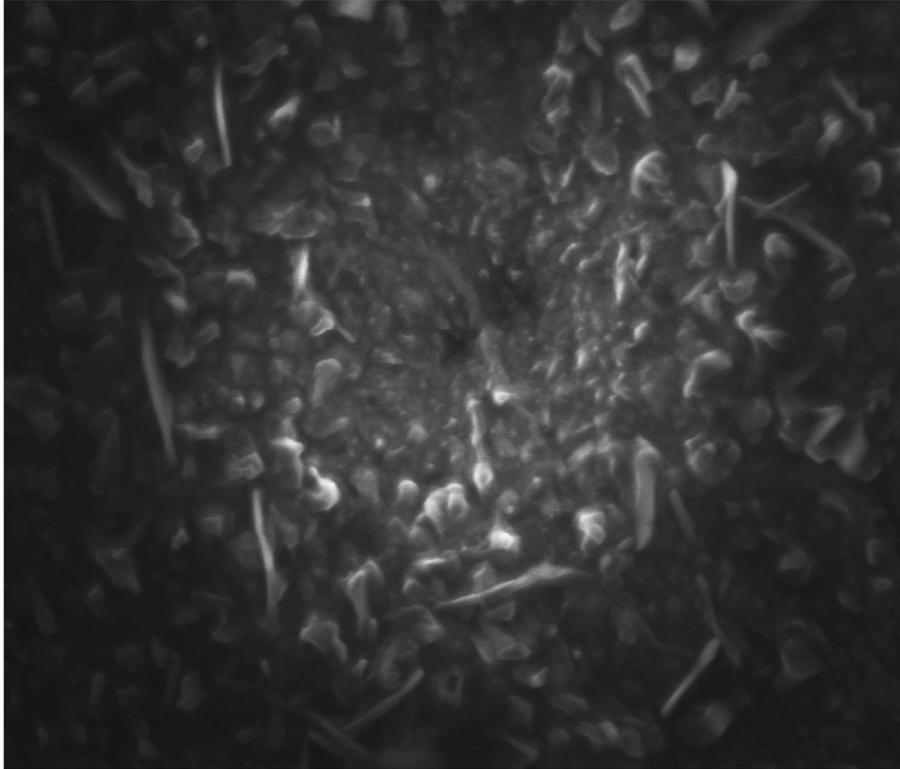


# CHALMERS



## Högtemperaturkorrosion av FeCrAl-legeringar vid 900°C och låg syreaktivitet

*Examensarbete*

BONNIE HANSSON  
CECILIA FAGER

Avdelning för högtemperaturkorrosion  
Chalmers Tekniska Högskola  
Göteborg, Sverige 2012

## Inledning

Detta examensarbete fokuserar på högttemperaturskorrosion av FeCrAl-legeringen Kanthal APMT. Oxidationen studerades vid två olika gassammansättningar, 5 % H<sub>2</sub> + 95 % Ar och 5 % H<sub>2</sub> + 95 % N<sub>2</sub> och temperaturen 900°C. Dessa sammansättningar valdes eftersom det var intressant att se hur låg syreaktivitet skulle påverka bildningen av en aluminiumoxid och om nitrering skulle ske då kvävgas var närvarande. FeCrAl-legeringen exponerades i tidsintervallerna 1 timme, 24 timmar och 72 timmar, sedan analyserades de med hjälp av XRD, SEM, AES samt SIMS.

Då exponeringar utfördes i gassammansättningen H<sub>2</