehmende

Kontaktkraft sinkt der Kontaktwiderstand der 420_Probe B steil ab, es könnte an die gute Verformbarkeit der Nitrierschicht liegen. Die Nitriertiefen bzw. die Härten der für diese Studienarbeit verwendeten Proben wurden im Rahmen der Aufgabenstellung zwar nicht gemessen, aber nach der Untersuchung von [25] weisen die Nitriertiefen und Härten der 420_Proben kaum Unterschied auf, und der Fremdschichtwiderstand hängt wiederum mit Härte und Nitriertiefe zusammen. Die letzte Vermutung ist, dass die Nitrierschicht der 420_Probe B vor der Messung schon plastisch verformt, somit bei der Messung mehr Flächen zur Kontaktgabe ermöglicht.

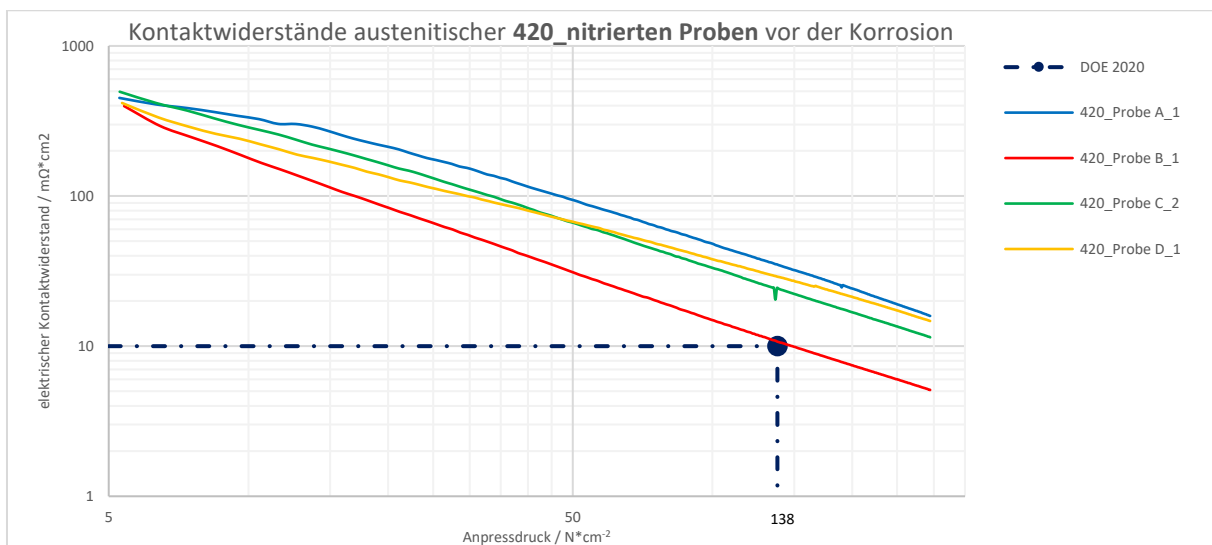


Abbildung 4.2-11 Kontaktwiderstände austenitischer 420_nitrierten Proben vor der Korrosion

	Probe A-420				Probe B-420		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,128	0,192		Max.	0,187	0,292
	Min.	0,049	0,077		Min.	0,087	0,121
	Durchs.	0,094	0,135		Durchs.	0,123	0,188
	Std.Abw.	0,022	0,031		Std.Abw.	0,031	0,047
	Probe C-420				Probe D-420		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,204	0,273		Max.	0,181	0,251
	Min.	0,116	0,156		Min.	0,100	0,159
	Durchs.	0,166	0,219		Durchs.	0,156	0,224
	Std.Abw.	0,024	0,033		Std.Abw.	0,022	0,026

Abbildung 4.2-12 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen von 420_Proben

Die Abbildungen von 22 bis 25 im Anhang VII stellen den Vergleich der Kontaktwiderstände der Proben, die aus derselben Stahlsorte herkommen aber unter unterschiedlichen Bedingungen nitriert wurden. Es ist deutlich zu ersehen, dass die Referenzproben die höchsten Kontaktwiderstände besitzen und die Kontaktwiderstände mit steigender Behandlungstemperatur abnehmen, die Kontaktwiderstände der 390_Proben und 420_Proben ähneln sich (Siehe Tabelle 8). Durch Plasmanitrieren lässt der Kontaktwiderstand reduzieren, da sowohl der

Engewiderstand als auch der Fremdschichtwiderstand dadurch verkleinert werden kann. Die Oberflächen der Proben werden durch Plasmanitrieren aufgeraut, die Rauheitswerte nehmen mit steigender Behandlungstemperatur zu (vgl. Abb. 4.1-5). Die raue Oberfläche ermöglichen größeren Kontaktflächen und damit verkleinert sich der Engewiderstand.

Trotz höherer Rauheit unterscheiden die Kontaktwiderstände der 420_Proben (Ausnahme: 420_Probe B) nicht viel von den Kontaktwiderstände der 390_Proben. Es liegt an dem Fremdschichtwiderstand, welcher sich mit zunehmender Dicke der s-Phase erhöht, da die Frittspannung proportional zur Dicke der Fremdschicht ist [19]. Die Abbildung 4.2-13 aus der Untersuchung von Herrn Reinders [39] weisen auf, dass die s-Phase Dicke mit laufender Behandlungszeit zunimmt, und bei gleiche Behandlungszeit unter hoher Behandlungstemperatur entstehen dickere s-Phase.

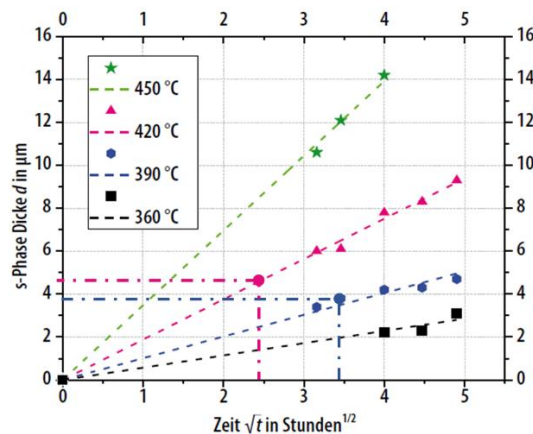


Abbildung 4.2-13 Die Dicke d der s-Phase als Funktion von Behandlungszeit und Temperatur für einen plasmanitrierten austenitischen Stahl 1.4307. Quelle: [39].

Bei der Untersuchung von Herrn Reinders wurde der austenitischen Stahl 1.4307 verwendet, deswegen werden die Ergebnisse der Proben A als Beispiel in Abbildung 4.2-13 dargestellt. Die 390_Probe A wurde mit 12 Stunden nitriert, die 420_Probe A wurde mit 6 Stunden nitriert, von der Abbildung werden die entsprechenden s-Phase Dicke der Proben A abgelesen, dass die s-Phase der 420_Probe A dicker als die s-Phase der 390_Probe A, somit entspricht die Nitrierschicht der 420_Probe A einer höheren Frittspannung und daher hat der 420_Probe A einen höheren Fremdschichtwiderstand. Wenn der Engewiderstand einer 420_Probe kleiner und der Fremdschichtwiderstand etwas größer als 390_Probe, könnten sich die Kontaktwiderstände beider Proben ähneln.

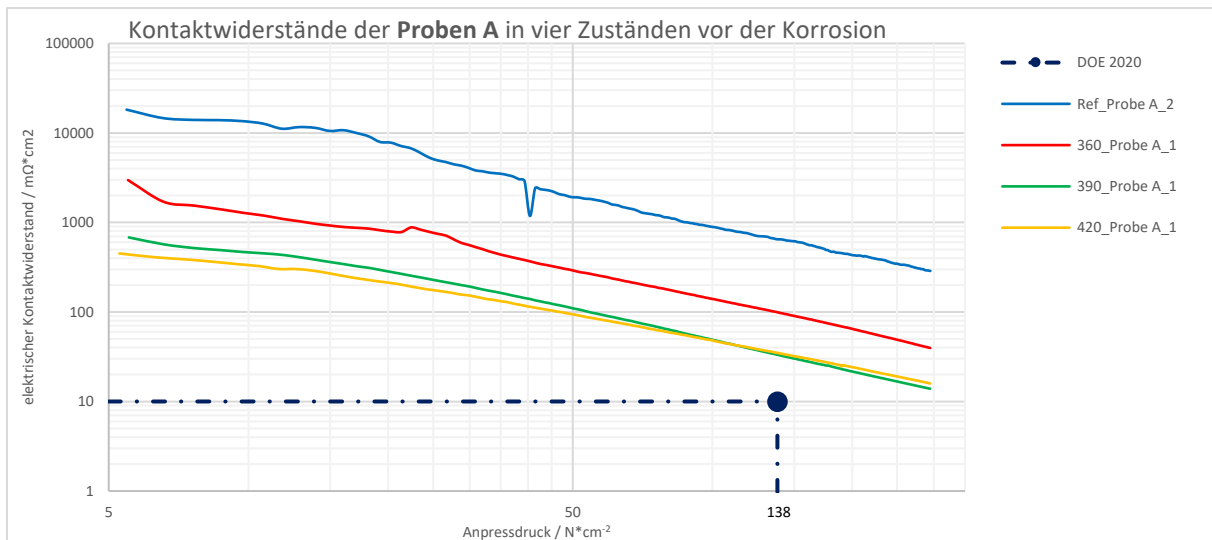


Abbildung 4.2-14 Kontaktwiderstände der **Proben A** in vier Zuständen vor der Korrosion

Von den in der Tabelle 8 dargestellten Messergebnissen des Kontaktwiderstände austenitischer Proben geht es aus, dass keine Proben das DOE 2020 erfüllen, und die 420_Probe B mit $10,27 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ wird eher als Ausnahme betrachtet. Die Kontaktwiderstände der Referenzproben liegen immer am höchsten, während die Kontaktwiderstände der 390_Proben und 420_Proben annähernd am niedrigsten sind. Im Vergleich zu den Proben aus Stahlsorten A und B haben die Proben aus Stahlsorten C und D niedrigeren Kontaktwiderstände. Es lässt sich zusammenfassen, dass die 390_Proben C, D und die 420_Proben C, D vergleichbar gut elektrische Leitfähigkeit haben.

4.2.2.2 Kontaktwiderstand nach der Korrosion

Die Tabelle 9 stellt die Kontaktwiderstände der korrodierten austenitischen Proben dar, durch Vergleich der Werten von Tabelle 8 und 9 ergibt sich, dass nach der Korrosionsmessung die Kontaktwiderständen der 390_Proben und 420_Proben stiegen. Auf die Kontaktwiderstände der Referenzproben und 360_Proben übte die Korrosion jedoch kaum negative Wirkung aus, sogar reduzierte die Kontaktwiderstände. (Grafische Darstellungen befinden sich im Anhang VII 3.). Für die Erhöhung des Kontaktwiderstands ist die Korrosionsschichten die Ursache, da sie Isolatoren oder Halbleiter bilden kann [18], die einen hohen Fremdschichtwiderstand verursachen. Die Ergebnisse der Korrosionsmessungen zeigten, dass die 390_Proben und 420_Proben korrosionsanfälliger als die Referenzproben und die 360_Proben, somit ihre Fremdschichtwiderstände durch Korrosion stärker erhöht werden. Zu der Absenkung des Kontaktwiderstands bei Referenzproben und 360_Proben trägt der Engewiderstand bei, da die Korrosionsschichten einen höheren Rauheitswerte haben und mehr Flächen zur Kontaktgabe ermöglichen, somit ist der Engewiderstand kleiner.

Tabelle 9 Kontaktwiderstände der austenitischen Proben bei Anpressdruck mit 138 N/cm² nach Korrosion

Probennamen	R _k _138 N/cm ² (mΩ·cm ²)	Probennamen	R _k _138 N/cm ² (mΩ·cm ²)
Ref_Probe A_1	262,01	390_Probe A_1	225,99
Ref_Probe B_1	273,31	390_Probe B_1	202,12
Ref_Probe C_1	689,39	390_Probe C_2	230,52
Ref_Probe D_2	716,46	390_Probe D_1	206,91
360_Probe A_1	22,40	420_Probe A_1	231,42
360_Probe B_2	47,75	420_Probe B_2	173,89
360_Probe C_1	18,68	420_Probe C_1	159,45
360_Probe D_1	53,85	420_Probe D_1	195,49

Es stellt sich die Frage, warum sich die Engewiderstände bzw. die Kontaktwiderstände der 390_Proben und 420_Proben trotz der Aufrauung der Korrosion nicht reduzieren? Die Engewiderstände könnten aufgrund der erhöhten Rauheit abnehmen, allerdings haben die 390_Proben und 420_Proben wegen höherer Rauheiten vor der Korrosion schon einen niedriger Engewiderstand, die Rauheiten nach der Korrosion sind vermutlich nicht viel geändert, deswegen hat der Engewiderstand keine große Reduzierung im Vergleich zu der Steigerung des Fremdschichtwiderstand. Mit einer Erhöhung der Rauheit kann sich die Kontaktwiderstand reduzieren, bedeutet jedoch nicht, dass je rauer die Oberfläche ist, desto niedriger die Kontaktwiderstand ist. Die Untersuchung im Abschnitt 4.2.3 weist auf, dass die mit 120P geschliffener Probe einen höheren Kontaktwiderstand als die mit 2500P geschliffener Probe. Daher lässt sich ableiten, wenn die Oberfläche zu rau ist, hat sie auch einen hohen Kontaktwiderstand, da wegen großer Abweichungen der Spitzenhöhen weniger Mikrospitzen in Kontakt zu stellen sind, somit reduziert sich die Kontaktflächen.

Gegenüber den kleinen Differenzen zwischen den Kontaktwiderstände der korrodierten 390_Proben bzw. der 420_Proben unterscheiden die Kontaktwiderstände der korrodierten Referenzproben bzw. 360_Proben beim 138 N/cm² voneinander deutlich. Die in Abbildungen 4.2-15 und 4.2-16 dargestellten Kontaktwiderstände der korrodierten Referenzproben und 360_Proben präsentieren es, dass die Proben aus Stahlsorten B und D höhere Kontaktwiderstände als die Proben aus Stahlsorten A und C. Es könnte ans in die Stähle B und D legierten Molybdän liegen, welches ähnlich wie Chrom und Nickel zur Passivierung neigt [22]. D.h, die Proben B und D haben stabilere Passivschichten als die Proben A und C, dies wird auch von der Untersuchung der Korrosionsverhalten bewiesen, dass die nitrierten Proben B und D generell eine bessere Korrosionsbeständigkeit haben. Bei einer stabileren bzw. dickeren Passivschicht wird größere Frittspannung benötigt, um die Passivschicht zu fritten und den elektrisch leitenden Kontakt zu ermöglichen, somit sind die Kontaktwiderstände der Proben B und D entsprechend höher als die Anderen. [19, pp. 115-125].

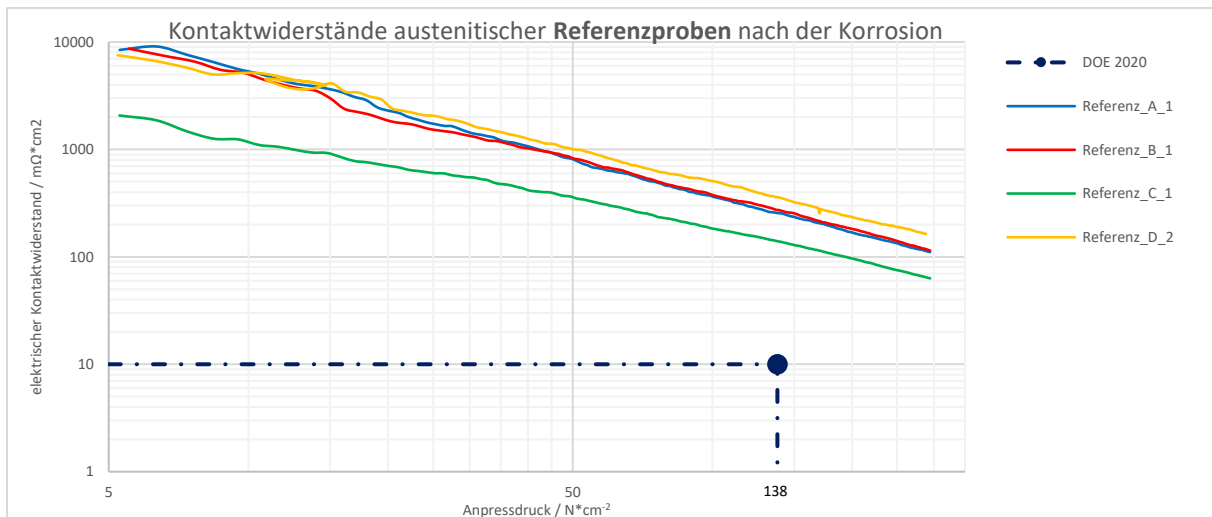


Abbildung 4.2-15 Kontaktwiderstände korrodierten austenitischen **Referenzproben**

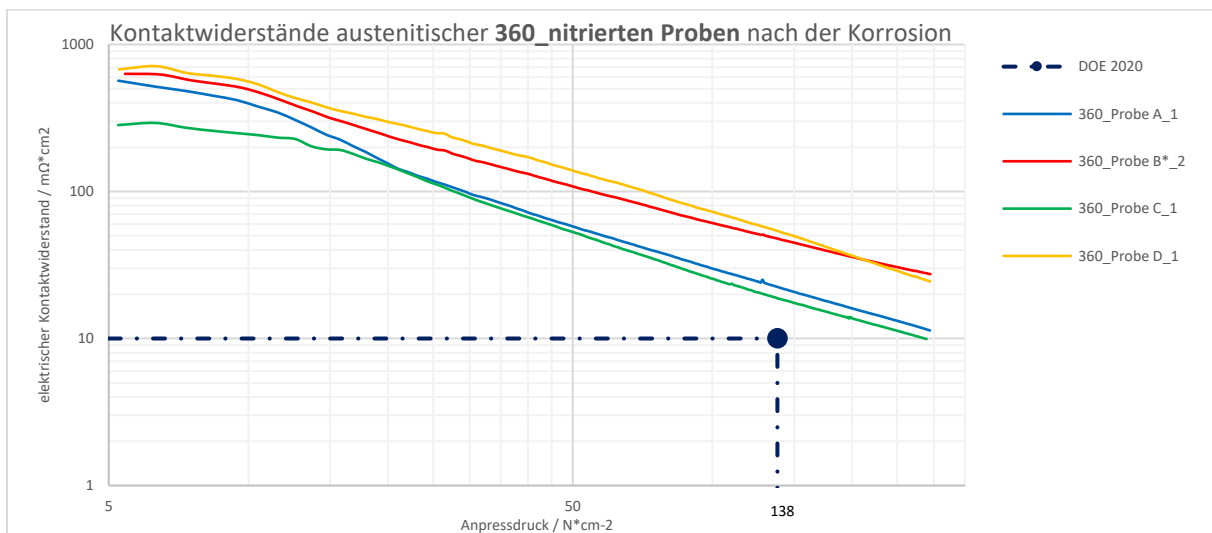


Abbildung 4.2-16 Kontaktwiderstände korrodierten austenitischen **360_nitrierten Proben**

Im Vergleich zu den korrodierten Referenzproben und 360_Proben reduzieren sich die Kontaktwiderstände der korrodierten 390_Proben und 420_Proben mit dem zunehmenden Anpressdruck wenig. Einer der möglichen Gründe ist die Oxidation der Oberflächen korrodierten 390_Proben und 420_Proben, weil wegen des defekten Messensors die korrodierten 390_Proben und 420_Proben eineinhalb Monate lang in der Luft gelagert wurden. Der Engwiderstand kann mit elastischer und plastischer Verformung der Mikrospitzen abnehmen, indem die unter Anpressen verursachte Verformung die Kontaktflächen vergrößert [17]. Wenn die Mikrospitzen wegen höherer Härte der Oberfläche mit Anpressen schwierig zu verformen sind, vergrößern die Durchmesser der a-spots entsprechend langsamer, somit nimmt der Engwiderstand bzw. der Kontaktwiderstand sanft ab. Dies veranschaulicht die Abbildungen von 4.2-17 bis 4.2-20 deutlicher.

In den Abbildungen von 4.2-17 bis 4.2-20 werden die Messergebnisse je nach Stahlsorten separat dargestellt. Generell entspricht diese Tendenz, dass der Kontaktwiderstand der Referenzprobe bei 138 N/cm² ähnelt den Kontaktwiderständen der 390_Proben und 420_Proben, während die 360_Proben einen niedrigsten Kontaktwiderstand haben. Wenn die korrodierten Proben und 360_Proben mit neuem Messsensor gemessen würden, sollten die Kontaktwiderstände etwas höher werden. Wie bereits erwähnt, dass das neue Messsensor höhere Messwerte als das Alte gibt, parallel steigt der Kontaktwiderstand korrodiierter Probe nach eineinhalb Monat langer Lagerung an. Die Ansteigung weist die Messergebnisse der Referenzprobe B in Abb. 4.2-3 und der korrodierten 360_Probe A in Abb. 4.2-21 nach, wobei der Kontaktwiderstand korrodiierter 360_Probe A von 22,40 mΩ·cm² auf 121,80 mΩ·cm² stieg

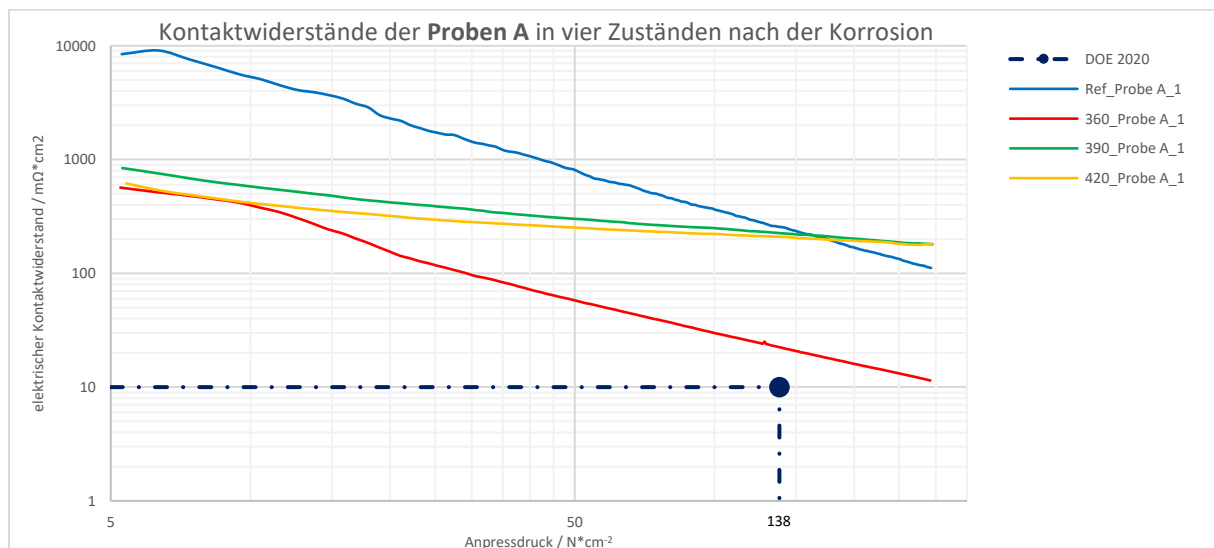


Abbildung 4.2-17 Kontaktwiderstände der korrodierten **Proben A** in vier Zuständen

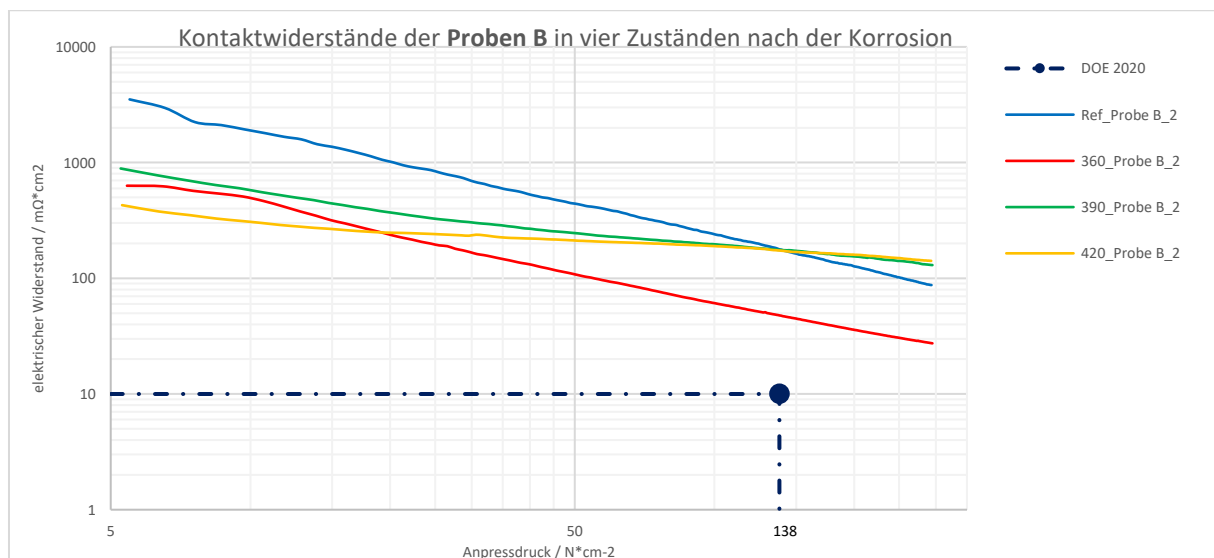


Abbildung 4.2-18 Kontaktwiderstände der korrodierten **Proben B** in vier Zuständen

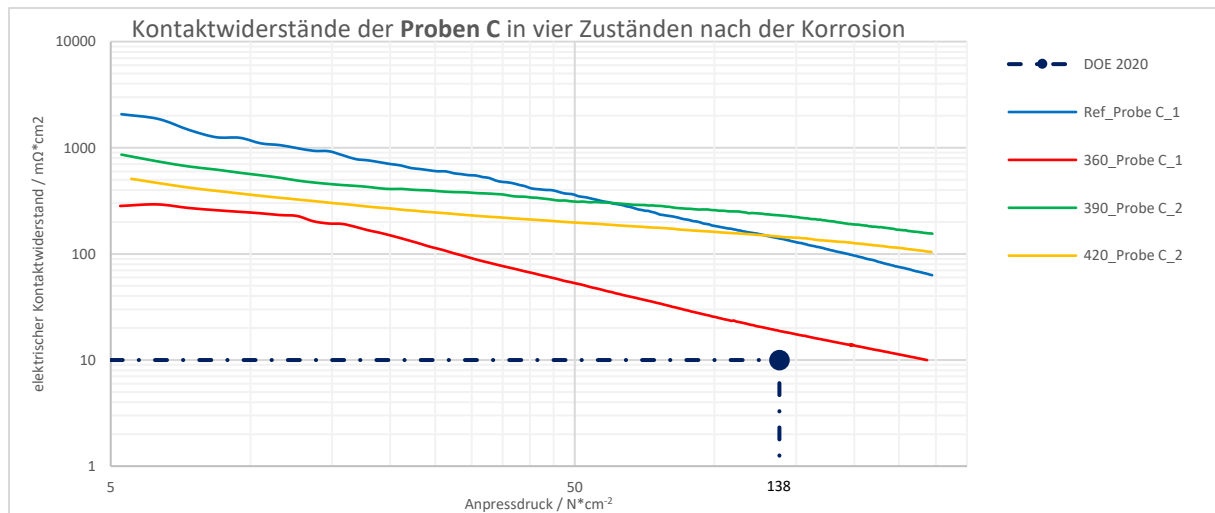


Abbildung 4.2-19 Kontaktwiderstände der korrodierten **Proben C** in vier Zuständen

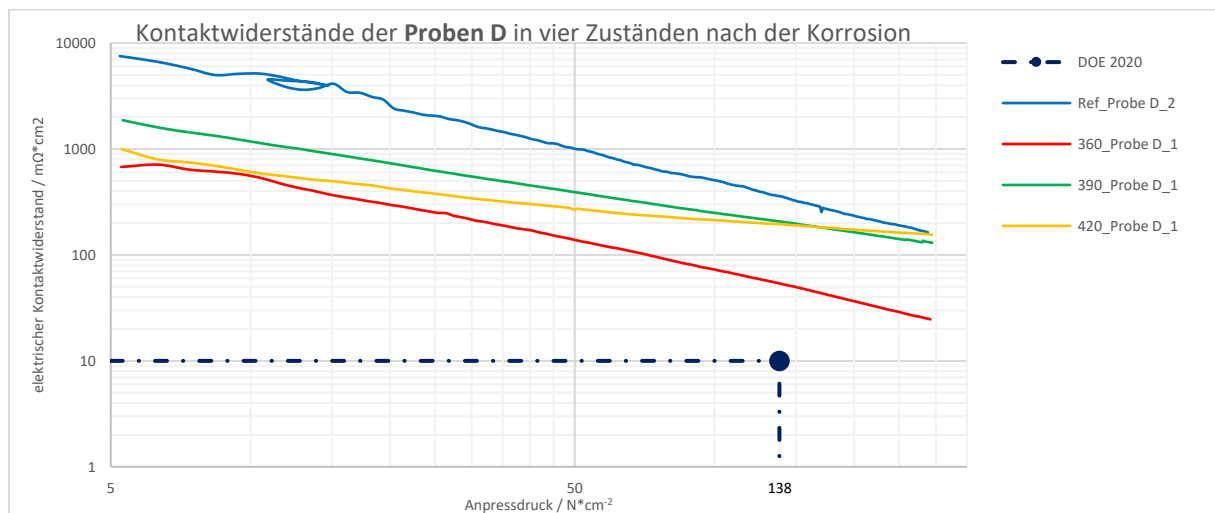


Abbildung 4.2-20 Kontaktwiderstände der korrodierten **Proben D** in vier Zuständen

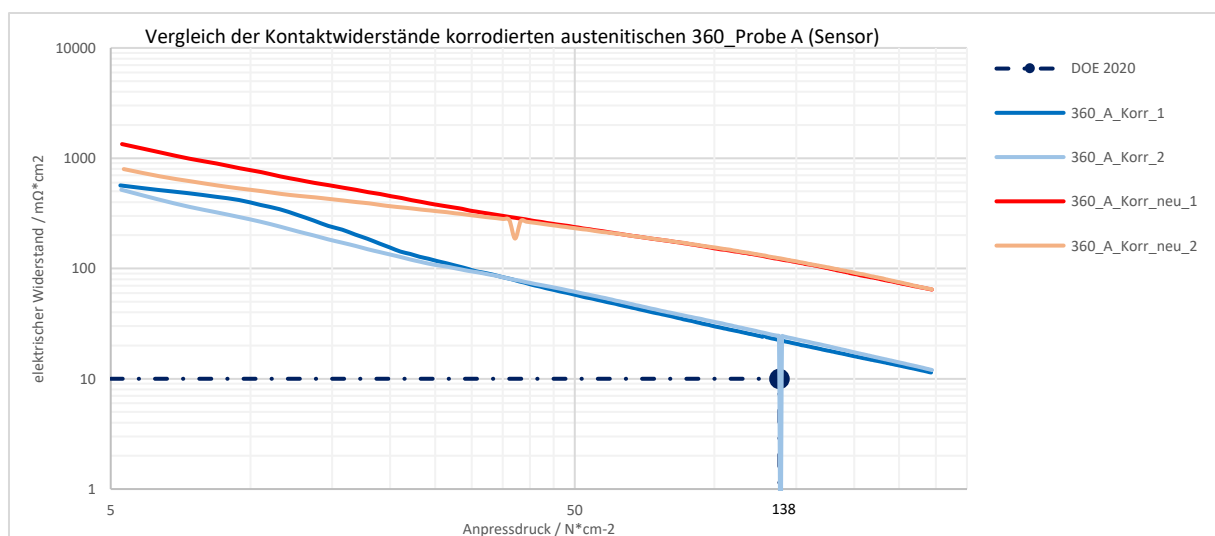


Abbildung 4.2-21 Mit zwei Messsensoren gemessene Kontaktwiderstände der korrodierten **360_Probe A**

Hinsichtlich der Störungen von Messsensor und Lagerzeit sind die Kontaktwiderstände der korrodierten Proben, die dieselben Werkstoffnummer haben aber unterschiedlich

behandelt werden, nicht vergleichbar. Allerdings zeigen die Messergebnisse, dass die Proben aus Stahlsorte C nach der Korrosion im Allgemeinen die kleineren Kontaktwiderstände aufweisen.

4.2.3 Untersuchung des Einflusses der Rauheit auf Kontaktwiderstand

Bei der Diskussion der Messergebnisse des Kontaktwiderstands wird die Rauheit als einen Einflussfaktor häufig erwähnt, der vorliegende Abschnitt handelt sich um, wie die Rauheit den Kontaktwiderstand beeinflusst. In der Abbildung 4.2-22 werden die Kontaktwiderstände der Proben C (Stahl 1.4541) dargestellt, die Messwerte befinden sich in Tabelle C im Anhang. Es ist deutlich zu ersehen, dass die mit 3 μm polierter Probe, die einen niedrigsten Rauheitswert hat, einen höchsten Kontaktwiderstand mit $1761,04 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ haben. Die Durchmesser der a-spots auf einer mikroskopisch glatten Oberfläche sind klein, somit ist der Engewiderstand R_E anhand der Formel (2.12) größer. Außerdem ist die 3 μm _Probe in der Luft seit langer Zeit gelagert, die Passivschicht erhöht den Fremdschichtwiderstand R_F . Der Kontaktwiderstand R_K ist die Summe von R_F und R_E , daher liegen die Kontaktwiderstände der 3 μm _Probe bzw. der Referenzproben am höchsten.

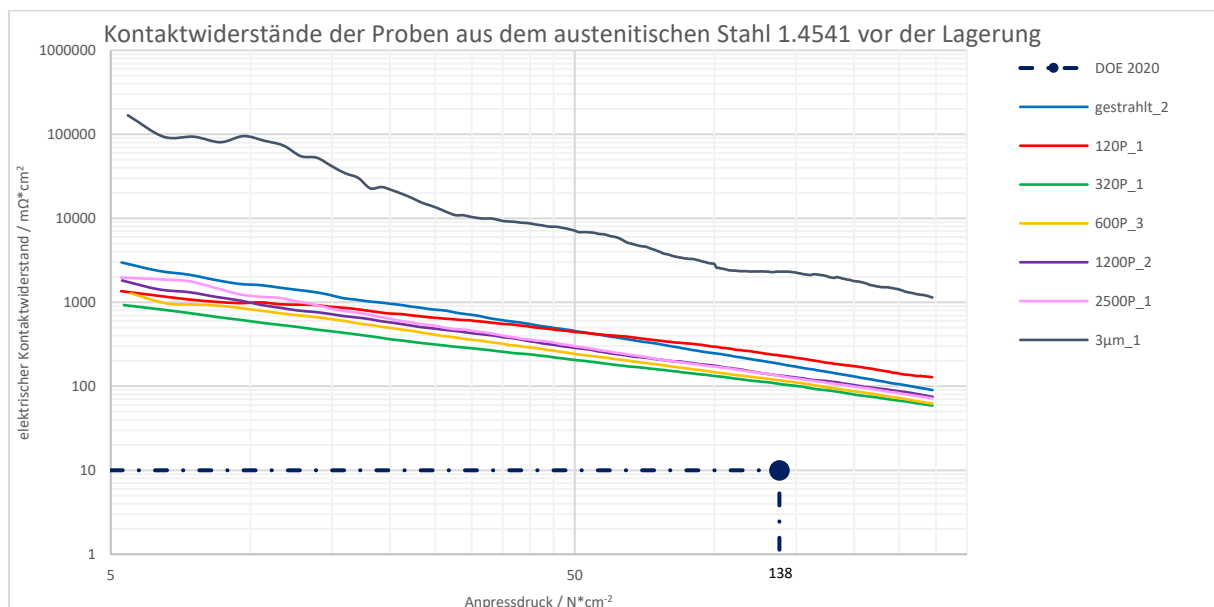


Abbildung 4.2-22 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 vor der Lagerung

Unter die Kurven der 3 μm _Probe liegt die Kurven der gestrahlten Probe und der 120P_Probe. Wie in Abb. 4.2-23 veranschaulicht, die Oberflächen der beiden Proben sind stärker aufgeraut als die anderen Proben. Trotz höherer Rauheiten haben sie größeren Kontaktwiderstand, davon geht es aus, wenn die Oberfläche zu raue ist, führt auch zu einem hohen Kontaktwiderstand. Eine Vermutung dazu ist, dass unter gleichen Kontaktkraft der Kontakter wegen der großen Abweichungen zwischen die Spitzen nur mit den höheren Spitzen berühren kann, somit sind die wirksamen Kontaktflächen klein.

Da beim Drucken der Kontakter zuerst mit den höheren Mikrospitzen berührt, danach berührt der Kontakter mit niedrigeren Mikrospitzen durch elastische/plastische Verformung [18], dazu ist aber mehr Kontaktkraft benötigt.

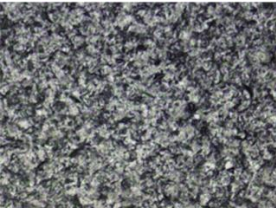
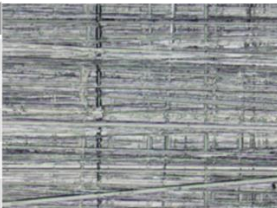
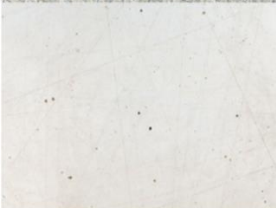
	gestrahlt_Probe				120P_Probe		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,673	0,855		Max.	0,484	0,672
	Min.	0,505	0,652		Min.	0,298	0,393
	Durchs.	0,595	0,762		Durchs.	0,386	0,503
Std.Abw.	0,055	0,068	Std.Abw.	0,059	0,083		
	320P_Probe				600P_Probe		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,335	0,430		Max.	0,199	0,252
	Min.	0,238	0,299		Min.	0,155	0,200
	Durchs.	0,271	0,344		Durchs.	0,175	0,225
Std.Abw.	0,027	0,034	Std.Abw.	0,014	0,018		
	1200P_Probe				2500P_Probe		
		Ra(μm)	Rq(μm)			Ra(μm)	Rq(μm)
	Max.	0,173	0,217		Max.	0,095	0,127
	Min.	0,100	0,130		Min.	0,063	0,092
	Durchs.	0,139	0,175		Durchs.	0,080	0,111
Std.Abw.	0,020	0,025	Std.Abw.	0,009	0,010		
	3μm_Probe						
		Ra(μm)	Rq(μm)				
	Max.	0,016	0,021				
	Min.	0,010	0,014				
	Durchs.	0,013	0,017				
Std.Abw.	0,002	0,002					

Abbildung 4.2-23 Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen **gestrahlter, geschliffener, polierter Proben**.

Außerdem könnte die Spitzenprofile auch eine Rolle für den Engwiderstand spielen, da die lichtmikroskopischen Oberflächenzustände von gestrahlter Probe und 120P_Probe unterschiedlich sind, wie der Unterschied wird in der Abbildung 4.2-24 beleuchtet. Die Durchmesser der a-spots könnten von Spitzenprofilen entschieden, somit führen zu einem hohen oder niedrigen Kontaktwiderstand.

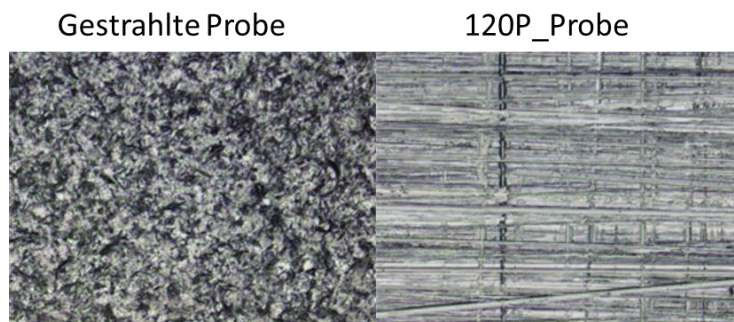


Abbildung 4.2-24 Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächen gestrahlter Probe und 120P_Probe

Die Kontaktwiderstände der restlichen geschliffene Proben nähern sich an und liegen an niedrigen Stellen, die gemessenen Rauheitswerte von solchen Proben geht es aus, dass Probenoberfläche mit einer Rauheit, dessen durchschnittlichen R_a von $0,08\ \mu\text{m}$ bis $0,271\mu\text{m}$ und R_q von $0,111\mu\text{m}$ bis $0,344\ \mu\text{m}$ liegen, dem niedrigsten Engewiderstand entspricht.

Nach fünf Wochen wurden die Kontaktwiderstände der Proben wiederholt gemessen, die Messkurven und Messwerte befinden sich im Anhang VII. Die Messergebnisse weisen auf, dass nach der Lagerung die Kontaktwiderstände der gestrahlten Probe und der geschliffenen Proben gestiegen sind, während sich der Kontaktwiderstand der polierten Proben nicht viel geändert ist. Dies weist darauf hin, dass die Passivschicht polierter Probe nach der Lagerung wenig zugenommen ist, während die Passivschichten anderer Proben gewachsen sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden ferritischer Stahl 1.2343 und verschiedene austenitische Stähle plasmanitriert und anschließend hinsichtlich ihrer Eignung als Material für die Bipolarplatte charakterisiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen beschäftigte sich mit der Bewertung der Korrosionsbeständigkeit in potentiodynamischen Messungen mit 0,05 molarer Schwefelsäure sowie der Ermittlung des Kontaktwiderstandes.

Die ferritischen Proben, die zwischen 480 °C und 16h bis hin zu 560 °C und 6h nitriert wurden, haben eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit als die austenitischen Proben, die zwischen 360 °C und 16h bis hin zu 420 °C und 6h nitriert wurden. Da der Chromgehalt in ferritischen Proben so niedrig ist, kann sich kaum eine korrosionsbeständige Passivschicht an der Oberfläche bilden. Durch das Nitrieren ändert sich die Korrosionsbeständigkeit der ferritischen Proben in geringem Maße und in diesem gewählten Parameterraum ist keine Verbesserung auf die Korrosionsbeständigkeit erzielbar, die ferritische Referenzprobe weist sowohl das größte Ruhepotenzial als auch die niedrigste Stromdichte auf. Zugleich sind die nitrierten austenitischen Proben in diesem gewählten Parameterraum korrosionsanfälliger als die austenitischen Referenzproben, die die korrosionsbeständigen Passivschichten besitzen. Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Korrosionsbeständigkeit von nitrierten Proben ist die zunehmende Rauheit infolge der Gitterverzerrung durch die Plasmadiffusionsbehandlung. Mit steigender Nitriertemperatur sinkt die Korrosionsbeständigkeit der nitrierten austenitischen Proben, eine Vermutung ist, dass die Probe infolge der Chromverarmung in den Korngrenzen für die interkristalline Korrosion anfälliger ist. Im Allgemeinen zeigen die austenitischen Proben aus den Stahlsorten 1.4404 und 1.4571 eine bessere Korrosionsbeständigkeit, dazu trägt die Legierung von Molybdän gegebenenfalls bei.

Bei den Kontaktwiderstandsmessungen fallen die Kontaktwiderstände der Referenzproben angesichts der geringen Rauheiten am höchsten aus. Die Kontaktwiderstände von der Referenzprobe des Stahls 1.2343 und der austenitischen Referenzprobe sind nach der Korrosion gesunken. Beim Stahl 1.2343 zeigt eine γ' -Verbindungsschicht vor und nach der Korrosion einen relativ niedrigen Kontaktwiderstand, der beim Anpressdruck von 138N/cm^2 vor der Korrosion zwischen $137,27$ und $189,88\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ liegt und nach der Korrosion zwischen $189,39$ und $357,18\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ liegt. Bei den austenitischen Proben weisen die Proben aus den Stählen 1.4541 und 1.4571 niedrigere Kontaktwiderstände als die Proben aus den Stählen 1.4307 und 1.4404 auf. Vor der Korrosion zeigen die bei 390 °C und 420 °C nitrierten

Proben niedrigere Kontaktwiderstände, bei der 390 °C nitrierten Probe vom Stahl 1.4541 liegt der Kontaktwiderstand bei 18,24 mΩ.cm², und der Kontaktwiderstand von der bei 390 °C nitrierten Probe vom Stahl 1.4571 erreicht einen Wert von 21,69 mΩ.cm², während die bei 420 °C nitrierte Probe vom Stahl 1.4541 einen Kontaktwiderstand von 23,88 mΩ.cm² aufweist und der Kontaktwiderstand von der bei 420 °C nitrierten Probe vom Stahl 1.4571 bei 29,03 mΩ.cm² liegt. Daher ergibt sich die Schlussfolgerung, dass vor der Korrosion die bei 390°C und 420°C nitrierten Stähle 1.4541 und 1.4571 vergleichbar gute elektrische Leitfähigkeiten haben. Durch den Wechsel des Messensors entstehen Abweichungen zwischen den vom alten und neuen Sensor gemessenen Werten, aus diesem Grund sind die Ergebnisse der korrodierten austenitischen Proben, die aus denselben Stahlsorten bestehen aber unterschiedlich behandelt wurden, nicht vergleichbar. Die Messwerte der unter gleichen Bedingungen behandelten Proben sind jedoch vergleichbar, weil die durch den gleichen Sensor gemessen wurden. Die Messergebnisse verdeutlichen, dass die korrodierten Proben aus der Stahlsorte 1.4541 niedrigere Kontaktwiderstände als die anderen korrodierten Proben aufweisen.

Hinsichtlich der Schlussfolgerungen aus den Messergebnissen der Korrosionsbeständigkeiten und Kontaktwiderstände tritt ein Konflikt auf, explizit entsprechen die korrosionsbeständigeren Proben höheren Kontaktwiderständen. Somit wird ein Kompromiss gefunden, um eine möglichst gute Korrosionsbeständigkeit anzubieten und parallel eine höhere elektrische Leitfähigkeit beizubehalten. Die Referenzproben sind nicht zu erwarten, da ihre Kontaktwiderstände zu hoch sind. Bei den Korrosionsmessungen zeigen die nitrierten Proben aus dem Stahl 1.4571 bessere Korrosionsverhalten, die zugleich niedrigere Kontaktwiderstände besitzen. Die bei 390 °C nitrierte Probe aus dem Stahl 1.4571 unterscheidet sich im Korrosionsverhalten von der bei 360 °C nitrierten Probe aus dem Stahl 1.4571 in geringem Maße und hat dennoch bessere elektrische Leitfähigkeiten.

Unter Berücksichtigung des massiven Einflusses der Oberflächenrauheit auf die Korrosionsbeständigkeit und den Kontaktwiderstand wären weitere Untersuchungen für den Ausblick sinnvoll, die erforschen, wie die Oberflächenrauheit das Korrosionsverhalten beeinflusst, da die austenitischen Referenzproben eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit besitzen aber ihre Kontaktwiderstände sehr hoch sind. Die Untersuchungen dieser Studienarbeit beweisen, dass nach dem Schleifen der Kontaktwiderstand gesunken ist, allerdings ist die Korrosionsbeständigkeit im Rahmen dieser Studienarbeit nicht ermittelbar. Systematische Untersuchungen des Einflusses der Rauheit und die Anpassung der Plasmanitrierung können zu niedrigeren Behandlungstemperaturen und -zeiten führen. Außerdem wäre eine Forschung für die

Einflüsse von der Härte der Oberfläche auf die Korrosionsbeständigkeit und den Kontaktwiderstand empfehlenswert. Die Härte erhöht sich durch das Nitrieren und der Kontaktwiderstand hängt sowohl von der Nitriertiefe als auch von der Härte ab, da die Nitriertiefe die Frittspannung und die Härte den Engewiderstand beeinflussen kann.

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2012.
- [2] K. E. Noreikat, „Brennstoffzelle Einführung und Grundlagen,“ *Motortechnische Zeitschrift*, 05 February 2013.
- [3] H. E. A. T. Manfred Klell, „Brennstoffzellen,“ in *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. 4. Auflage*, Graz, Springer Vieweg, 2018, pp. 153-176.
- [4] J. G. Ludwig Jörissen, „14. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) Stand und Perspektiven,“ in *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Berlin Heidelberg, Springer, 2017, pp. 263-313.
- [5] V. Weißbecker, „Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen,“ Zentralbibliothek, Jülich, 2016.
- [6] E. W.-K. • H. Gräfen, „Korrosionsstrom und Polarisation (Stromdichte-Potentialkurven),“ in *Korrosionsschadenkunde*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2012, pp. 10-33, 42,57.
- [7] K.-H. B. B. G. D. (. Grote, „Kapitel 6: Korrosion und Korrosionsschutz,“ in *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, 23.Auflage.*, Heidelberg/Berlin, Springer Link, 2011, pp. D6-D8, E93-100.
- [8] P. D. H.-R. S. Dr. Paul Wehr, „Theoretische Grundlagen,“ in *Korrosion der Werkstoffe. Vorlesungsskript*, Braunschweig, TU Braunschweig, 2015, pp. 6-20, 44-55, 180.
- [9] H.-W. Z. Eckard Macherauch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014, pp. 521-530.
- [10] P. Kurzweil, „Part 1. Grundlagen,“ in *Angewandte Elektrochemie*, Wiesbaden, Springer Vieweg, 2020, pp. 23-44.
- [11] D. J. G. Ives and G. J. Janz, *Reference electrodes, theory and practice*, New York,: Academic Press, 1961.

- [12] G. Wranglén, „Einige wichtige Arten der elektrochemischen Korrosion,“ in *Korrosion und Korrosionsschutz*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1985, pp. 103-113.
- [13] D. u. P. i. R. D.-I. B. Isecke, 8. und 9. Februar 2017. [Online]. Available: https://izw.baw.de/publikationen/kolloquien/0/Kolloquien_2017_Korrosion_Korrosionsschutz.pdf.
- [14] R. T. Loto and C. A. Loto, “Potentiodynamic Polarization Behavior and Pitting Corrosion Analysis of 2101 Duplex and 301 Austenitic Stainless Steel in Sulfuric Acid Concentrations,” *Journal of Failure Analysis and Prevention*, pp. 672-679, 26 June 2017.
- [15] T. B. G. K. T. Wachtendorf., „Kapitel 6: Korrosion und Korrosionsschutz,“ in *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, 23.Auflage.*, Heideberg/Berlin, SpringerLink, 2011, pp. E93-105.
- [16] E. Döring, *Werkstoffkunde der Elektrotechnik*, Wiesbaden: Vielweg+Tezbnner Verlag, 1988.
- [17] H.-J. Gevatter, „Teil E: Leistungsübertragung und -steuerung,“ in *Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik im Automobil*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2006, pp. 261-279, 334.
- [18] E. Vinaricky, *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen (Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren)*, Pforzheim: Springer, 2016.
- [19] R. Holm, *Electric Contacts. Theory and Application*. 4 ed., Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 1967.
- [20] S. Berns, *Was ist Stahl*, New York: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1980.
- [21] G. Schulze, *Die Metallurgie des Schweißens*, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [22] U. Reinert, „Zusatzinfos zu Folien "Einfluss von Legierungselementen",“ Hochschule Bremen, Bremen.
- [23] H. Schmitz, „Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Stahls,“ in *Werkstoffkunde STAHL*, Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo; Düsseldorf, Verlag Stahleisen; Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 1984, pp. 14-25.

- [24] H.-J. S. Dieter Liedtke, Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II. 6. Auflage, Renningen: Expert Verlag, 2014, pp. 1-33.
- [25] J. Musekamp, H. Hoche, T. Schmitt, P.-M. Reinders, M. Oechsner, P. Kästner und G. Bräuer, „Einfluss von Werkstoffzustand und chemischer Zusammensetzung auf die Eigenschaften plasmanitrierter austenitischer Stähle,“ *The Authors. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, pp. 177-192, 2021.
- [26] C. Blawert und B. L. Mordike, „Nitrogen plasma immersion ion implantation for surface treatment and wear protection of austenitic stainless steel X6CrNiTi1810,“ in *Surface and Coatings Technology*, Clausthal, Elsevier Science, 1999, pp. 352-360 .
- [27] T. R. S. T. H. A. da Silva Rocha, „Mikrostrukturelle und röntgenographische Analysen an einem plasmanitrierten Schnellarbeitsstahl,“ WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [28] T. Bell, „Surface Engineering of Austenitic Stainless Steel,“ in *4th European Stainless Steel Science and Market Congress*, Paris, La Revue de Métallurgie, 2002, pp. 234-243.
- [29] U. Hilleringmann, „5. Ätztechnik,“ in *Silizium-Halbleitertechnologie*, Wiesbaden, Germany, Springer Vieweg, 2018, pp. 59-79.
- [30] G. Franz, „9.3 Ätzverhalten von III/V-Verbindungshalbleitern,“ in *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994, p. 263.
- [31] GW-Instek, „GOM-802 (Discontinued),“ [Online]. Available: <https://www.gwinstek.com/de-DE/Produkte/detail/GOM-802>.
- [32] C.H.Wang, "Low-Cost PEM Fuel Cell Metal Bipolar Plates," Department of energy, U.S, 2012.
- [33] N. Queirazza, „Konstruktion und Aufbau eines Messstandes zur Bestimmung elektrischer Durchgangs- bzw. Kontaktwiderstände in Abhängigkeit der Flächenpressung von plasmanitrierten nichtrostenden Stählen,“ TU Braunschweig IOT, Fraunhofer IST, Braunschweig, 2015.

- [34] K. S. u. A. H. A. Burkert*, „Einfluss der Schleifbehandlung auf das Korrosionsverhalten,“ *Materials and Corrosion* 2004, 55, No. 10, pp. 792-793, 30 September 2004.
- [35] S. F. T. N. H. J. S. U. Ebersbach, „Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an gasoxinitriertem und salzbadnitrocarburisiertem Stahl in Abhängigkeit vom Aufbau der Nitrierschicht,“ 1991.
- [36] D.-I. D. Münter, „Struktur und Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle nach einer chemisch-thermischen Behandlung bei tiefen Temperaturen,“ Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2009.
- [37] H. Pulkkinen, H. Apajalahti, S. Papula, J. Talonen und H. Hänninen, „Pitting Corrosion Resistance of Mn-Alloyed Austenitic Stainless Steels,“ WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
- [38] E. Verwey, „Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures,“ *Nature* 144, pp. 327-328, 19 August 1939.
- [39] R. R. P. P. B. P. K. Phillip Marvin Reinders, „Ein Diffusionsmodell für Plasmanitrierprozesse austenitischer Stähle,“ *The Authors. Vakuum in Forschung und Praxis*, pp. 38-41, Dezember 2020.
- [40] H. Kaesche, „11.1 Kontaktkorrosion,“ in *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme. 3., neubearb. u. erw. Aufl. 1990*, Berlin Heidelberg, Springer, 2011, p. 277.
- [41] C. Dipolt, „Korrosionsbeständigkeit nitrierter und beschichteter Oberflächen von un- und niedriglegierten Stählen,“ Firma Rübig GmbH & CO KG und Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben, Leoben, 2015.
- [42] J. Baker, „Der Tunneleffekt,“ in *50 Schlüsselideen Quantenphysik*, Berlin Heidelberg, Springer Spektrum, 2015, pp. 76-79.
- [43] L. J. u. J. Garche, „Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) Stand und Perspektiven,“ in *Wasserstoff und Brennstoffzelle Technologien und Marktperspektiven 2. Auflage*, Berlin, Springer Vieweg, 2017, pp. 288-295.

Anhang

I. Inhaltverzeichnis

Anhang.....	81
Anhang I: Praktische Spannungsreihe.....	85
Anhang II: Formelableitung chemischer Thermodynamik	86
Anhang III: Datenblätter der verwendeten Stähle	87
Anhang IV: Darstellung der Stromdichte-Potentialkurven der austenitischen Proben	92
Anhang V: Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen der austenitischen Proben	96
Anhang VI: Ergebnisdarstellung der Messungen von Kontaktwiderstand ferritischer Proben	97
Anhang VII: Ergebnisdarstellung der Messungen von Kontaktwiderstand austenitischer Proben	101
1. Kontaktwiderstände vor der Korrosion	101
2. Kontaktwiderstände nach der Korrosion.....	104
3. Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Korrosion	106
(1) Proben aus Stahlsorte A	106
(2) Proben aus Stahlsorte B	108
(3) Proben aus Stahlsorte C	109
(4) Proben aus Stahlsorte D	110
4. Einfluss der Rauheit auf Kontaktwiderstand	113

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Stromdichte-Potentialkurven der Referenzproben	92
Abbildung 2 Stromdichte-Potentialkurven der Proben A in vier Zuständen	92
Abbildung 3 Stromdichte-Potentialkurven der Proben B in vier Zuständen	93
Abbildung 4 Stromdichte-Potentialkurven der Proben C in vier Zuständen	93
Abbildung 5 Stromdichte-Potentialkurven der Proben D in vier Zuständen	94
Abbildung 6 Stromdichte-Potentialkurven der 360_nitrierten Proben	94
Abbildung 7 Stromdichte-Potentialkurven der 390_nitrierten Proben	95
Abbildung 8 Stromdichte-Potentialkurven der 420_nitrierten Proben	95
Abbildung 9 Kontaktwiderstände ferritischer Proben vor der Korrosion	97
Abbildung 10 Kontaktwiderstände ferritischer Proben nach der Korrosion	97

Abbildung 11 Kontaktwiderstände ferritischer Referenzproben vor und nach der Korrosion	98
Abbildung 12 Kontaktwiderstände ferritischer geschliffenen Referenzproben vor und nach der Korrosion	98
Abbildung 13 Kontaktwiderstände der Proben mit α-Eisen vor und nach der Korrosion	98
Abbildung 14 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit γ'-Nitrid vor und nach der Korrosion	99
Abbildung 15 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit ε - Nitrid vor und nach der Korrosion	99
Abbildung 16 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben vor der Korrosion	99
Abbildung 17 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben nach der Korrosion	100
Abbildung 18 Kontaktwiderstände austenitischer Referenzproben vor der Korrosion.....	101
Abbildung 19 Kontaktwiderstände austenitischer 360_nitrierten Proben vor der Korrosion	101
Abbildung 20 Kontaktwiderstände austenitischer 390_nitrierten Proben vor der Korrosion	102
Abbildung 21 Kontaktwiderstände austenitischer 420_nitrierten Proben vor der Korrosion	102
Abbildung 22 Kontaktwiderstände der Proben A in vier Zuständen vor der Korrosion.....	102
Abbildung 23 Kontaktwiderstände der Proben B in vier Zuständen vor der Korrosion.....	103
Abbildung 24 Kontaktwiderstände der Proben C in vier Zuständen vor der Korrosion.....	103
Abbildung 25 Kontaktwiderstände der Proben D in vier Zuständen vor der Korrosion.....	103
Abbildung 26 Kontaktwiderstände austenitischer Referenzproben nach der Korrosion	104
Abbildung 27 Kontaktwiderstände austenitischer 360_nitrierten Proben nach der Korrosion	104
Abbildung 28 Kontaktwiderstände austenitischer 390_nitrierten Proben nach der Korrosion	104
Abbildung 29 Kontaktwiderstände austenitischer 420_nitrierten Proben nach der Korrosion	105
Abbildung 30 Kontaktwiderstände der Proben A in vier Zuständen nach der Korrosion.....	105
Abbildung 31 Kontaktwiderstände der Proben B in vier Zuständen nach der Korrosion.....	105
Abbildung 32 Kontaktwiderstände der Proben C in vier Zuständen nach der Korrosion.....	106
Abbildung 33 Kontaktwiderstände der Proben D in vier Zuständen nach der Korrosion.....	106
Abbildung 34 Kontaktwiderstände der Referenzprobe A vor und nach der Korrosion.....	106
Abbildung 35 Kontaktwiderstände der 360_nitrierten Probe A vor und nach der Korrosion	107

Abbildung 36 Kontaktwiderstände der 390_nitrierten Probe A vor und nach der Korrosion	107
Abbildung 37 Kontaktwiderstände der 420_nitrierten Probe A vor und nach der Korrosion	107
Abbildung 38 Kontaktwiderstände der Referenzproben B vor und nach der Korrosion	108
Abbildung 39 Kontaktwiderstände der 360_Proben B vor und nach der Korrosion	108
Abbildung 40 Kontaktwiderstände der 390_nitrierten Proben B vor und nach der Korrosion	108
Abbildung 41 Kontaktwiderstände der 420_nitrierten Proben B vor und nach der Korrosion	109
Abbildung 42 Kontaktwiderstände der Referenzproben C vor und nach der Korrosion	109
Abbildung 43 Kontaktwiderstände der 360_nitrierten Proben C vor und nach der Korrosion	109
Abbildung 44 Kontaktwiderstände der 390_nitrierten Proben C vor und nach der Korrosion	110
Abbildung 45 Kontaktwiderstände der 420_nitrierten Proben C vor und nach der Korrosion	110
Abbildung 46 Kontaktwiderstände der Referenzproben D vor und nach der Korrosion	110
Abbildung 47 Kontaktwiderstände der 360_nitrierten Proben D vor und nach der Korrosion	111
Abbildung 48 Kontaktwiderstände der 390_nitrierten Proben D vor und nach der Korrosion	111
Abbildung 49 Kontaktwiderstände der 420_nitrierten Proben D vor und nach der Korrosion	111
Abbildung 50 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 vor der Lagerung	113
Abbildung 51 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 nach fünf Wochen Lagerung	113
Abbildung 52 Kontaktwiderstände gestrahlter Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung	114
Abbildung 53 Kontaktwiderstände der 120P_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung	114
Abbildung 54 Kontaktwiderstände der 320P_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung	114
Abbildung 55 Kontaktwiderstände der 600P_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung	115

Abbildung 56 Kontaktwiderstände der 1200P_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung.....	115
Abbildung 57 Kontaktwiderstände der 2500P_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung.....	115
Abbildung 58 Kontaktwiderstände der 3µm_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung.....	116

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle A Messwerte der Kontaktwiderstände ferritscher Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm ²	100
Tabelle B Messwerte der Kontaktwiderstände austenitischer Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm ²	112
Tabelle C Messwerte der Kontaktwiderstände der Proben aus dem Stahl 1,4541 bei Anpressdruck mit 138N/cm ²	116

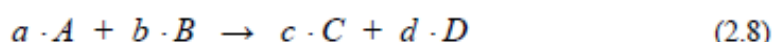
Anhang I: Praktische Spannungsreihe

Metall	ε_R [mV]	Metall	ε_R [mV]
Gold	(+ 306)	Aluminium Al99,5	(– 169)
G AlSiMg a mit Gußhaut	(+ 274)	Zinn (Anodenmetall)	(– 175)
Silber	+ 194	Hartchromüberzug (50 μ m)	
Titan	(+ 181)	auf Stahl	(– 249)
Silverin	(+ 164)	Zinnlot L Sn 90	(– 258)
Neusilber Ns 6218	+ 161	Zinn Sn 98	(– 275)
Silberlot 4505	+ 156	Zinnlot LSn 60	(– 279)
Bronze SnBz 8	+ 156	Blei Pb 99,9	(– 283)
G AlSi g mit Gußhaut	(+ 155)	Zylindereisen GG-22 mit	
Silberlot 4404	+ 154	Gußhaut (Kupolofen)	– 346
Messing SoMs 70	+ 153	Stahl Mu St 4	– 350
Silberlot 2500	+ 152	Maschineneisen GG-18 mit	
Monel	(+ 148)	Gußhaut (Elektroofen)	– 476
Silberlot 4003	+ 145	Stahl, 1,26%C	– 377
Messing Ms 63	+ 145	Carbyleneisen	– 389
Elmedur	+ 144	Maschineneisen GG-18 mit	
Neusilber Ns 6512	(+ 141)	Gußhaut (Kupolofen)	– 389
Kupfer	+ 140	Zylindereisen GG-22 mit	
Berylliumkupfer, hart	+ 140	Gußhaut (Elektroofen)	– 404
AlMBz 10	(+ 139)	Cadmium (Anodenmetall)	– 574
Berylliumkupfer, weich	+ 135	GK ZnAl6Cu 1	
Monel K	+ 131	mit Gußhaut	– 762
Messing G Ms 64	+ 126	GK ZnAl6Cu 1	
Nickel Ni99,6	+ 118	ohne Gußhaut	– 773
Messing Ms 63 Pb	+ 117	Zinküberzug (100 μ m cyan.)	
Remanit 1620 (80 kg/mm ²)	(+ 76)	auf Stahl	– 794
Berylliumnickel, hart	(+ 64)	Zink Zn 99,975	– 807
AlCuMg	(+ 21)	Zink Zn 99,5	– 815
Remanit 1620 (120 kg/mm ²)	(+ 7)	Zink Zn 98,5	– 823
Berylliumnickel, weich	(– 40)	Zink Zn 99,995	– 827
V2A-Stahl	(– 84)	GD ZnAl4	– 853
AlMgSi	(– 124)	Elektron AM 503	– 1460

Praktische Spannungsreihe: Ruhepotential gebräuchlicher Metalle in Phthalatpufferlösung, pH 6,0, 25 °C, luftgesättigt, bewegt. Ist die Angabe eingeklammert, tendiert das Ruhepotential mit der Zeit zu positiveren Werten [33]

Anhang II: Formelableitung chemischer Thermodynamik

Aus der Chemischen Thermodynamik wissen wir, dass sich die freie Enthalpieänderung ΔG einer allgemeinen chemischen Reaktion



als

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln K \quad (2.9)$$

schreiben lässt. Dabei ist ΔG^0 die Änderung der freien Enthalpie unter Standardbedingungen (aus Tabellenwerken für $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$ und Konzentrationen von 1 mol/l), R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

Die Gleichgewichtskonstante K ist dabei definiert als das Produkt der Konzentrationen (oder genauer: Aktivitäten) der Reaktionsprodukte, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe. In der Schreibweise der Chemie (Angabe von Stoffkonzentrationen in eckigen Klammern) also für die obige Reaktion:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.10)$$

Das zugehörige elektrochemische Gleichgewichtspotential U erhalten wir daraus mit Hilfe allgemeiner thermodynamischer Beziehungen und der Faradayschen Gesetze (vgl. Abschnitt 2.4.1): allgemein ist die Änderung der inneren Energie u eines thermodynamischen Systems

$$\Delta u = \Delta Q_{th} + \Delta A, \quad (2.11)$$

d.h. die Summe der vom System aufgenommenen Wärme ΔQ_{th} ($= T\Delta S$ bei reversibler Zustandsänderung) und der hineingesteckten Arbeit ΔA . Letztere entspricht bei einem elektrochemischen System (Abb. 2.15) der hineingesteckten elektrischen Arbeit A_{el} , abzüglich der gegen den äußeren Druck p vom System geleisteten Arbeit $p\Delta V$:

$$\Delta A = A_{el} - p\Delta V. \quad (2.12)$$

Mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta u + p\Delta V - T\Delta S$ (bei $T, p = \text{const.}$) folgt daraus bei reversibler Zustandsänderung:

$$\Delta G = \Delta Q_{th} + \Delta A + p\Delta V - T\Delta S = A_{el}, \quad (2.13)$$

d.h. die freie Enthalpieänderung ist gleich der am System geleisteten elektrischen Arbeit, also dem Produkt aus der transportierten elektrischen Ladungsmenge Q und der elektrochemischen Zellspannung U (vgl. Abb. 2.15):

$$A_{el} = Q \cdot U. \quad (2.14)$$

Nach Faraday wird von einwertigen Ionen pro Mol die Ladungsmenge $F = 96500 \text{ As}$ transportiert⁷, von n -wertigen Ionen entsprechend das n -fache $n \cdot F$. Sind n Elektronen am Formelumsatz der elektrochemischen Reaktion beteiligt ($Q = n \cdot F$), dann folgt für die freie Enthalpieänderung:

$$\Delta G = U \cdot n \cdot F. \quad (2.15)$$

⁷ Diese von Faraday empirisch gefundene Naturkonstante (*Faraday-Konstante*) errechnet sich genauer aus dem Produkt von Avogadro-Zahl und Elementarladung: $F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As} = 96485 \text{ As/mol}$.

Anhang III: Datenblätter der verwendeten Stähle

1.2343
X38CrMoV5-1

Preise im Stauber-
Onlineshop checken

Mit Sofortanfrage
Sondergröße anfragen

1.2343 X38CrMoV5-1 - Werkstoff 1.2343 Datenblatt

Gruppe:
Warmarbeitsstahl

Chemische Zusammensetzung:
C 0,38 / Si 1,1 / Mn 0,4 / Cr 5,0 / Mo 1,3 / V 0,4

Verwendung:
Formplatten und Einsätze für Druckgieß- und Spritzgießwerkzeuge; Metallstrangpress- und Schmiedewerkzeuge; Kunststoffformen, Wärmescherenmesser; Warmarbeitswerkzeuge zur Verarbeitung von Leichtmetalllegierungen; Warmfließpresswerkzeuge; Werkzeuge für die Hohlkörperfertigung; Konstruktionsteile mit hoher Festigkeit

Eigenschaften:
Sehr gute Anlassbeständigkeit
höchste Zähigkeit (höhere Zähigkeit als der 1.2344)
gute Warmverschleißfestigkeit, sehr gute Wärmeleitfähigkeit,
Nitrieren, Erodieren, Ätzen, Polieren sehr gut möglich

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	7,80 kg/dm ³ bei 20 °C
Elastizitätsmodul	215 kN/mm ²
Wärmeleitfähigkeit	25 W/(m·K)
spezifische Wärme	460 J/kg·K
spezifischer elektr. Widerstand	0,52 Ω·mm ² /m

Behandlungsmöglichkeiten:

weichglühen	750 - 800 °C	Ofenabkühlung
spannungsarm glühen	600 - 650 °C	Ofenabkühlung
härten	1000 - 1050 °C	Öl, Warmbad, Luft
anlassen		vgl. Anlassschaubild

Anlassschaubild:

Richtwerte für die Härte bei 1040 °C 2-mal angelassen

200 °C	53 +/- 1HRC
300 °C	53 +/- 1HRC
400 °C	53 +/- 1HRC
500 °C	54 +/- 1HRC
600 °C	46 +/- 1HRC

Arbeitshärte HRC 53

Haftungsausschluss: Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com

<https://www.stauberstahl.com/werkstoffe/12343-werkstoff-datenblatt/>

1.4307

X2CrNi18-9

Schnell und einfach
Edelstahl anfragen

1.4307 X2CrNi18-9 - Werkstoff 1.4307 Datenblatt

Gruppe:

Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Stahl

Chemische Zusammensetzung:

C 0,03 / Si 1,0 / Mn 2,0 / S 0,015 / Cr 19,0 / Ni 10,0

Verwendung:

Lebensmittelindustrie, Bauindustrie, petrochemische Industrie, chemische und Cellulose-Industrie, Druckbehälter, Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie, Haushaltsgeräte.

Eigenschaften:

gute Korrosions- und Säurebeständigkeit,
gut geeignet für den Tieftemperaturbereich,
bis 550 °C verwendbar,
gut schmiedbar, sehr gut schweißbar
polierfähig

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	7,90 kg/dm ³
Elektrischer Widerstand	0,73 Ω·mm ² /m
Wärmeleitfähigkeit (bei 20 °C)	15 W/(m·K)
Spezifische Wärmekapazität	500 J/(kg·K)
gering magnetisierbar	

Behandlungsmöglichkeiten:

Lösungsglühen	1.000 – 1.100 °C	Luft-, Wasserabkühlung
Warmformgebung	1.200 – 900 °C	Luft
Kaltmassivumformung	möglich	

Haftungsausschluss: Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com

<https://www.stauberstahl.com/werkstoffe/14307-werkstoff-datenblatt/>

1.4404

X2CrNiMo17-12-2

Schnell und einfach
Edelstahl anfragen
↑**1.4404 X2CrNiMo17-12-2 - Werkstoff 1.4404 Datenblatt****Gruppe:**

Nichtrostender austenitischer Stahl

Chemische Zusammensetzung:

C 0,03 / Si 1,0 / Mn 2,0 / S 0,03 / Cr 17,5 / Ni 12,5 / Mo 2,5

Verwendung:

Lebensmittelindustrie, Druckbehälter, chemische Industrie und Chemikalien-Transporte, Armaturen, Offshoreanlagen, pharmazeutische Industrie, Automobilindustrie, Maschinenbau.

Eigenschaften:

sehr hohe Korrosionsbeständigkeit (Molybdän-Zusatz),
 für Tieftemperaturen geeignet,
 bis 550 °C verwendbar,
 gut schmiedbar, sehr gut schweißbar,
 polierbar, mittelgut spanbar

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	8,0 kg/dm ³
Elektrischer Widerstand (bei 20 °C)	0,75 Ω·mm ² /m
Wärmeleitfähigkeit (bei 20 °C)	15 W/(m·K)
Spezifische Wärmekapazität	500 J/(kg·K)

Behandlungsmöglichkeiten:

Lösungsglühen (+AT)	1.020 – 1.110 °C	Luft-, Wasserabkühlung
Warmumformung	1.200 – 900 °C	Luft
Kaltumformung	möglich	

Haftungsausschluss: Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com<https://www.stauberstahl.com/werkstoffe/14404-werkstoff-datenblatt/>

1.4541

X6CrNiTi18-10

Schnell und einfach
Edelstahl anfragen
↑**1.4541 X6CrNiTi18-10 - Werkstoff 1.4541 Datenblatt****Gruppe:**

Nichtrostender austenitischer Stahl

Chemische Zusammensetzung:

C 0,08 / Mn 2,0 / Cr 18,0 / Ni 11,0 / Ti 0,7

Verwendung:

Chemische Industrie, Lebensmittelindustrie, Dampfkessel, Lebensmittelindustrie, Kerntechnik, Maschinenbau, Bauindustrie.

Eigenschaften:

gute Korrosionsbeständigkeit,
für den Einsatz bei Temperaturen
bis 550 °C geeignet,
mittelgut schmiedbar, sehr gut schweißbar,
bedingt spanbar, nicht polierbar

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	7,9 kg/dm ³
Elektrischer Widerstand (bei 20 °C)	0,7 Ω·mm ² /m
Wärmeleitfähigkeit (bei 20 °C)	15 W/(m·K)
Spezifische Wärmekapazität	500 J/(kg·K)

Behandlungsmöglichkeiten:

Lösungsglühen (+AT)	1.020 – 1.120 °C	Luft-, Wasserabkühlung
Warmumformung	1.200 – 900 °C	Luftabkühlung
Kaltumformung	möglich	

Haftungsausschluss: Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com<https://www.stauberstahl.com/werkstoffe/14541-werkstoff-datenblatt/>

1.4571

X6CrNiMoTi17-12-2

Schnell und einfach
Edelstahl anfragen
↑**1.4571 X6CrNiMoTi17-12-2 - Werkstoff 1.4571 Datenblatt****Gruppe:**

Nichtrostender austenitischer Stahl

Chemische Zusammensetzung:

C 0,08 / Cr 17,5 / Ni 12,5 / Mo 2,5 / Ti 0,7

Verwendung:

Chemische und pharmazeutische Industrie, Rohrleitungsbau, Lebensmittelindustrie, Bauindustrie, Maschinenbau, Schiffsbau.

Eigenschaften:

sehr gute Korrosionsbeständigkeit,
für den Einsatz bei Temperaturen
bis 550 °C geeignet,
für Tieftemperaturen geeignet,
gut schmiedbar, sehr gut schweißbar,
bedingt spanbar, nicht polierbar

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	8,0 kg/dm ³
Elektrischer Widerstand (bei 20 °C)	0,7 Ω·mm ² /m
Wärmeleitfähigkeit (bei 20 °C)	15 W/(m·K)
Spezifische Wärmekapazität	500 J/(kg·K)

Behandlungsmöglichkeiten:

Lösungsglühen (+AT)	1.020 – 1.120 °C	Luft-, Wasserabkühlung
Warmumformung	1.200 – 900 °C	Luftabkühlung
Kaltumformung	möglich	

Haftungsausschluss: Da die Werte je nach Verarbeitung variieren können, sind die genannten Werte lediglich Richtwerte und ohne Garantie.

www.stauberstahl.com<https://www.stauberstahl.com/werkstoffe/14571-werkstoff-datenblatt/>

Anhang IV: Darstellung der Stromdichte-Potentialkurven der austenitischen Proben

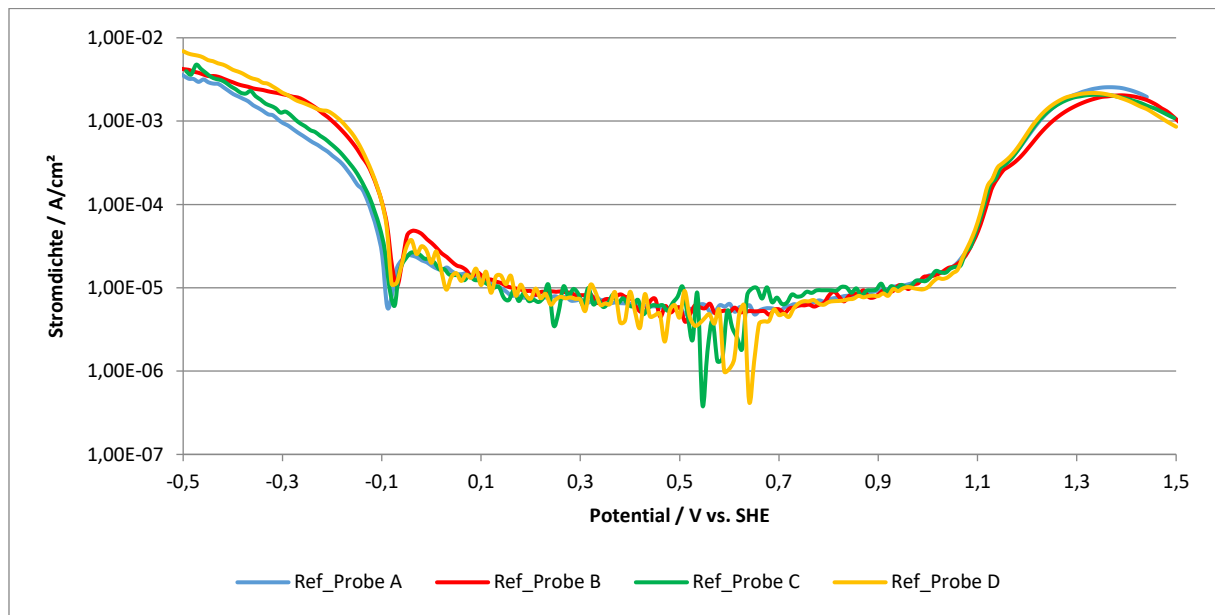


Abbildung 1 Stromdichte-Potentialkurven der **Referenzproben**

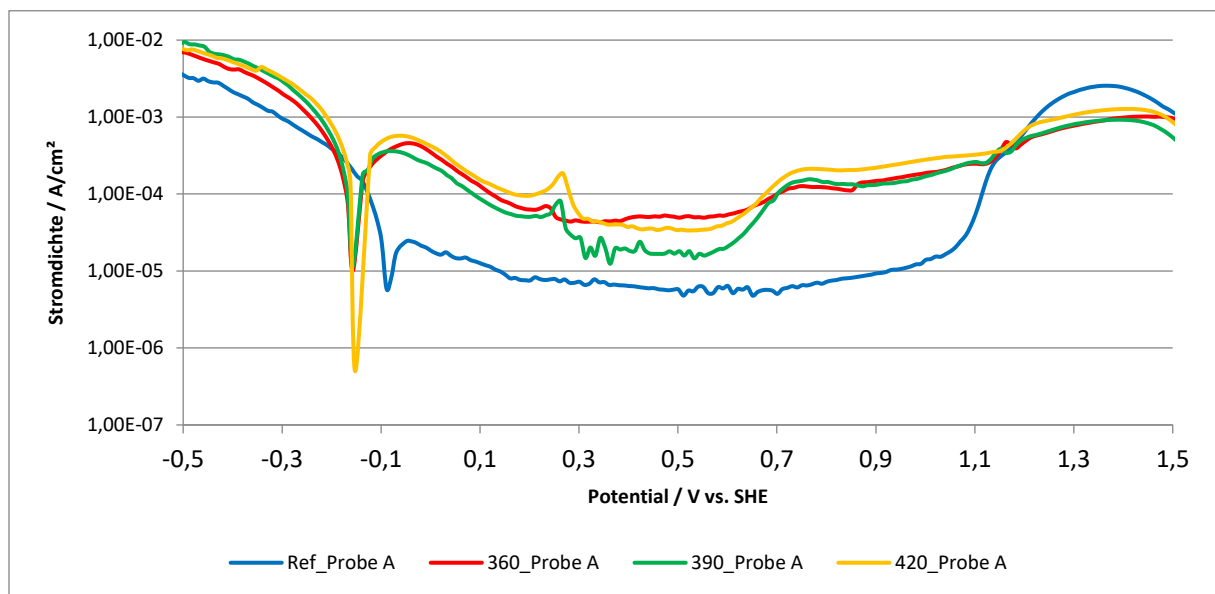


Abbildung 2 Stromdichte-Potentialkurven der **Proben A** in vier Zuständen

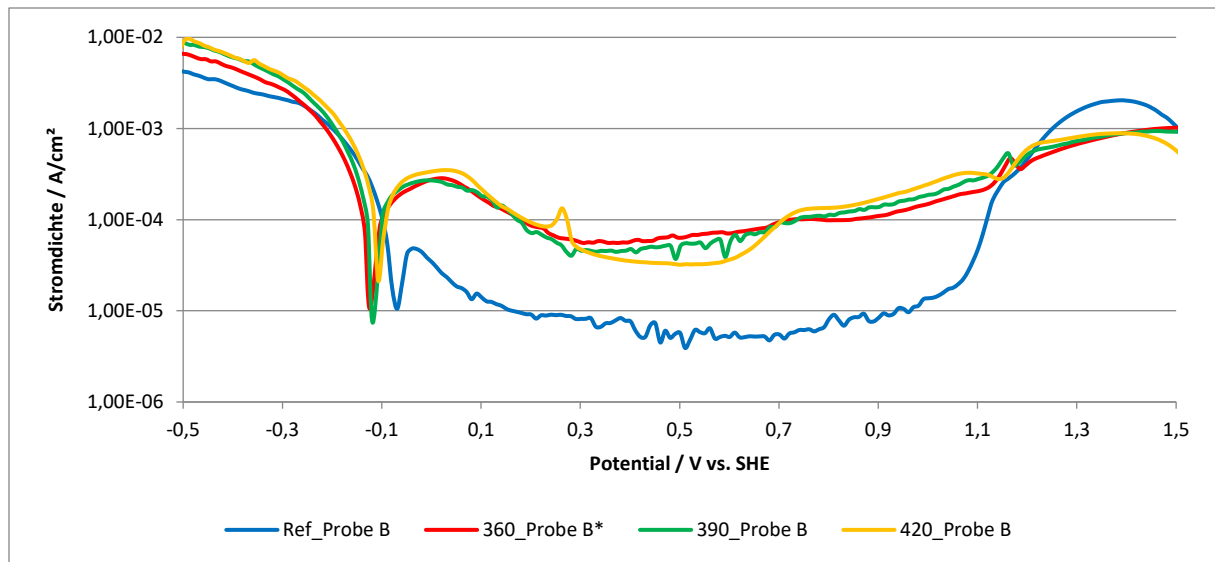


Abbildung 3 Stromdichte-Potentialkurven der **Proben B** in vier Zuständen

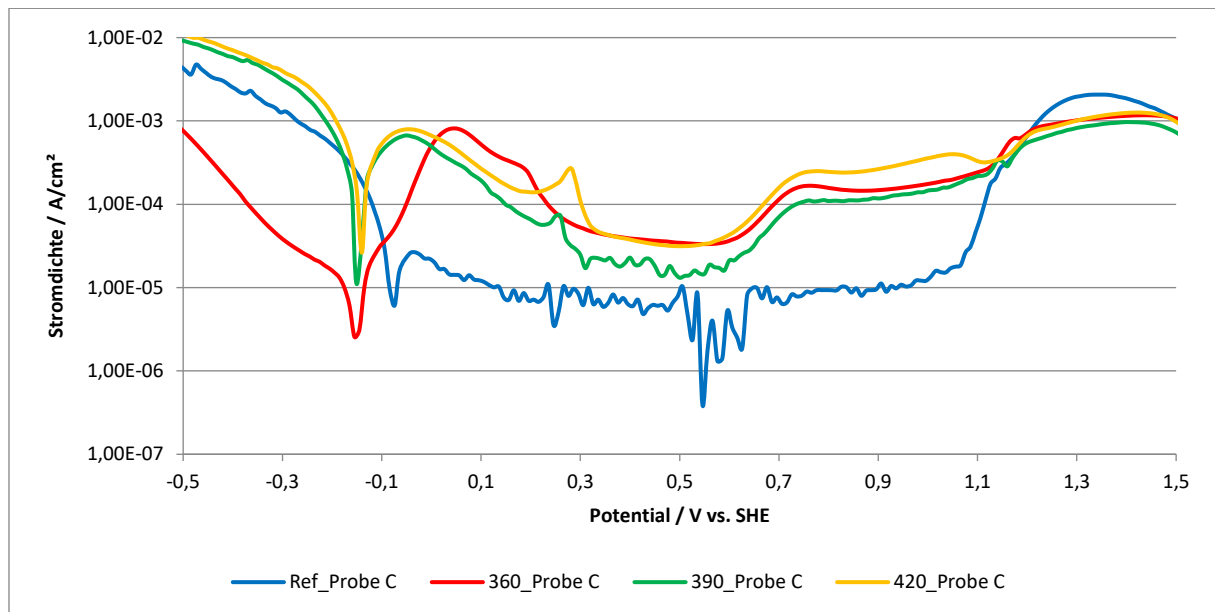


Abbildung 4 Stromdichte-Potentialkurven der **Proben C** in vier Zuständen

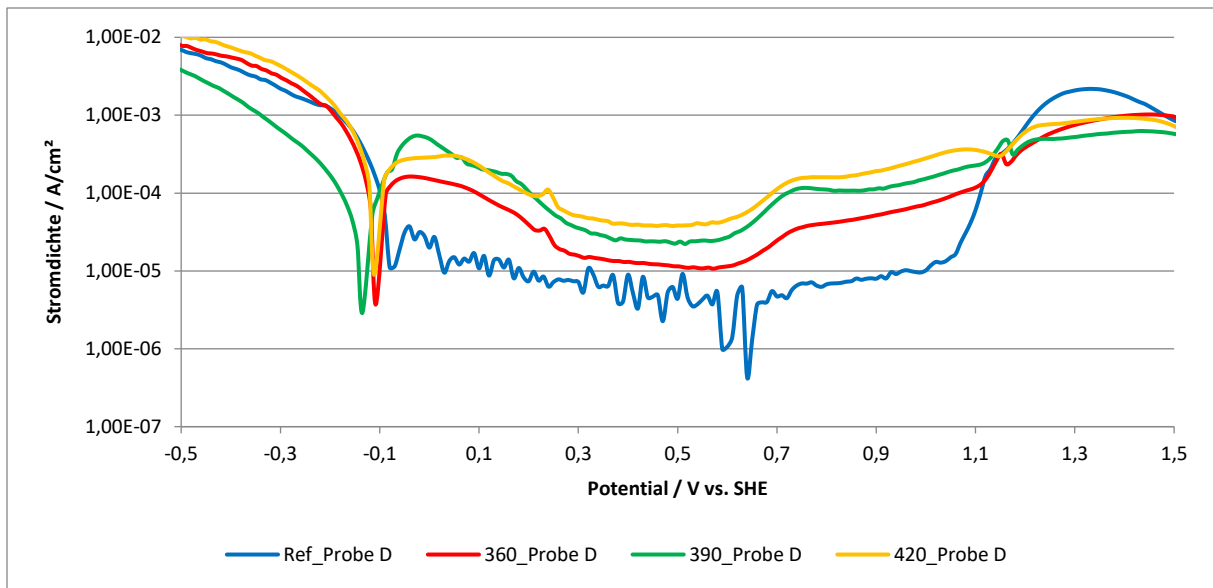


Abbildung 5 Stromdichte-Potentialkurven der **Proben D** in vier Zuständen

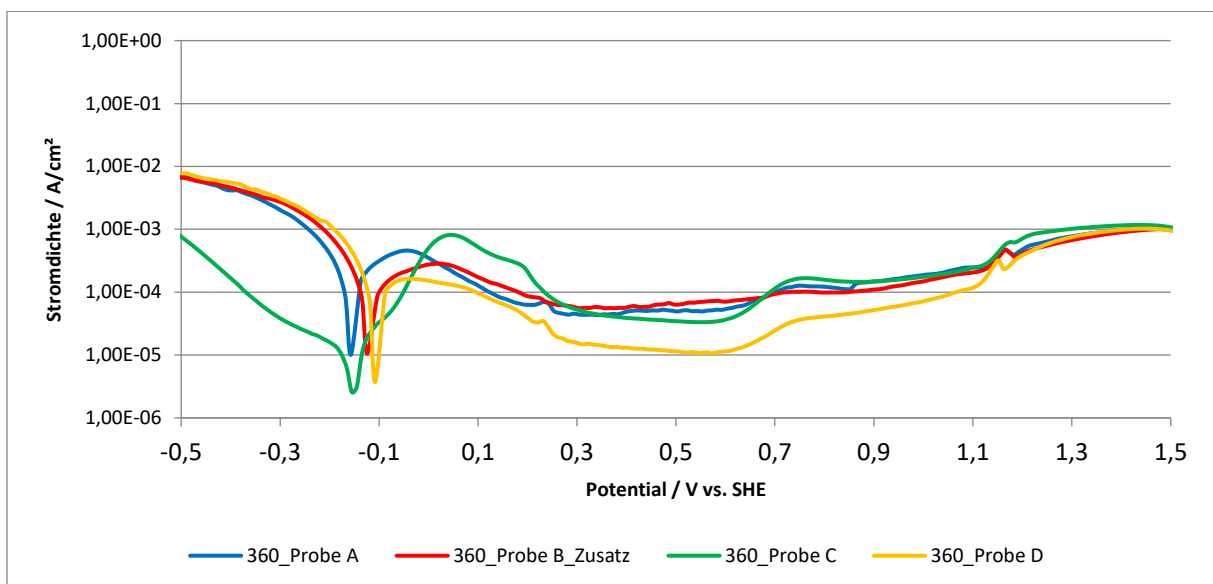


Abbildung 6 Stromdichte-Potentialkurven der **360_nitrierten Proben**

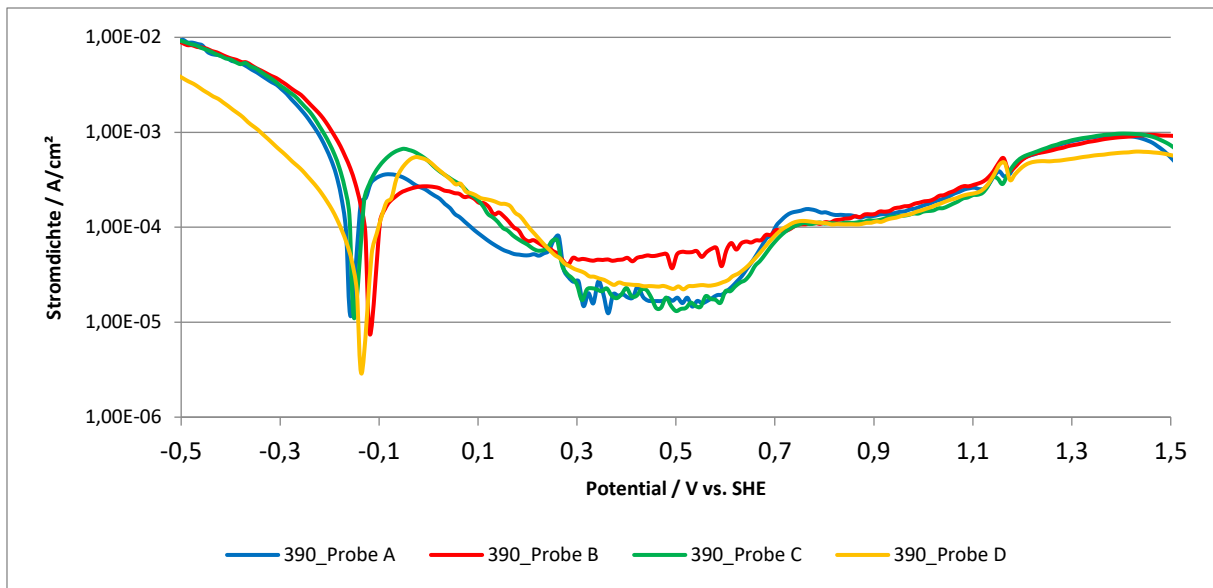


Abbildung 7 Stromdichte-Potentialkurven der **390_nitrierten Proben**

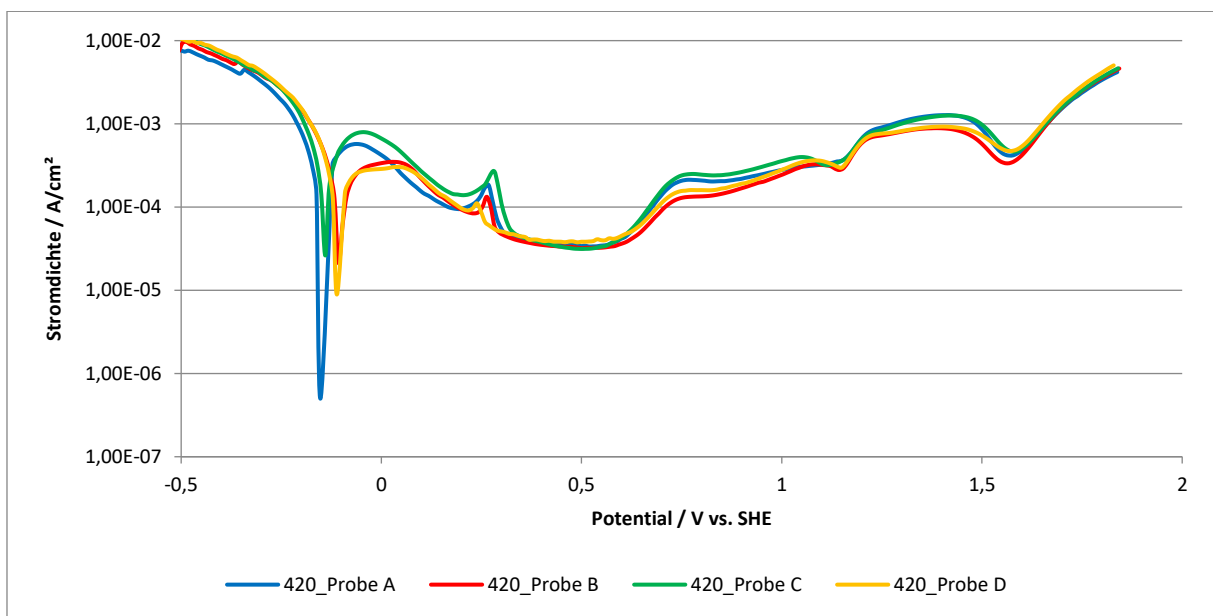
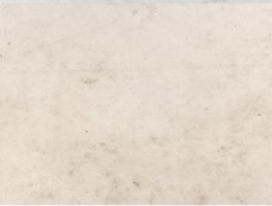


Abbildung 8 Stromdichte-Potentialkurven der **420_nitrierten Proben**

Anhang V: Rauheitsmessungen mit lichtmikroskopischer Aufnahme der Oberflächen der austenitischen Proben

	Probe A-Referenz			Probe A-390	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,011 0,017		Max.	0,067 0,100
	Min.	0,005 0,008		Min.	0,046 0,067
	Durchs.	0,009 0,012		Durchs.	0,056 0,082
	Probe A-360			Probe A-420	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,054 0,078		Max.	0,128 0,192
	Min.	0,022 0,036		Min.	0,049 0,077
	Durchs.	0,035 0,053		Durchs.	0,094 0,135
	Std.Abw.	0,010 0,014		Std.Abw.	0,022 0,031
	Probe B-Referenz			Probe B-390	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,013 0,017		Max.	0,087 0,131
	Min.	0,005 0,007		Min.	0,034 0,054
	Durchs.	0,009 0,011		Durchs.	0,059 0,090
	Probe B-360			Probe B-420	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,031 0,052		Max.	0,187 0,292
	Min.	0,022 0,030		Min.	0,087 0,121
	Durchs.	0,026 0,039		Durchs.	0,123 0,188
	Std.Abw.	0,003 0,007		Std.Abw.	0,031 0,047
	Probe C-Referenz			Probe C-390	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,014 0,026		Max.	0,121 0,159
	Min.	0,007 0,010		Min.	0,081 0,110
	Durchs.	0,010 0,017		Durchs.	0,101 0,135
	Probe C-360			Probe C-420	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,032 0,045		Max.	0,204 0,273
	Min.	0,016 0,021		Min.	0,116 0,156
	Durchs.	0,023 0,031		Durchs.	0,166 0,219
	Std.Abw.	0,006 0,009		Std.Abw.	0,024 0,033
	Probe D-Referenz			Probe D-390	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,014 0,022		Max.	0,091 0,132
	Min.	0,007 0,010		Min.	0,043 0,064
	Durchs.	0,011 0,015		Durchs.	0,066 0,093
	Probe D-360			Probe D-420	
		Ra(μm) Rq(μm)			Ra(μm) Rq(μm)
	Max.	0,053 0,090		Max.	0,181 0,251
	Min.	0,029 0,042		Min.	0,100 0,159
	Durchs.	0,038 0,059		Durchs.	0,156 0,224
	Std.Abw.	0,007 0,014		Std.Abw.	0,022 0,026

Anhang VI: Ergebnisdarstellung der Messungen von Kontaktwiderstand ferritischer Proben

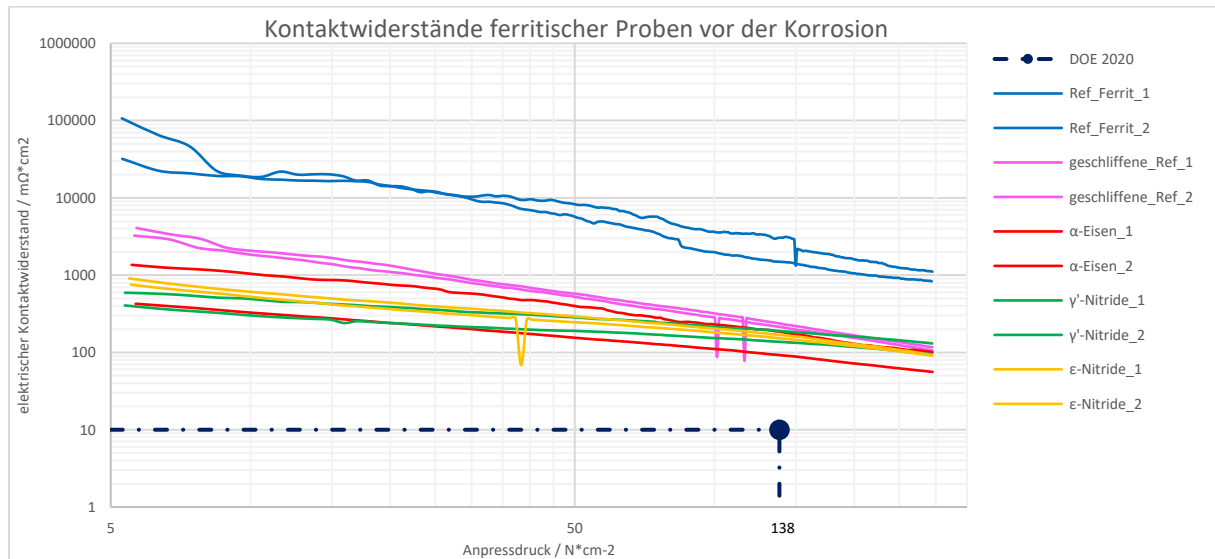


Abbildung 9 Kontaktwiderstände ferritischer Proben *vor der Korrosion*

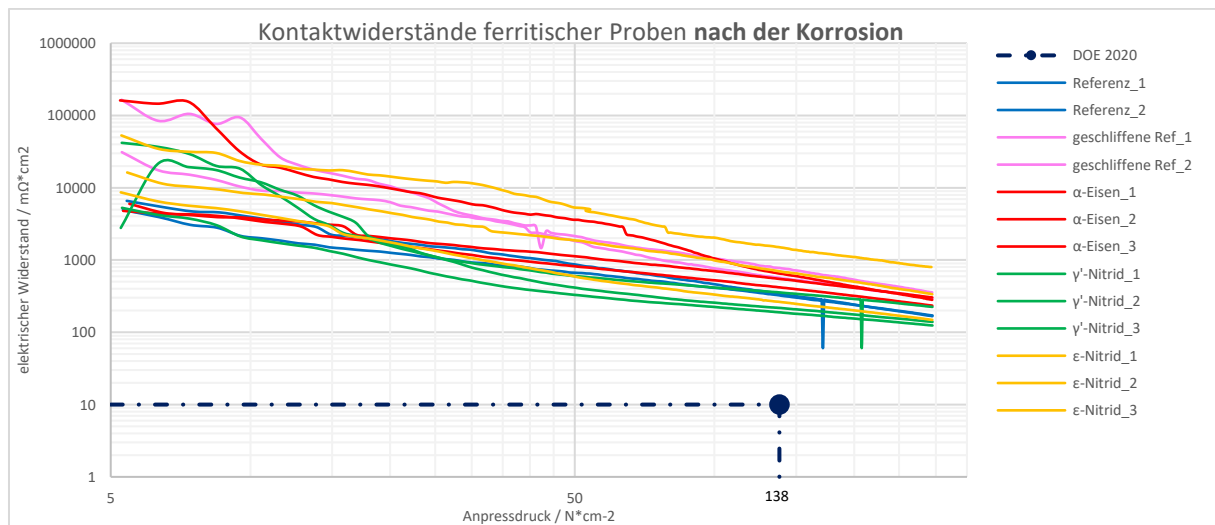


Abbildung 10 Kontaktwiderstände ferritischer Proben *nach der Korrosion*

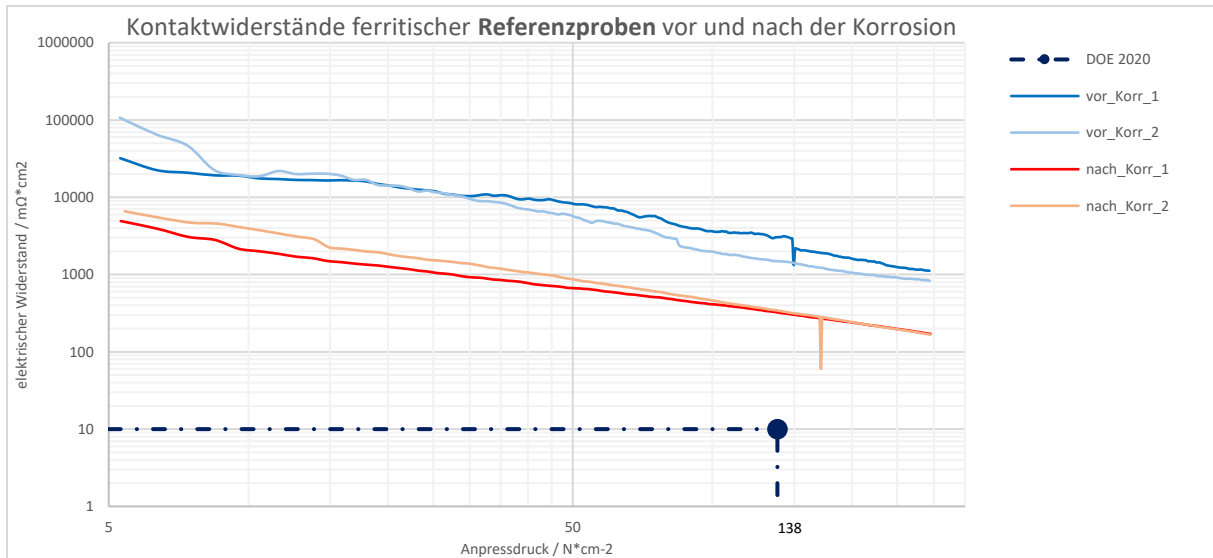


Abbildung 11 Kontaktwiderstände ferritischer **Referenzproben** vor und nach der Korrosion

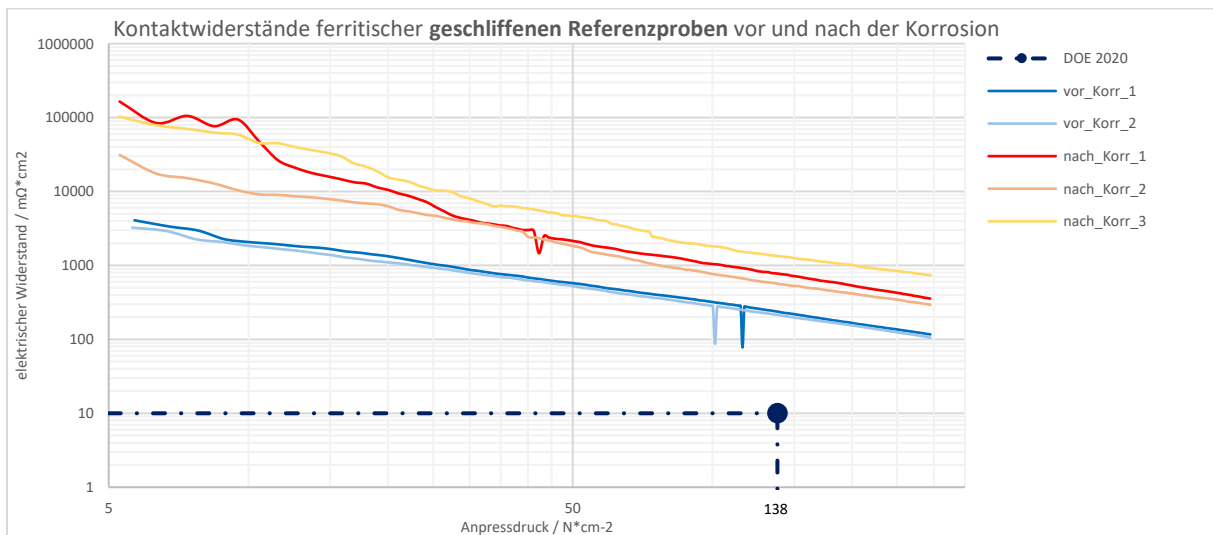


Abbildung 12 Kontaktwiderstände ferritischer **geschliffenen Referenzproben** vor und nach der Korrosion

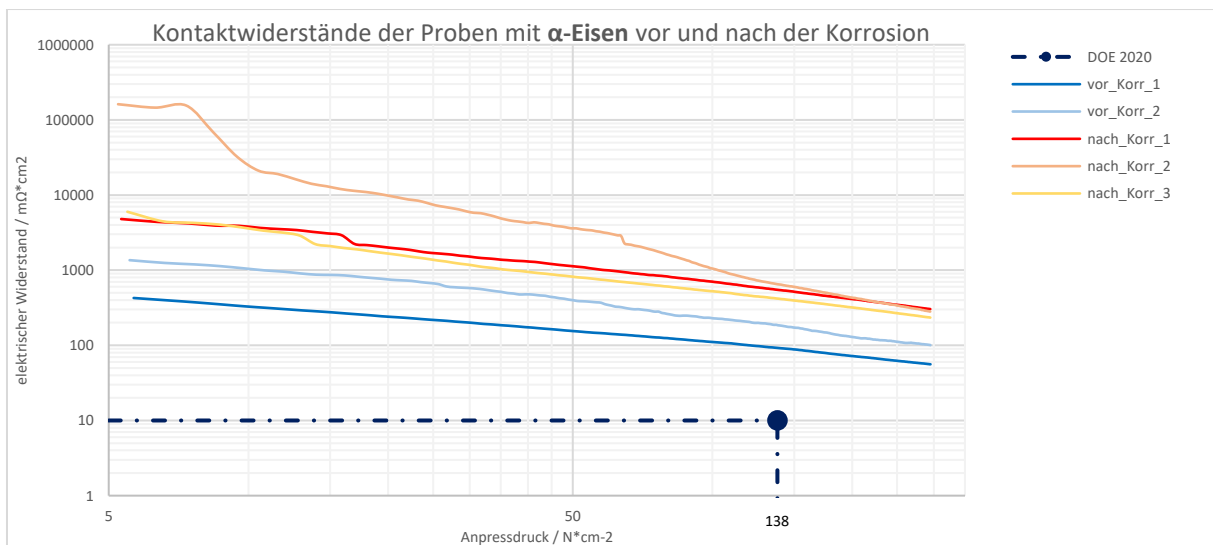


Abbildung 13 Kontaktwiderstände der Proben mit **α-Eisen** vor und nach der Korrosion

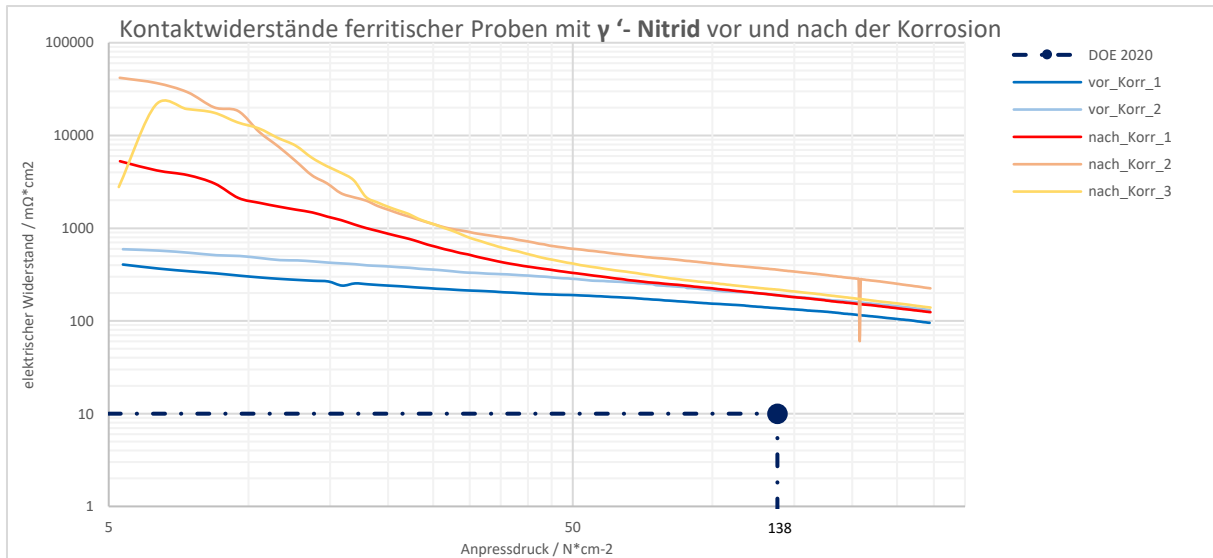


Abbildung 14 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit γ' -Nitrid vor und nach der Korrosion

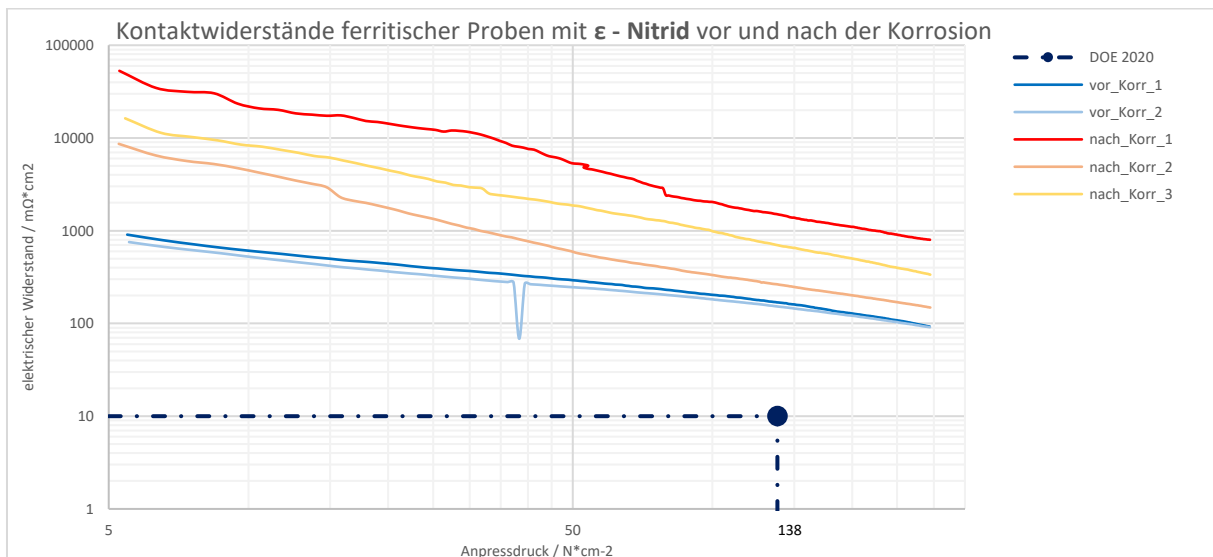


Abbildung 15 Kontaktwiderstände ferritischer Proben mit ϵ -Nitrid vor und nach der Korrosion

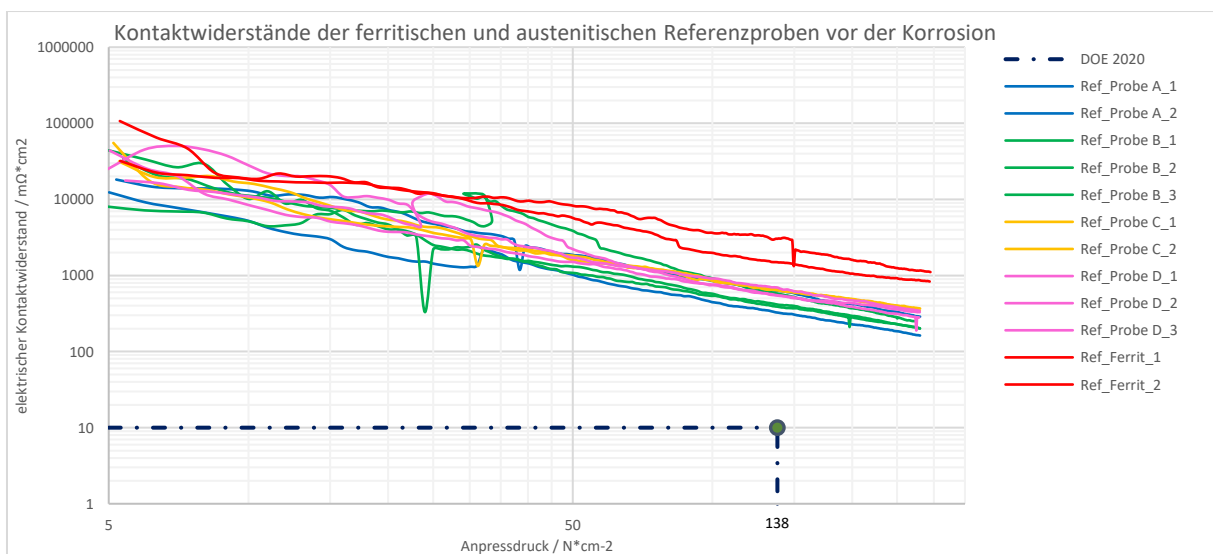


Abbildung 16 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben vor der Korrosion

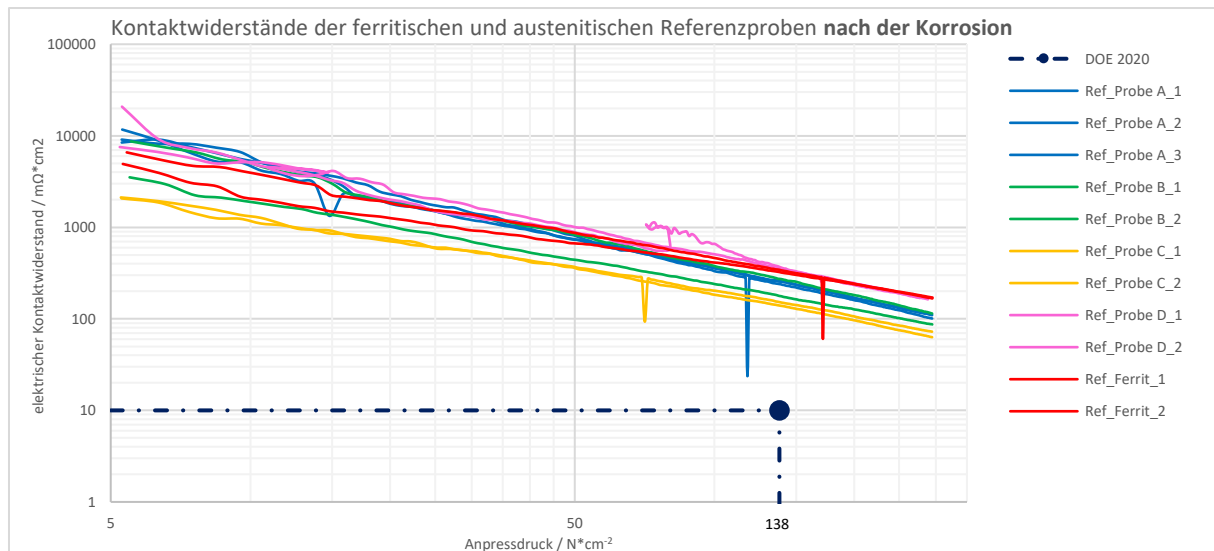


Abbildung 17 Kontaktwiderstände der ferritischen und austenitischen Referenzproben nach der Korrosion

Tabelle A Messwerte der Kontaktwiderstände ferritischer Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm²

Probennamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)	Probennamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)
vor der Korrosion		nach der Korrosion	
Ref_Ferrit_1	3037,93	Ref_Ferrit_1	325,26
Ref_Ferrit_2	1493,48	Ref_Ferrit_2	343,83
geschliffene_Ref_1	237,57	geschliffene_Ref_1	777,02
geschliffene_Ref_2	214,39	geschliffene_Ref_2	567,89
α-Eisen_1	92,35	α-Eisen_1	548,53
α-Eisen_2	186,27	α-Eisen_2	651,88
γ'-Nitride_1	137,27	α-Eisen_3	419,13
γ'-Nitride_2	189,88	γ'-Nitride_1	189,39
ε-Nitride_1	168,64	γ'-Nitride_2	357,18
ε-Nitride_2	151,94	γ'-Nitride_3	217,58
		ε-Nitride_1	1499,10
		ε-Nitride_2	263,76
		ε-Nitride_3	698,62

Anhang VII: Ergebnisdarstellung der Messungen von Kontaktwiderstand austenitischer Proben

1. Kontaktwiderstände vor der Korrosion

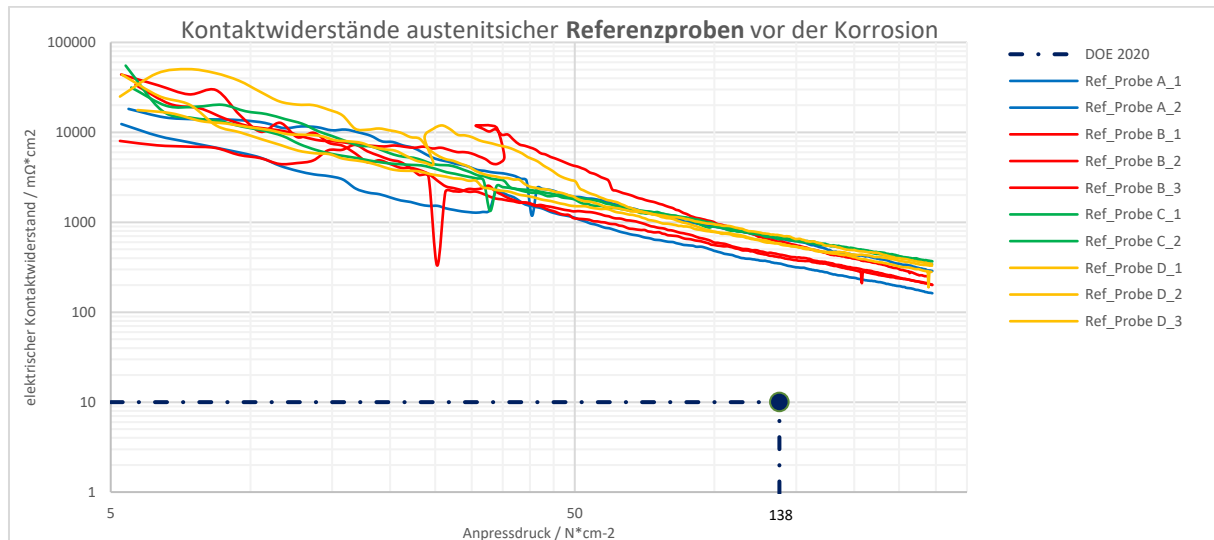


Abbildung 18 Kontaktwiderstände austenitischer **Referenzproben** vor der Korrosion

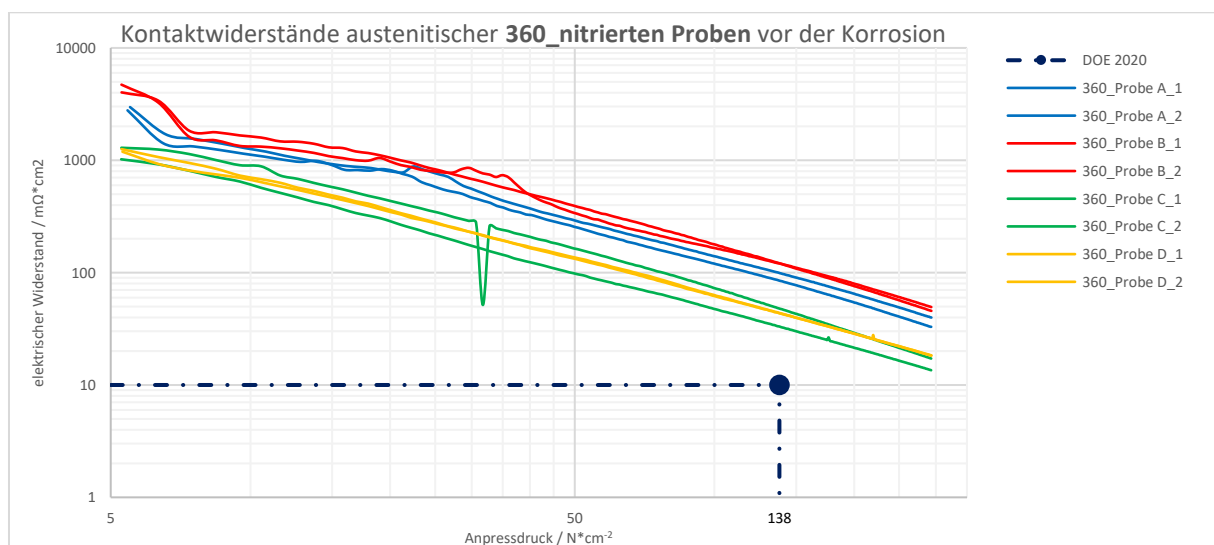


Abbildung 19 Kontaktwiderstände austenitischer **360_nitrierten Proben** vor der Korrosion

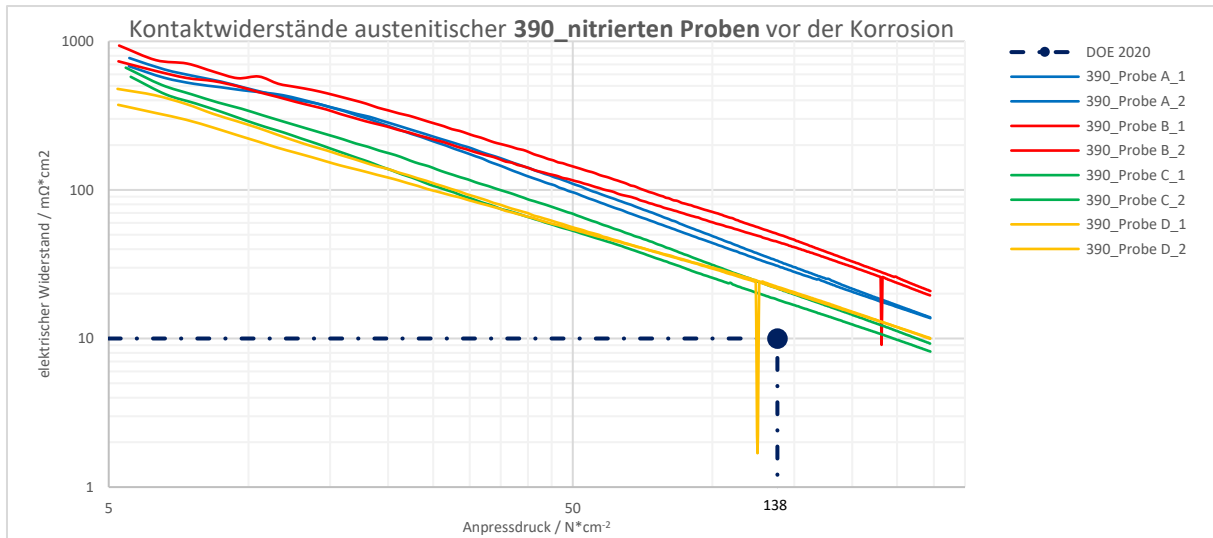


Abbildung 20 Kontaktwiderstände austenitischer **390_nitrierten** Proben vor der Korrosion

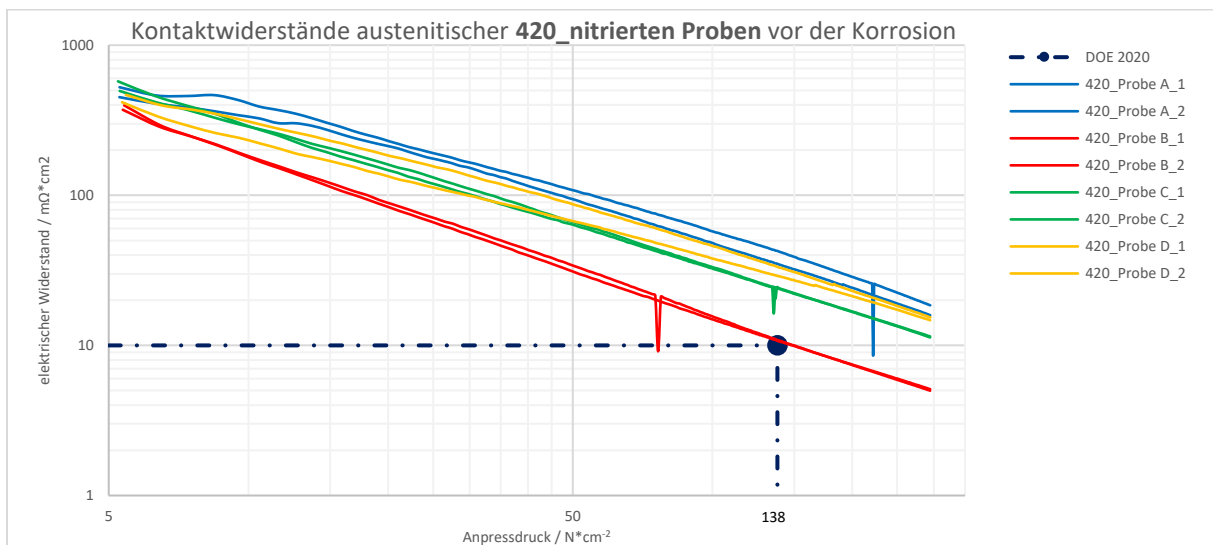


Abbildung 21 Kontaktwiderstände austenitischer **420_nitrierten** Proben vor der Korrosion

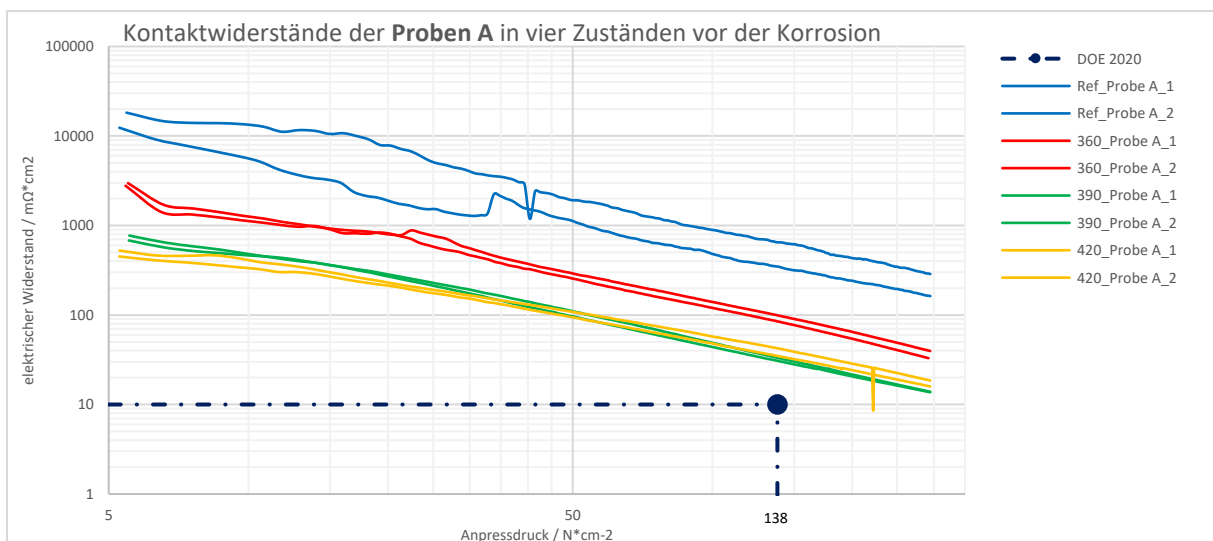


Abbildung 22 Kontaktwiderstände der **Proben A** in vier Zuständen vor der Korrosion

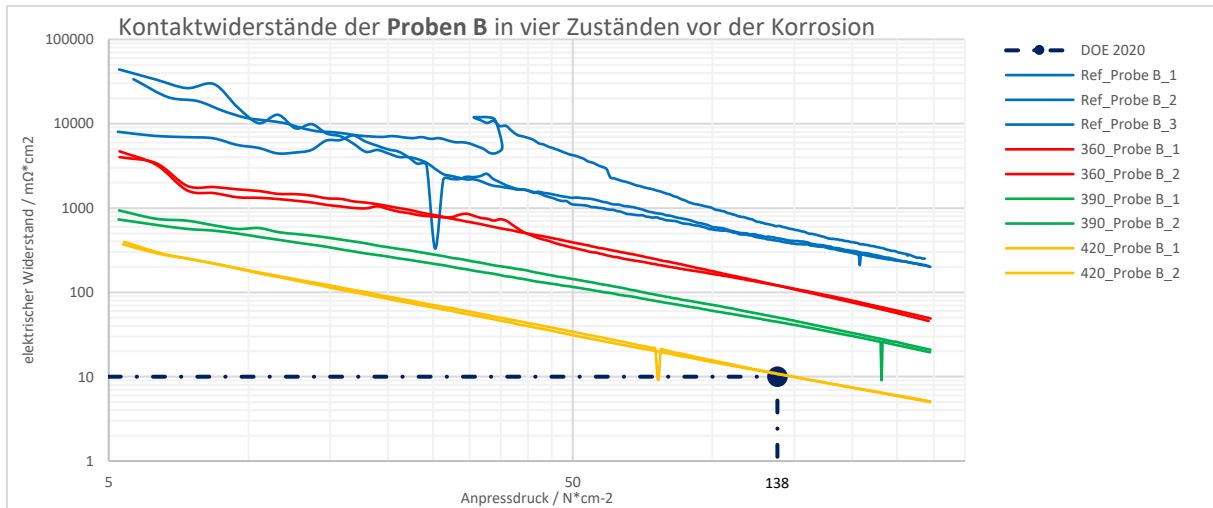


Abbildung 23 Kontaktwiderstände der **Proben B** in vier Zuständen vor der Korrosion

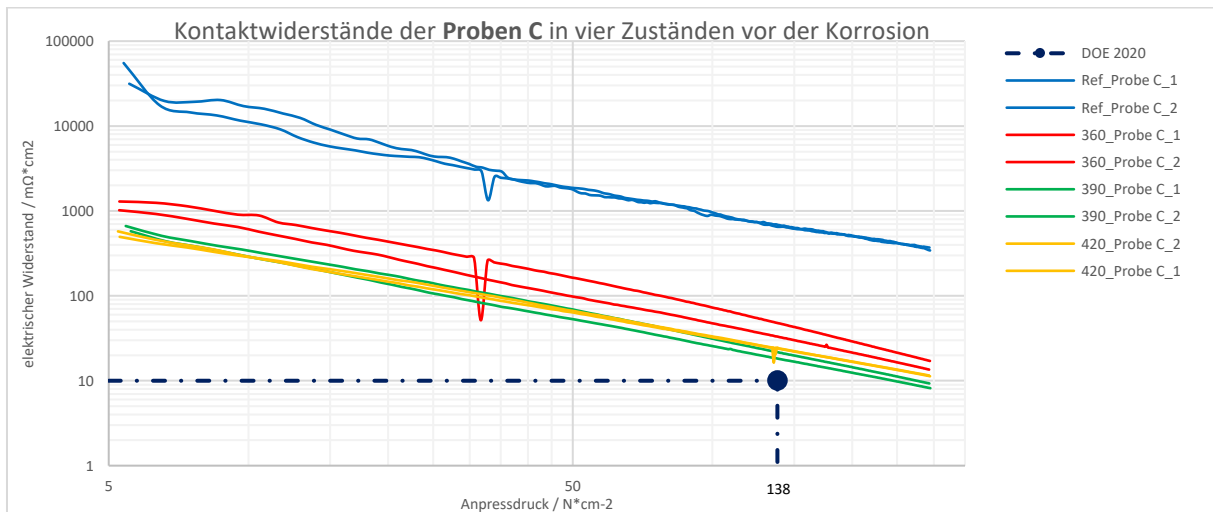


Abbildung 24 Kontaktwiderstände der **Proben C** in vier Zuständen vor der Korrosion

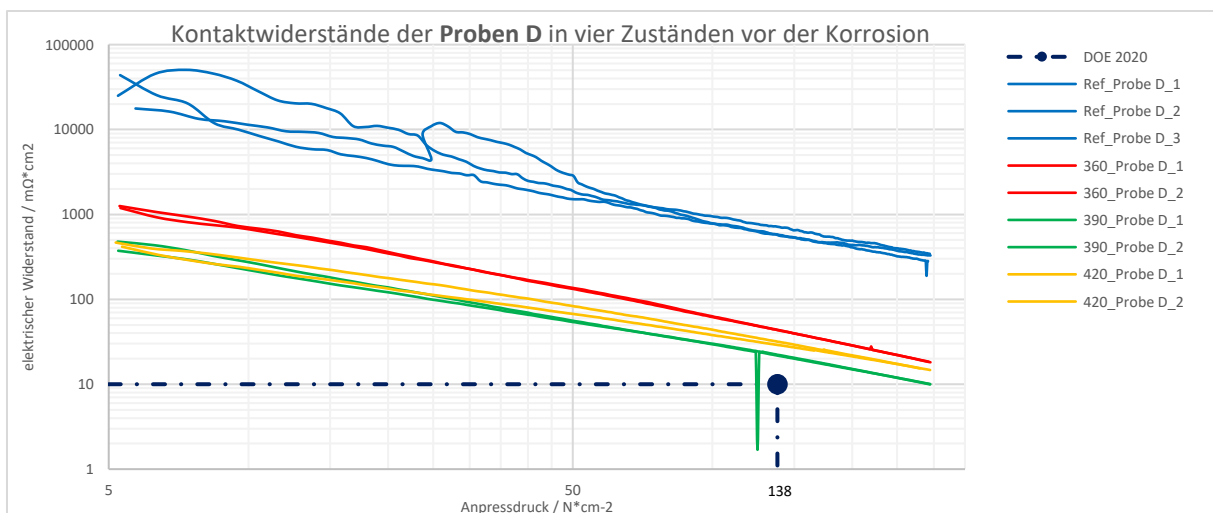


Abbildung 25 Kontaktwiderstände der **Proben D** in vier Zuständen vor der Korrosion

2. Kontaktwiderstände nach der Korrosion

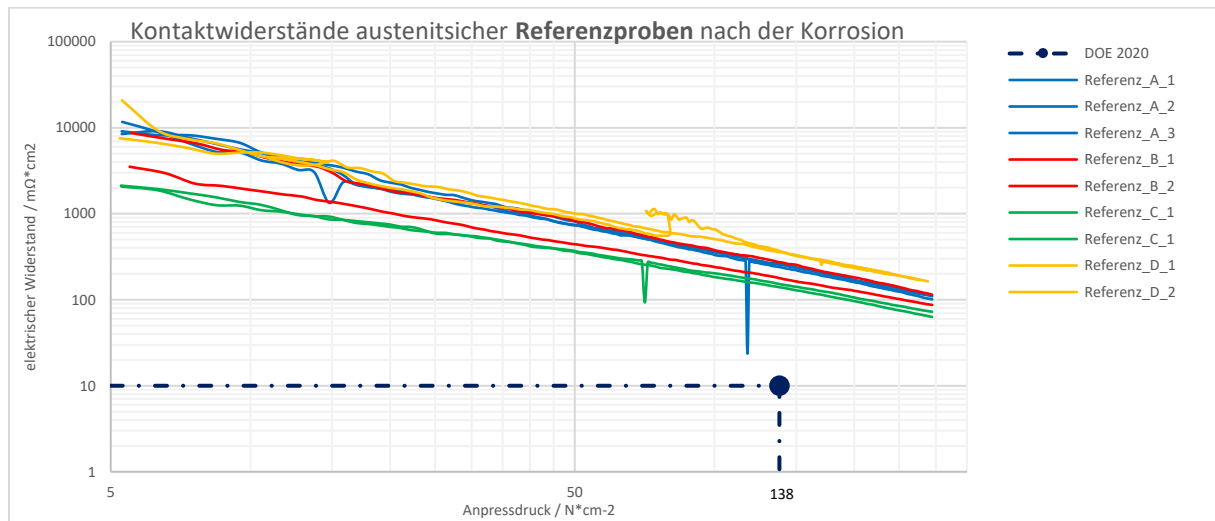


Abbildung 26 Kontaktwiderstände austenitischer **Referenzproben** nach der Korrosion

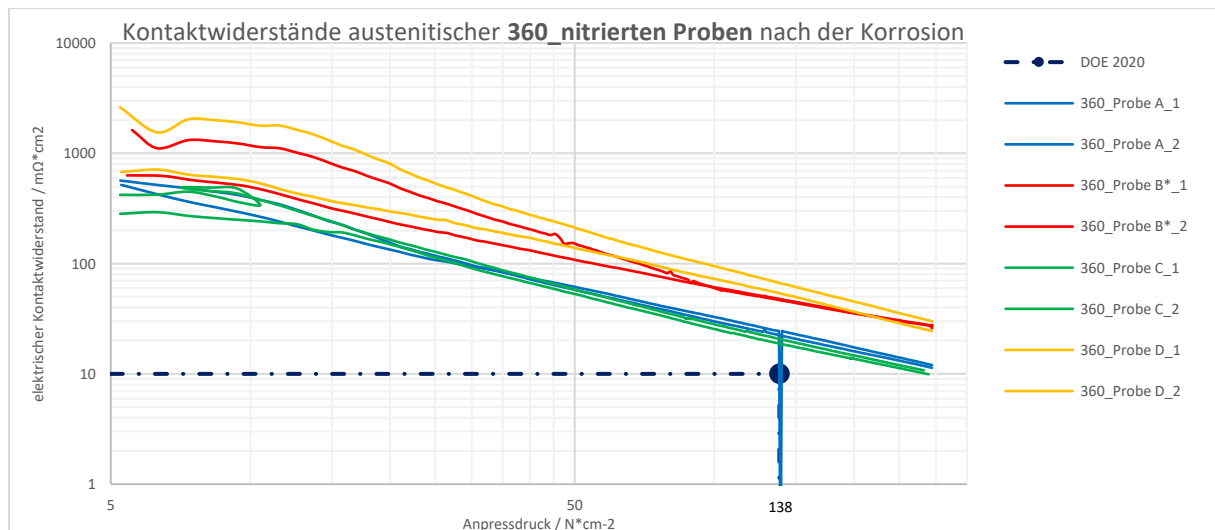


Abbildung 27 Kontaktwiderstände austenitischer **360_nitrierten Proben** nach der Korrosion

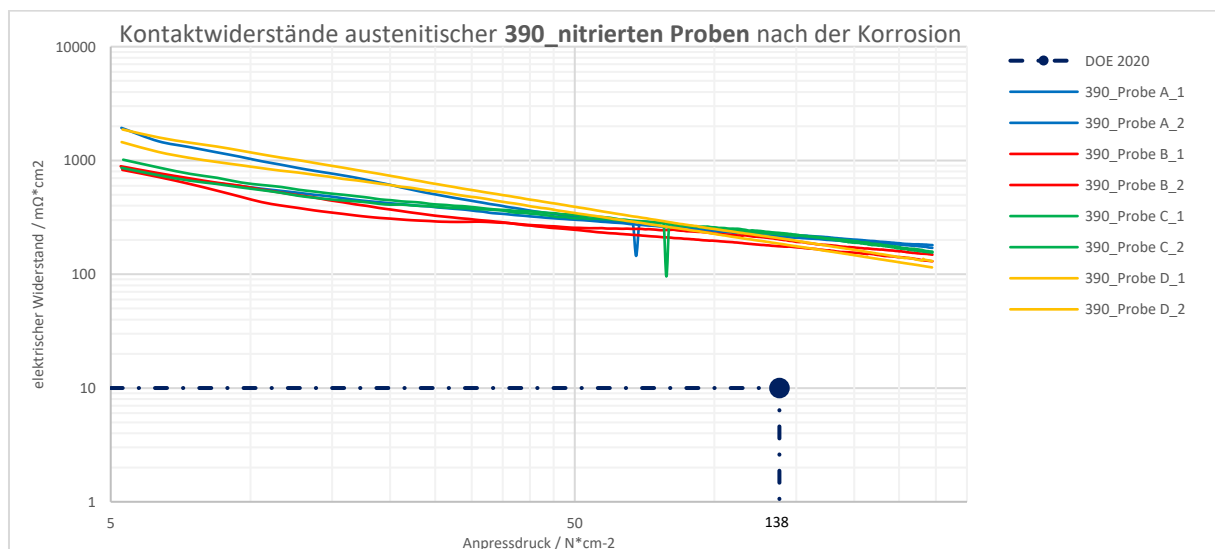


Abbildung 28 Kontaktwiderstände austenitischer **390_nitrierten Proben** nach der Korrosion

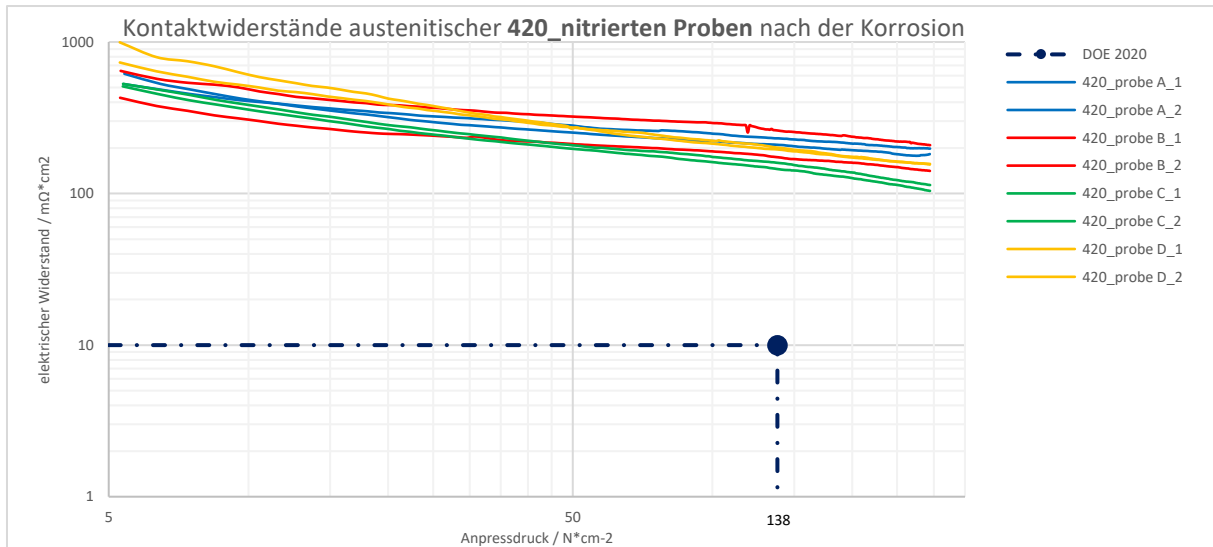


Abbildung 29 Kontaktwiderstände austenitischer 420_nitrierten Proben nach der Korrosion

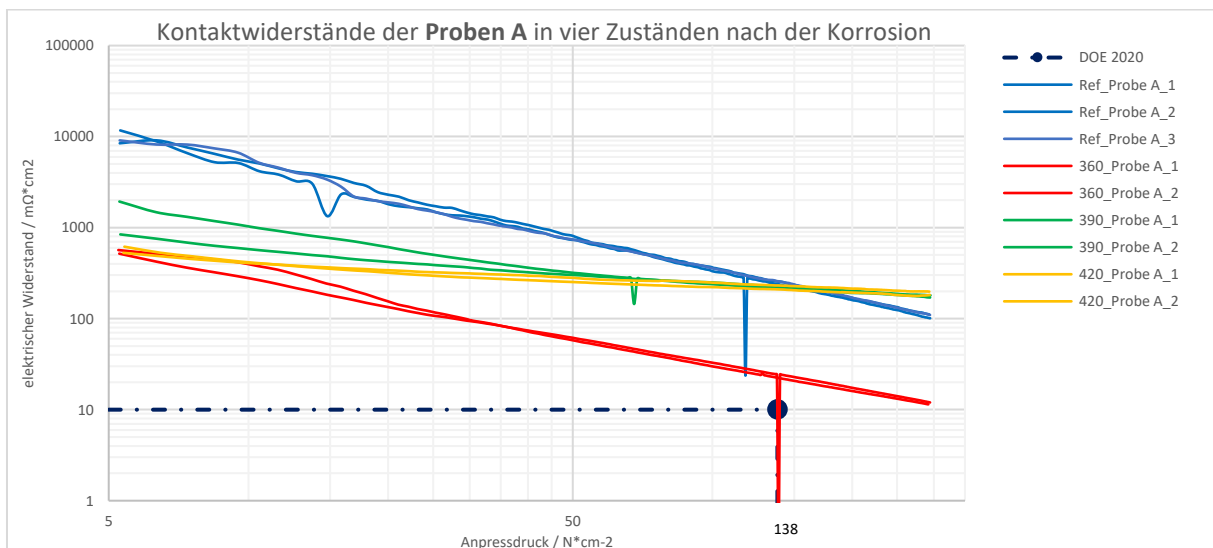


Abbildung 30 Kontaktwiderstände der Proben A in vier Zuständen nach der Korrosion

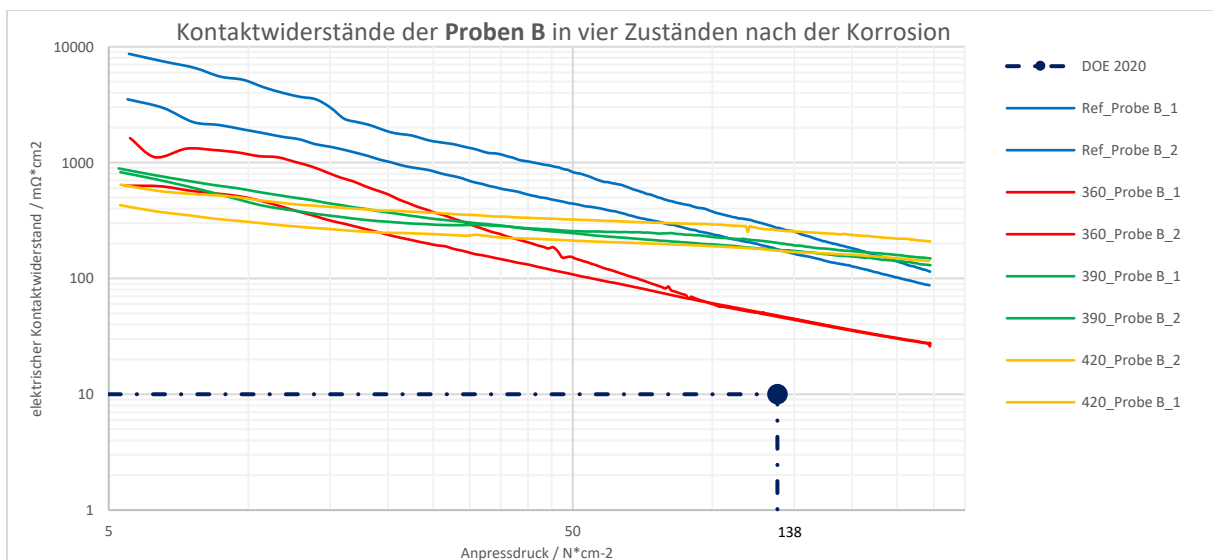


Abbildung 31 Kontaktwiderstände der Proben B in vier Zuständen nach der Korrosion

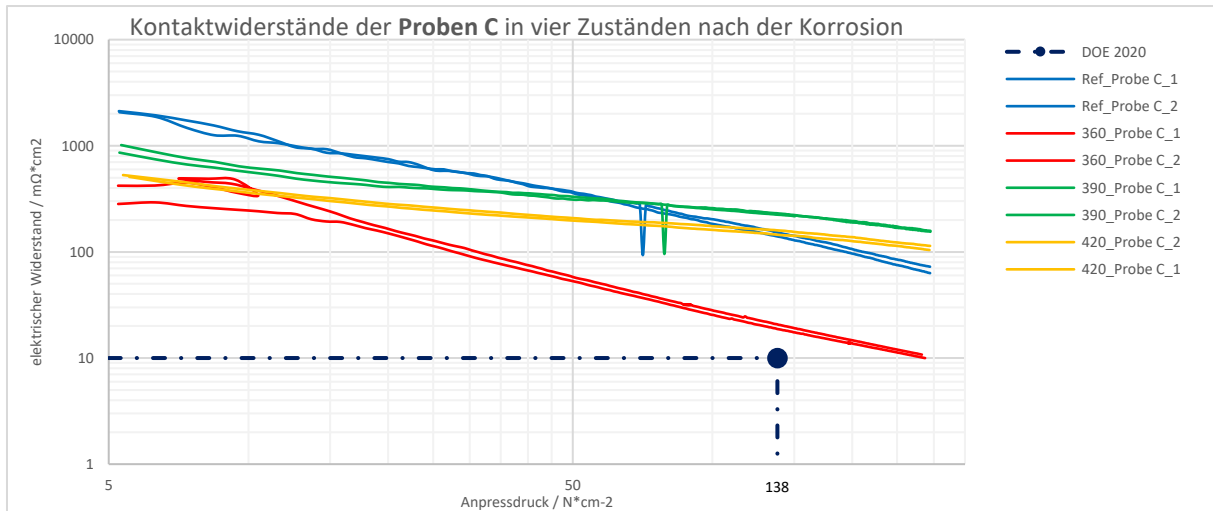


Abbildung 32 Kontaktwiderstände der **Proben C** in vier Zuständen nach der Korrosion

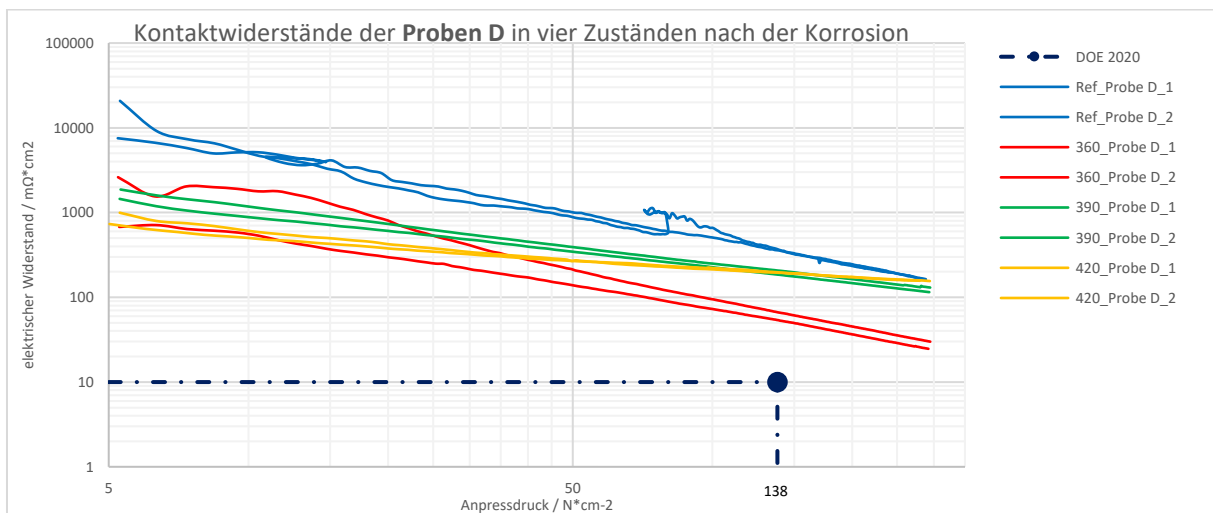


Abbildung 33 Kontaktwiderstände der **Proben D** in vier Zuständen nach der Korrosion

3. Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Korrosion

(1) Proben aus Stahlsorte A

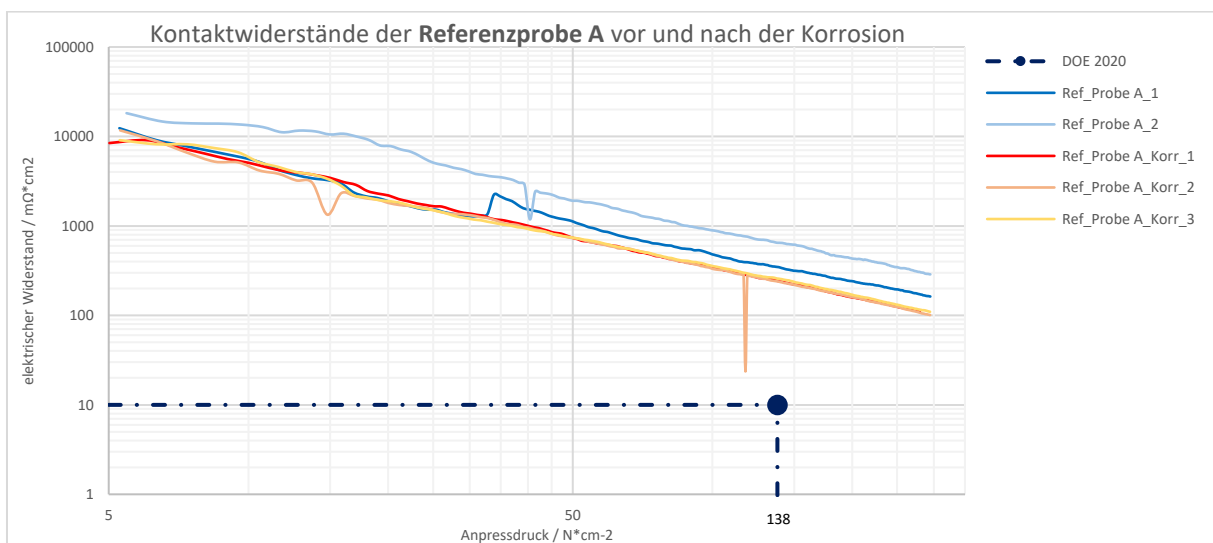


Abbildung 34 Kontaktwiderstände der **Referenzprobe A** vor und nach der Korrosion

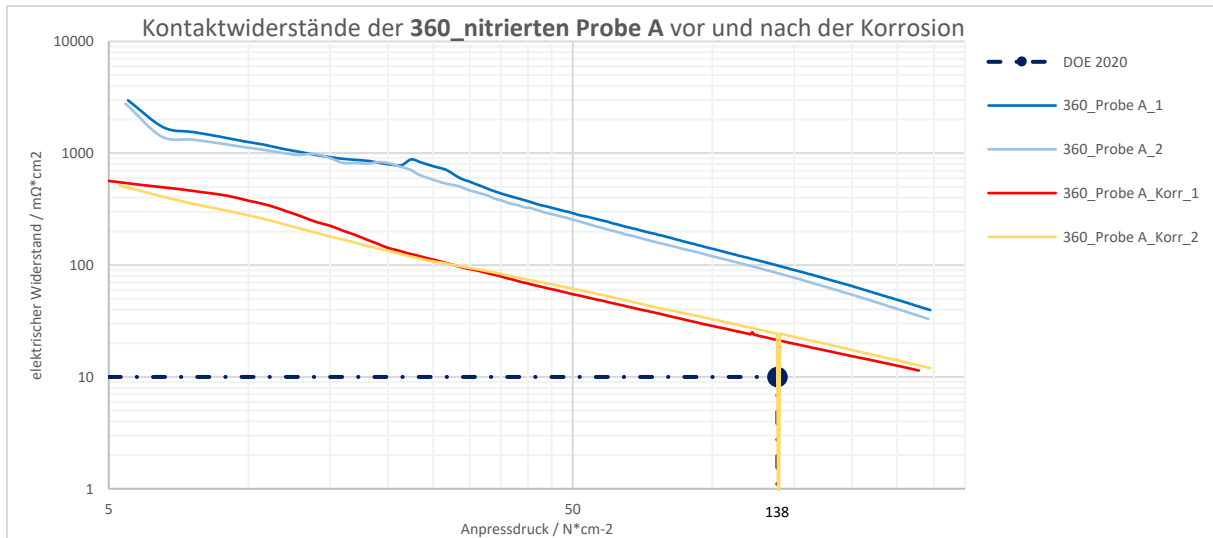


Abbildung 35 Kontaktwiderstände der **360_nitrierten Probe A** vor und nach der Korrosion

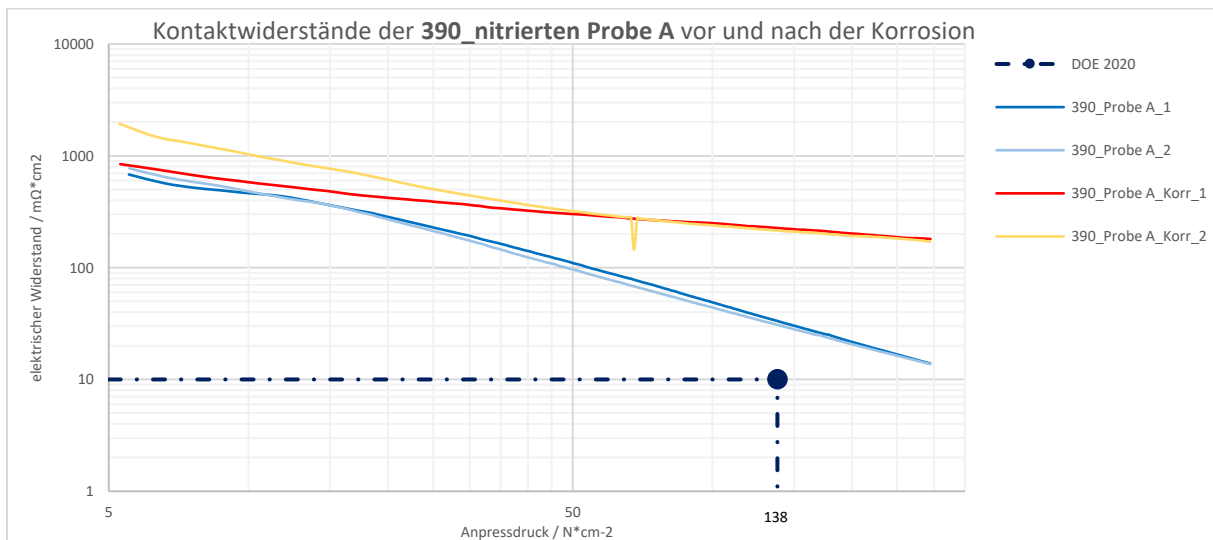


Abbildung 36 Kontaktwiderstände der **390_nitrierten Probe A** vor und nach der Korrosion

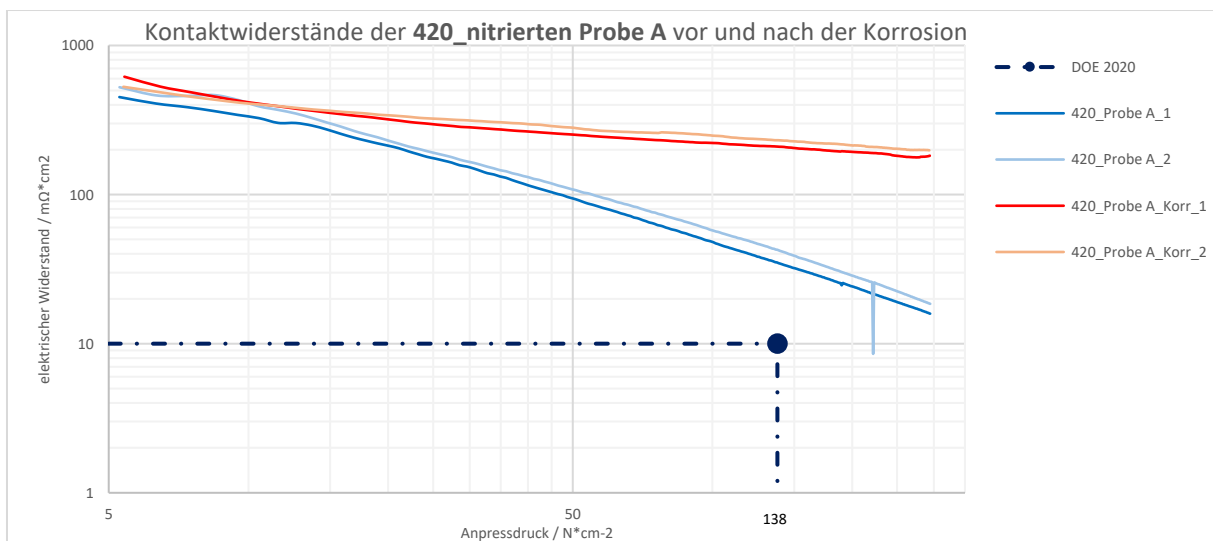


Abbildung 37 Kontaktwiderstände der **420_nitrierten Probe A** vor und nach der Korrosion

(2) Proben aus Stahlsorte B

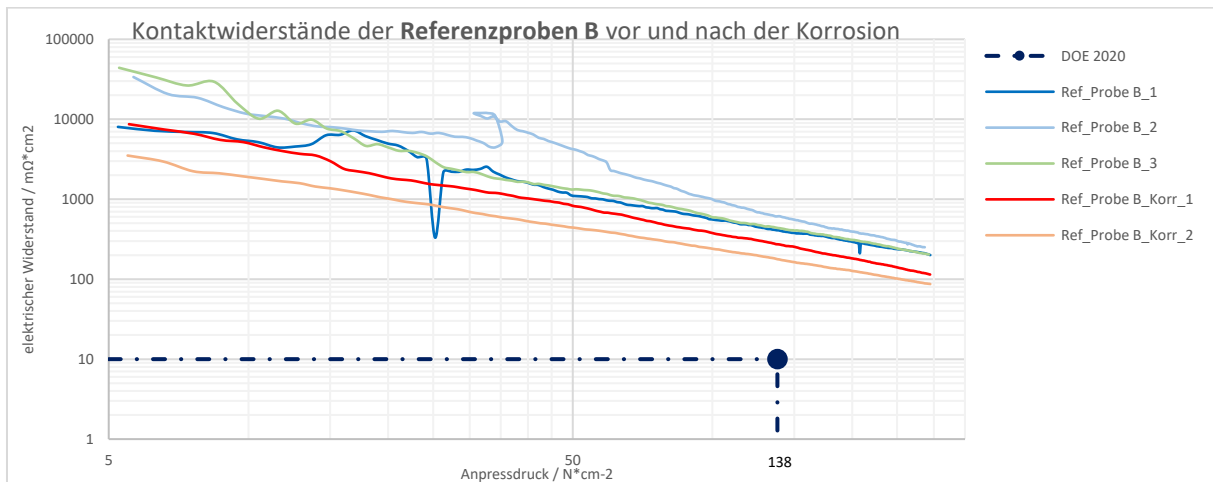


Abbildung 38 Kontaktwiderstände der **Referenzproben B** vor und nach der Korrosion

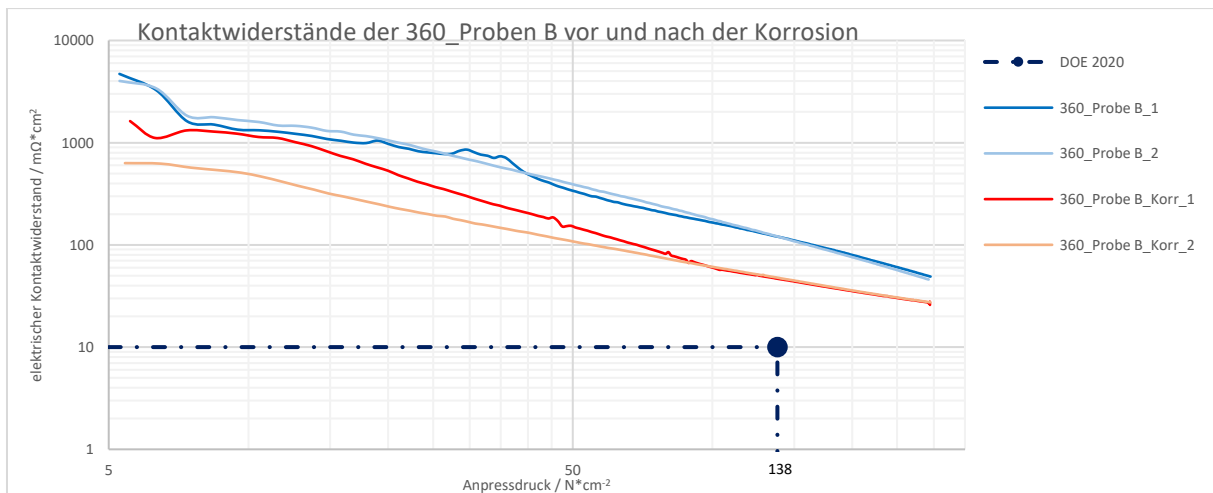


Abbildung 39 Kontaktwiderstände der **360_Proben B** vor und nach der Korrosion

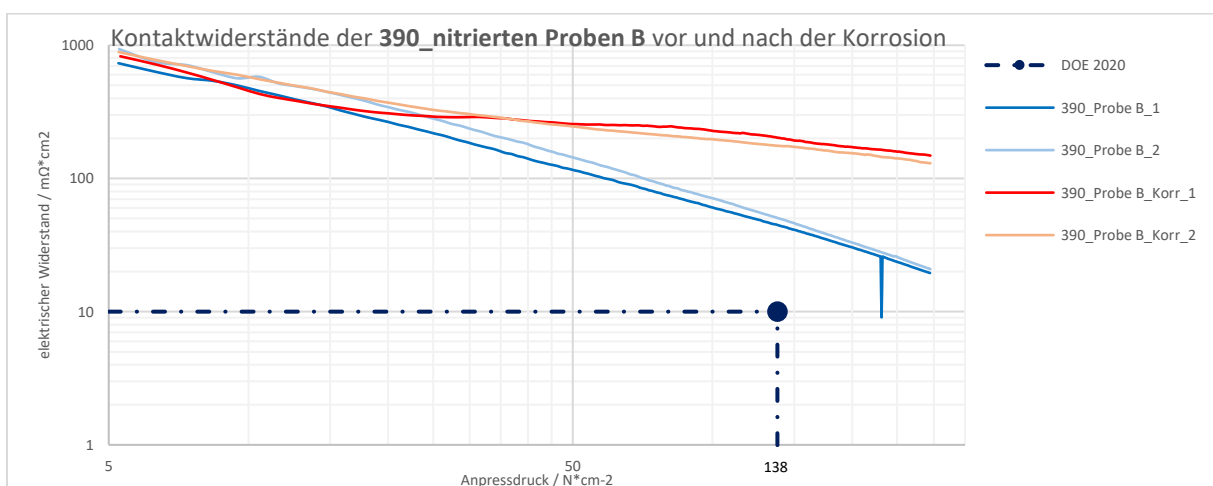


Abbildung 40 Kontaktwiderstände der **390_nitrierten Proben B** vor und nach der Korrosion

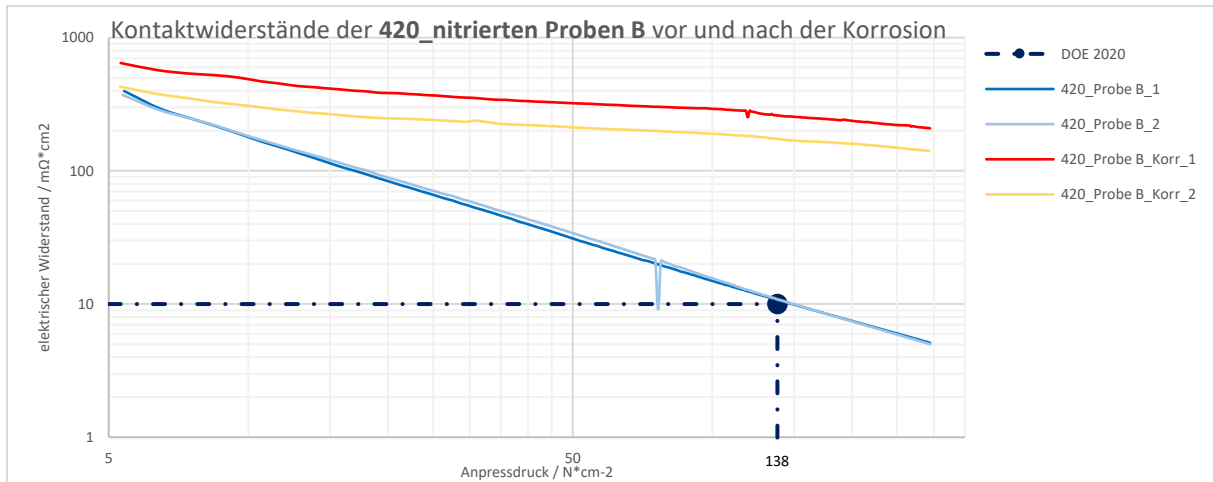


Abbildung 41 Kontaktwiderstände der **420_nitrierten Proben B** vor und nach der Korrosion

(3) Proben aus Stahlsorte C

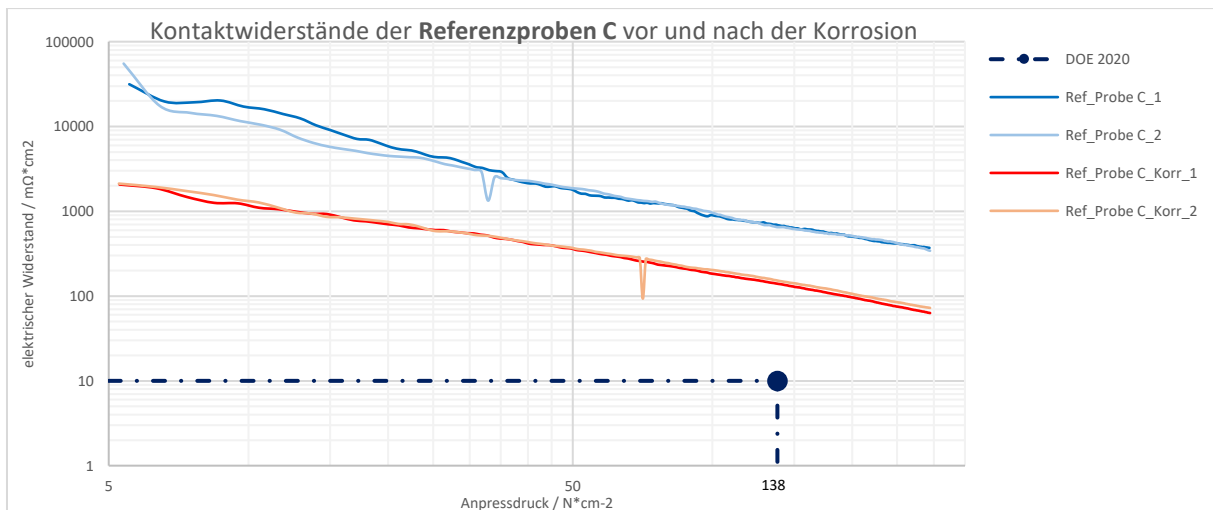


Abbildung 42 Kontaktwiderstände der **Referenzproben C** vor und nach der Korrosion

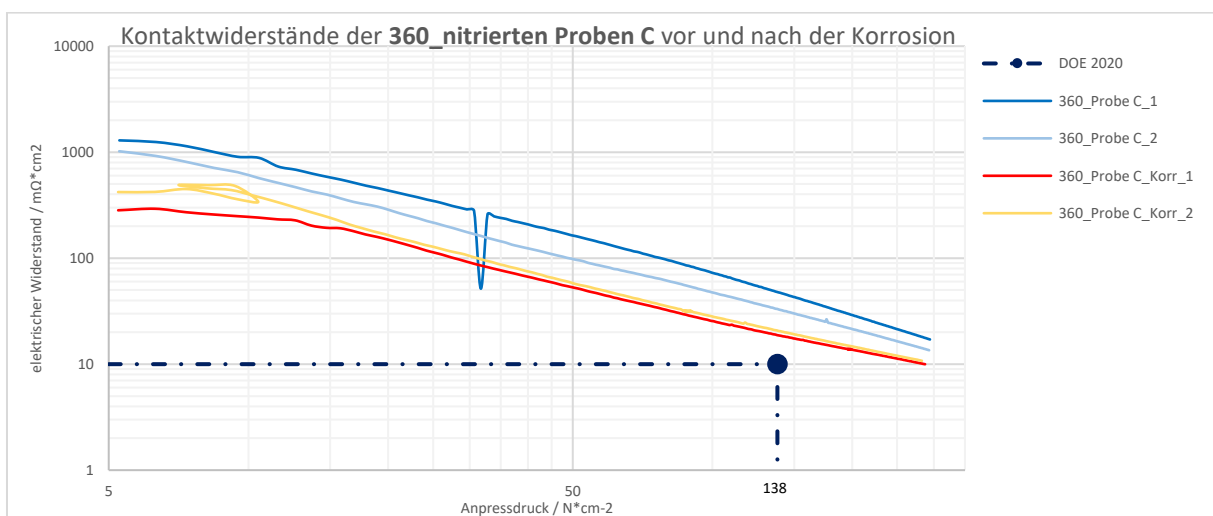


Abbildung 43 Kontaktwiderstände der **360_nitrierten Proben C** vor und nach der Korrosion

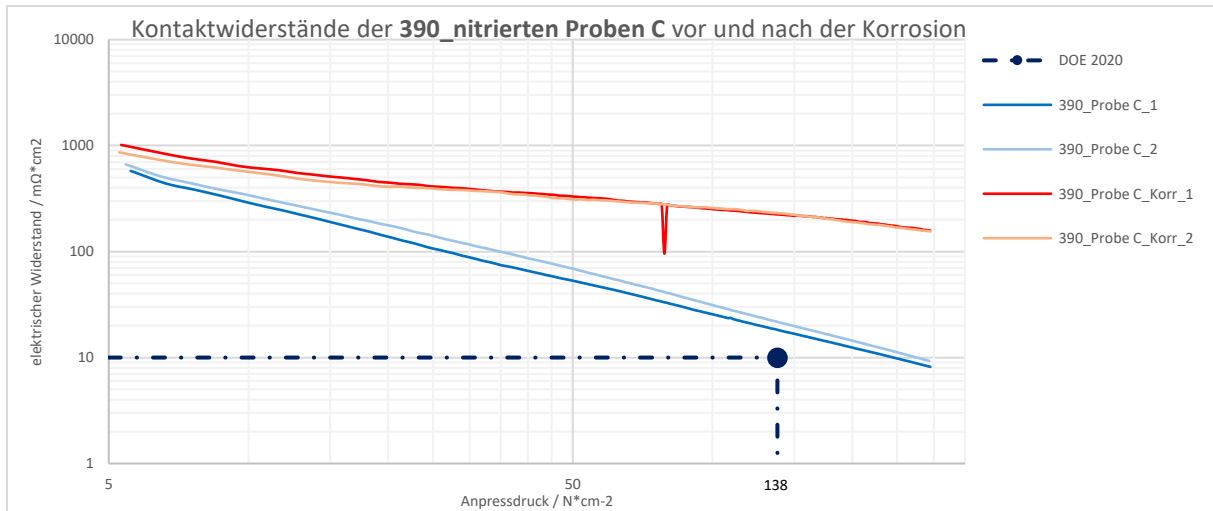


Abbildung 44 Kontaktwiderstände der 390_nitrierten Proben C vor und nach der Korrosion

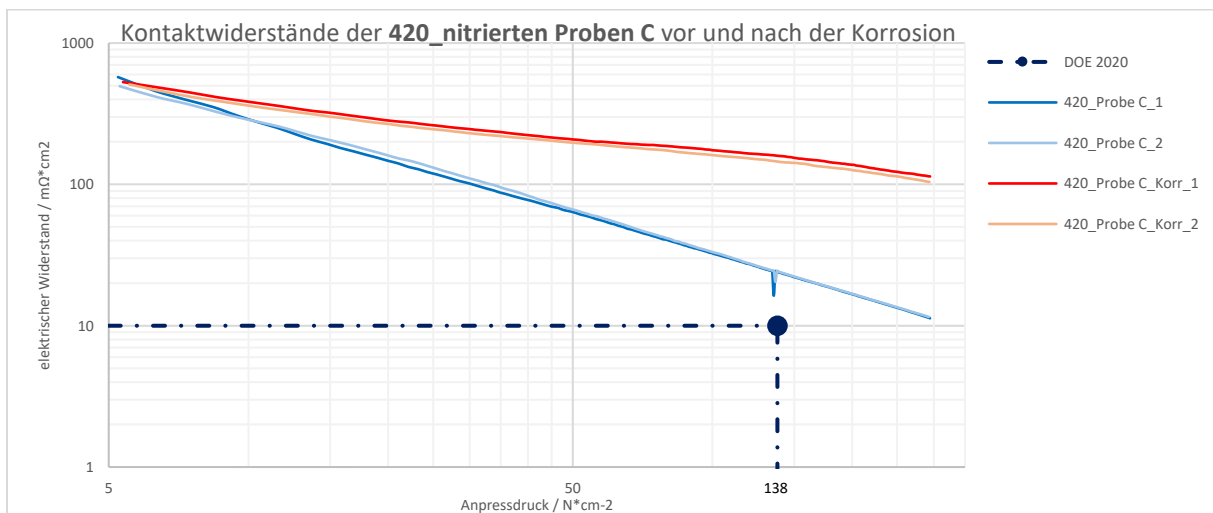


Abbildung 45 Kontaktwiderstände der 420_nitrierten Proben C vor und nach der Korrosion

(4) Proben aus Stahlsorte D

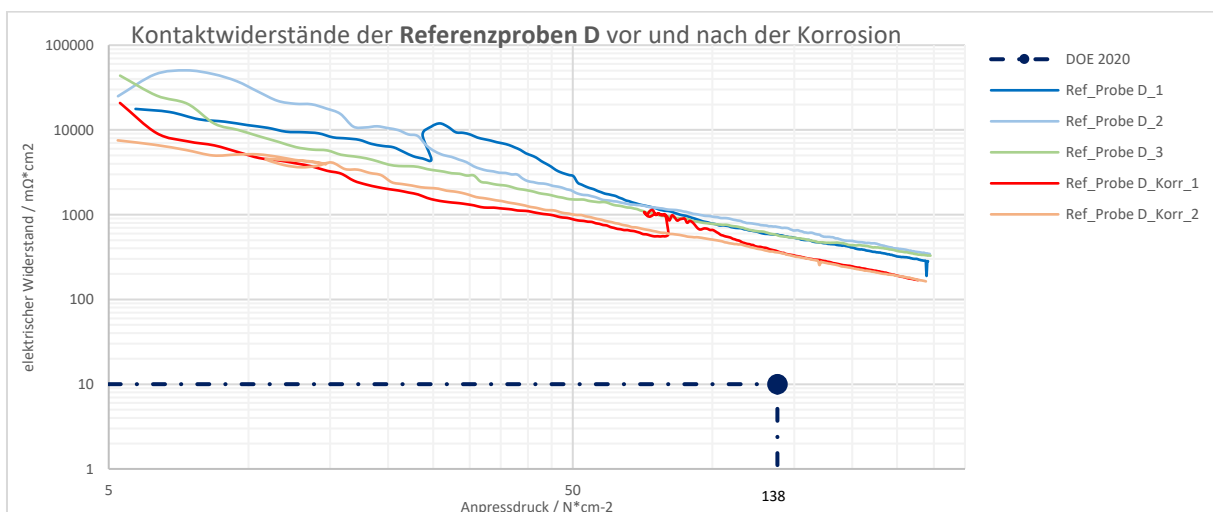


Abbildung 46 Kontaktwiderstände der Referenzproben D vor und nach der Korrosion

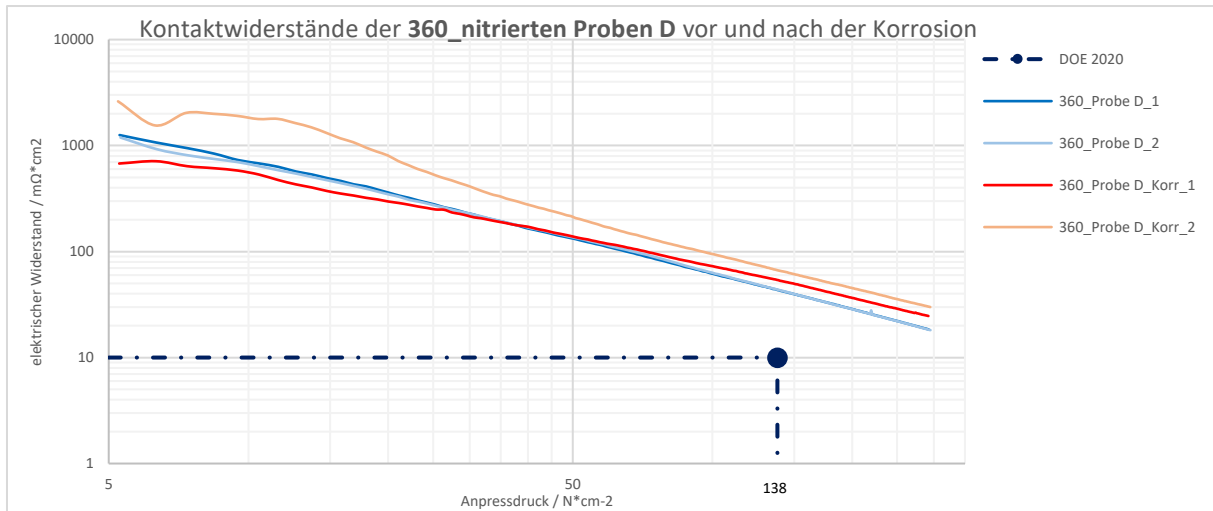


Abbildung 47 Kontaktwiderstände der **360_nitrierten Proben D** vor und nach der Korrosion

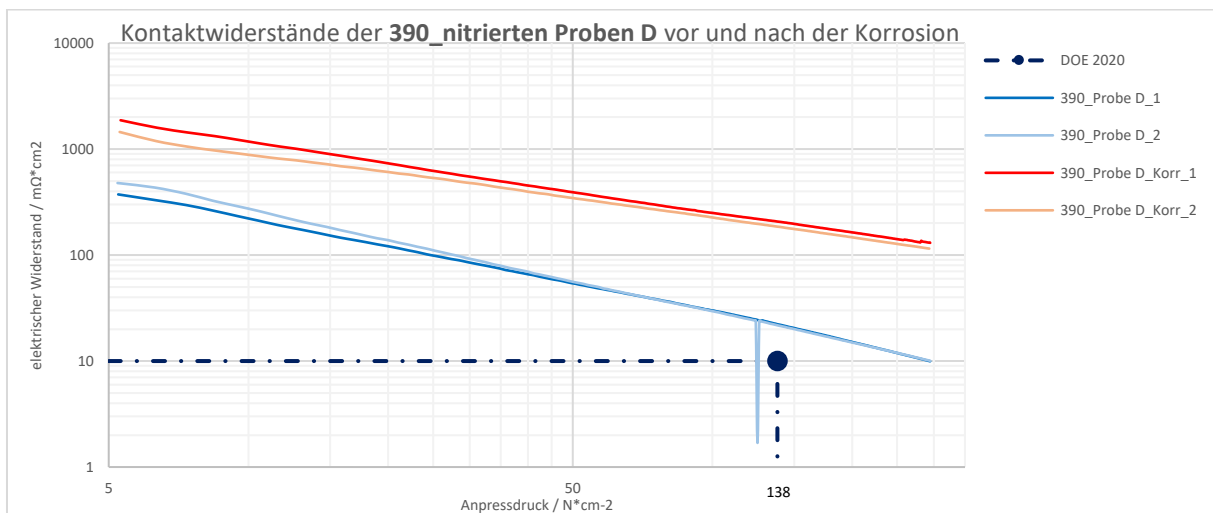


Abbildung 48 Kontaktwiderstände der **390_nitrierten Proben D** vor und nach der Korrosion

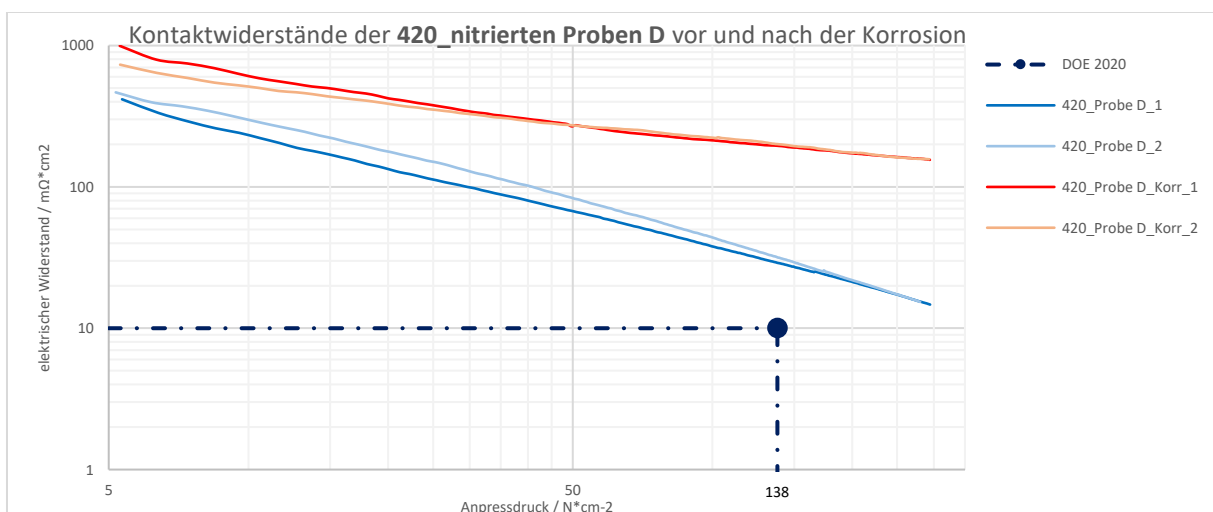


Abbildung 49 Kontaktwiderstände der **420_nitrierten Proben D** vor und nach der Korrosion

Tabelle B Messwerte der Kontaktwiderstände austenitischer Proben bei Anpressdruck mit 138N/cm²

Probennamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)	Probennamen	R _k 138 N/cm ² (mΩ·cm ²)
vor der Korrosion		nach der Korrosion	
Ref_Probe A_1	347,82	Ref_Probe A_1	262,01
Ref_Probe A_2	648,22	Ref_Probe A_2	239,22
Ref_Probe B_1	409,10	Ref_Probe A_3	257,73
Ref_Probe B_2	610,66	Ref_Probe B_1	273,31
Ref_Probe B_3	437,22	Ref_Probe B_2	177,51
Ref_Probe C_1	689,39	Ref_Probe C_1	689,39
Ref_Probe C_2	650,20	Ref_Probe C_2	650,20
Ref_Probe D_1	579,94	Ref_Probe D_1	579,94
Ref_Probe D_2	716,46	Ref_Probe D_2	716,46
Ref_Probe D_3	570,12	Ref_Probe D_3	570,12
360_Probe A_1	99,04	360_Probe A_1	22,40
360_Probe A_2	84,57	360_Probe A_2	24,35
360_Probe B_1	120,31	360_Probe B_1	46,77
360_Probe B_2	121,02	360_Probe B_2	47,75
360_Probe C_1	47,76	360_Probe C_1	18,68
360_Probe C_2	33,20	360_Probe C_2	20,77
360_Probe D_1	43,41	360_Probe D_1	53,85
360_Probe D_2	43,76	360_Probe D_2	66,61
390_Probe A_1	33,37	390_Probe A_1	225,99
390_Probe A_2	30,84	390_Probe A_2	214,69
390_Probe B_1	44,64	390_Probe B_1	202,12
390_Probe B_2	50,58	390_Probe B_2	176,07
390_Probe C_1	18,24	390_Probe C_1	224,16
390_Probe C_2	21,77	390_Probe C_2	230,52
390_Probe D_1	22,21	390_Probe D_1	206,91
390_Probe D_2	21,69	390_Probe D_2	185,63
420_Probe A_1	34,88	420_Probe A_1	231,42
420_Probe A_2	42,65	420_Probe A_2	209,74
420_Probe B_1	10,72	420_Probe B_1	260,97
420_Probe B_2	10,85	420_Probe B_2	173,89
420_Probe C_1	23,88	420_Probe C_1	159,45
420_Probe C_2	24,27	420_Probe C_2	145,23
420_Probe D_1	29,03	420_Probe D_1	195,49
420_Probe D_2	33,31	420_Probe D_2	200,9
mit altem Sensor		mit neuem Sensor	
Ref_Probe B_1	409,10	Ref_Probe B_1	844,16
Ref_Probe B_2	610,66	Ref_Probe B_2	845,51
Ref_Probe B_3	437,22	-	-
360_Probe A_korr_1	22,40	360_Probe A_korr_1	121,80
360_Probe A_korr_2	24,35	360_Probe A_korr_2	123,88

4. Einfluss der Rauheit auf Kontaktwiderstand

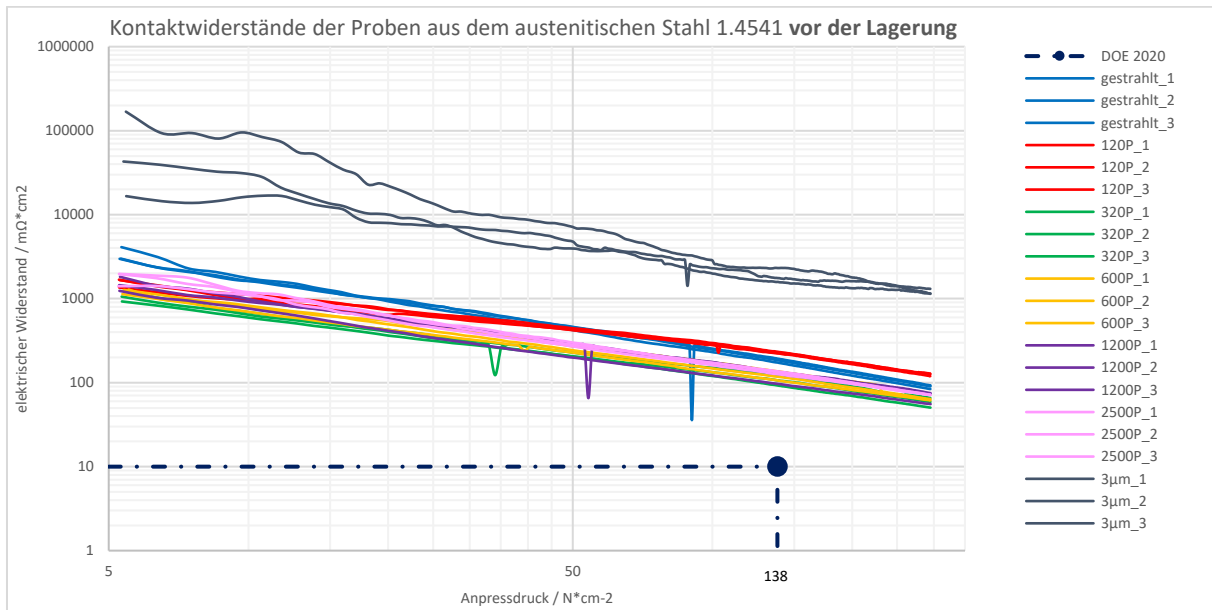


Abbildung 50 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 vor der Lagerung

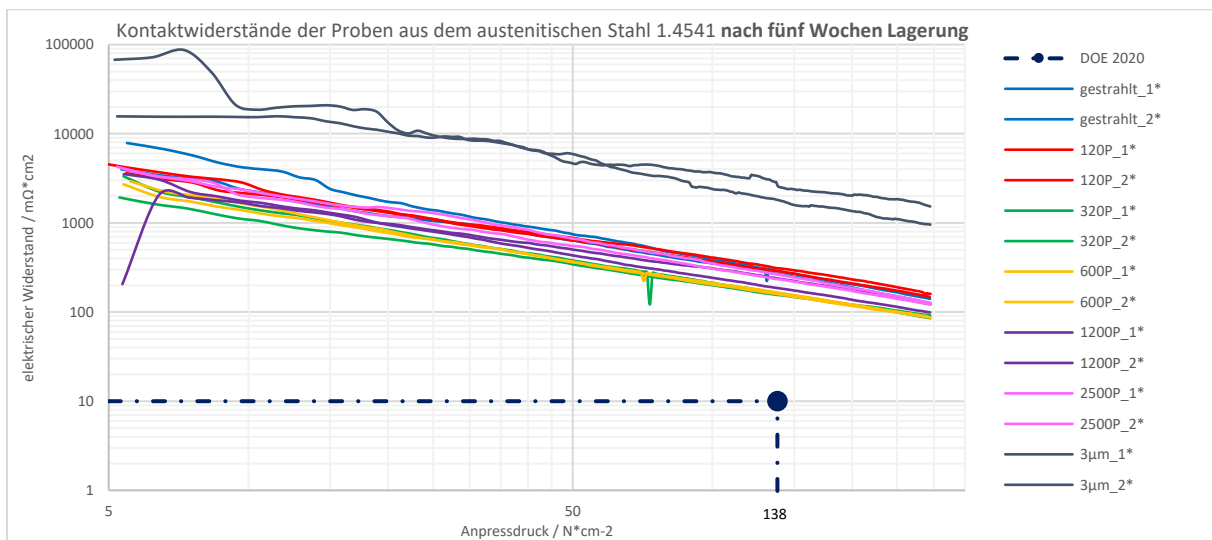


Abbildung 51 Kontaktwiderstände der Proben aus dem austenitischen Stahl 1.4541 nach fünf Wochen Lagerung

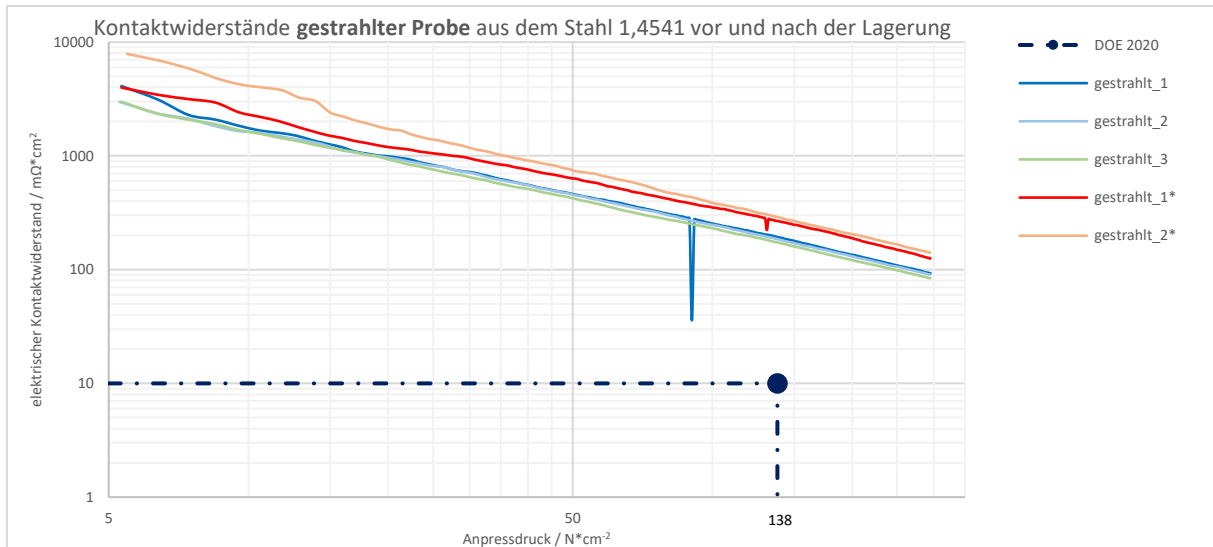


Abbildung 52 Kontaktwiderstände **gestrahlter Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

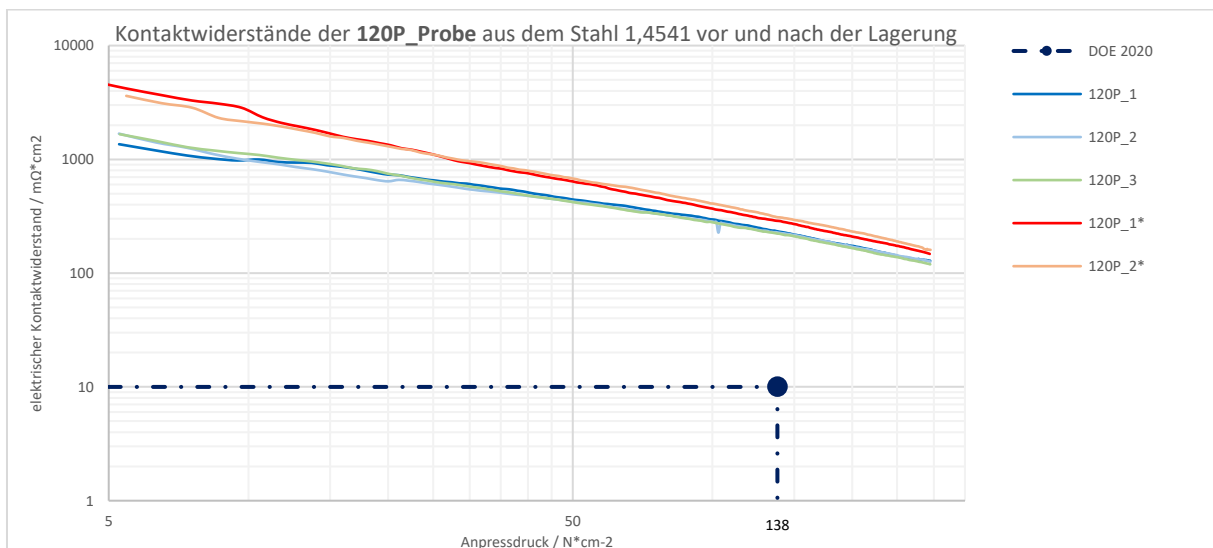


Abbildung 53 Kontaktwiderstände der **120P_Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

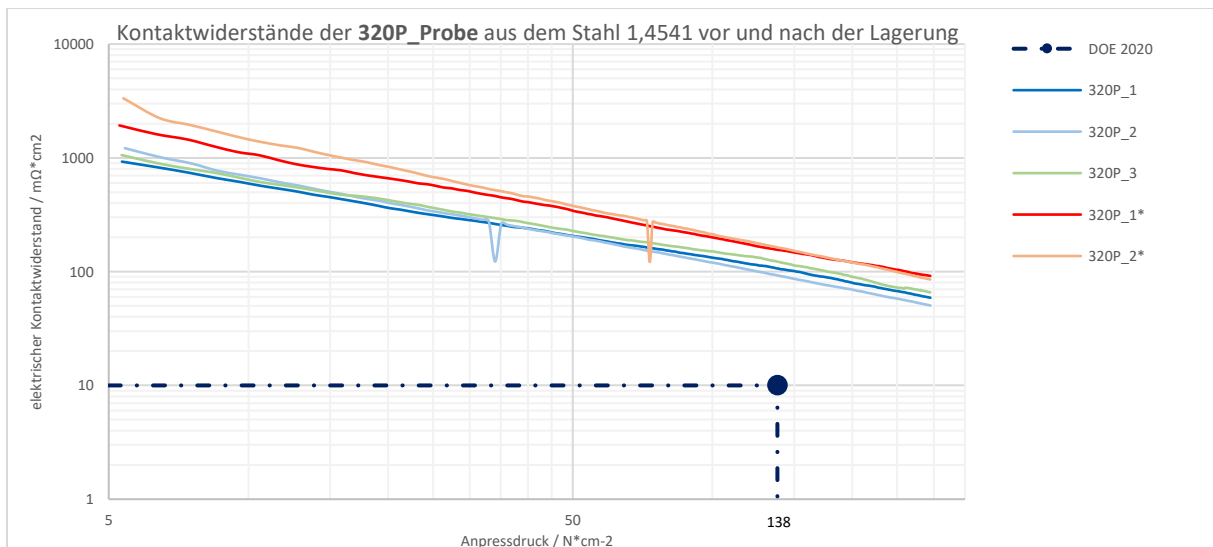


Abbildung 54 Kontaktwiderstände der **320P_Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

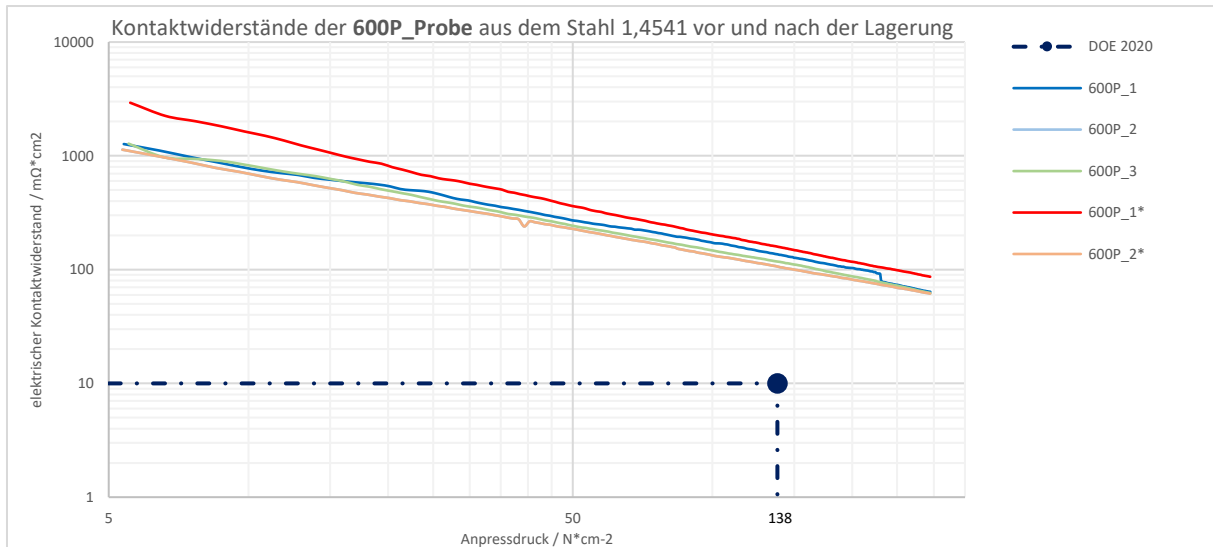


Abbildung 55 Kontaktwiderstände der **600P_Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

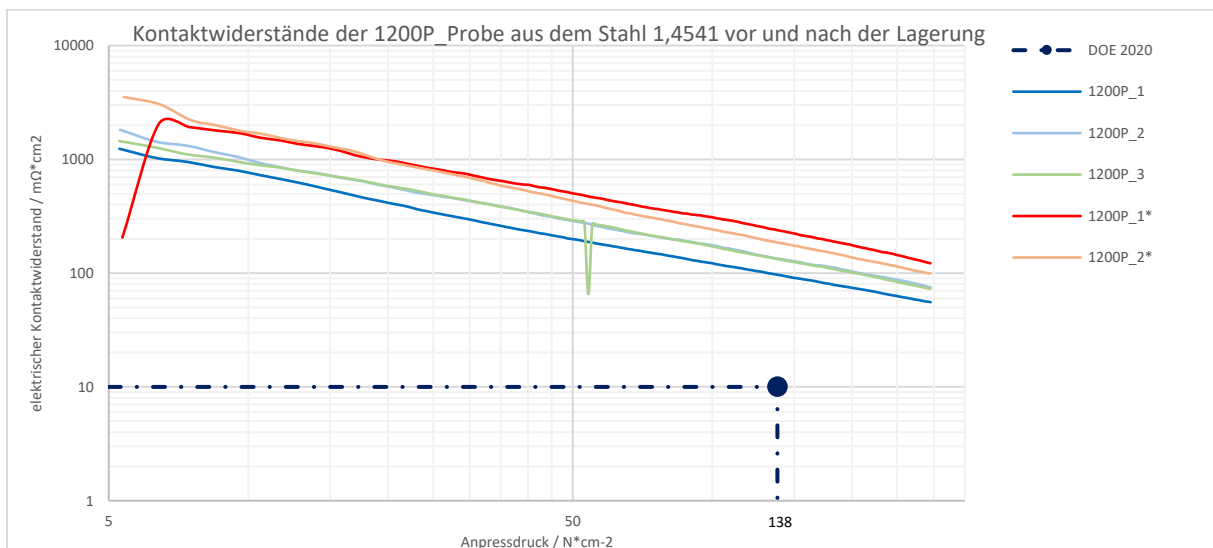


Abbildung 56 Kontaktwiderstände der **1200P_Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

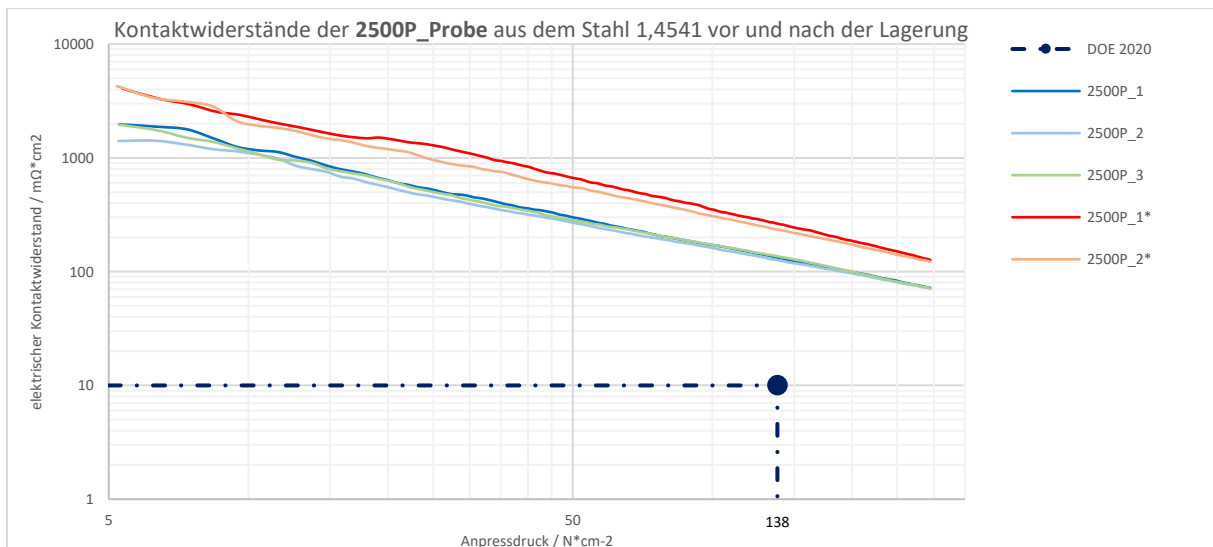


Abbildung 57 Kontaktwiderstände der **2500P_Probe** aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

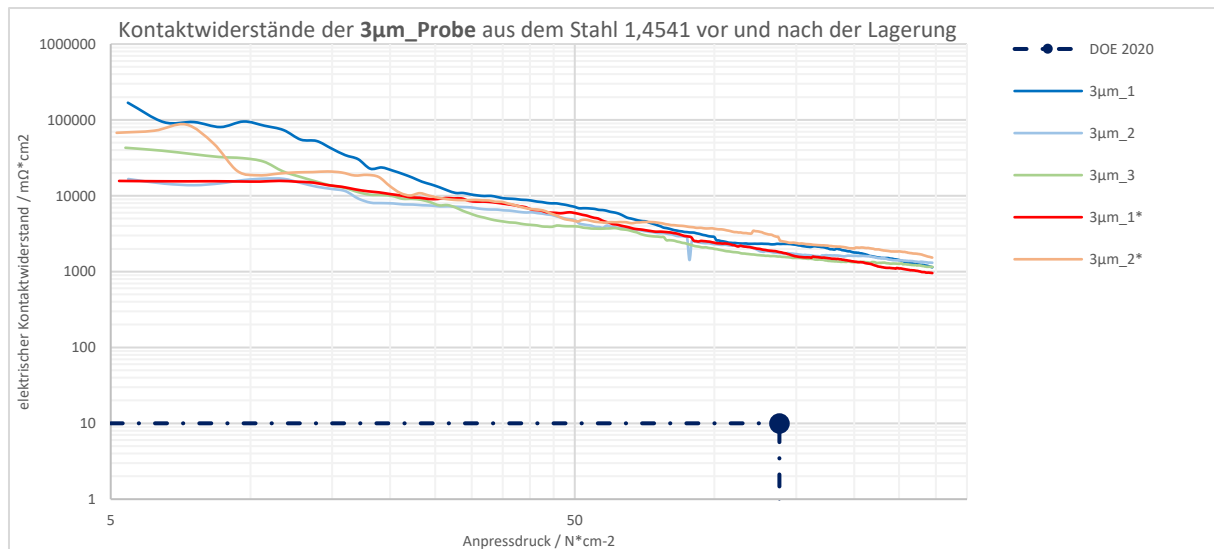


Abbildung 58 Kontaktwiderstände der 3µm_Probe aus dem Stahl 1,4541 vor und nach der Lagerung

Tabelle C Messwerte der Kontaktwiderstände der Proben aus dem Stahl 1,4541 bei Anpressdruck mit 138N/cm²

Probennamen	R _k _138 N/cm2 (mΩ·cm2)	Probennamen	R _k _138 N/cm2 (mΩ·cm2)
vor der Lagerung		nach der Lagerung	
gestrahlt_1	192,92	gestrahlt_1	267,65
gestrahlt_2	185,48	gestrahlt_2	289,10
gestrahlt_3	173,54	-	-
120P_1	232,84	120P_1	288,19
120P_2	227,31	120P_2	309,48
120P_3	222,40	-	-
320P_1	106,58	320P_1	155,70
320P_2	92,56	320P_2	163,74
320P_3	122,27	-	-
600P_1	136,19	600P_1	158,97
600P_2	106,24	600P_2	166,50
600P_3	117,68	-	-
1200P_1	96,76	1200P_1	238,84
1200P_2	134,30	1200P_2	186,24
1200P_3	133,20	-	-
2500P_1	132,73	2500P_1	264,03
2500P_2	126,10	2500P_2	234,16
2500P_3	136,29	-	-
3µm_1	2315,57	3µm_1	1813,54
3µm_2	1761,04	3µm_2	2719,68
3µm_3	1580,95	-	-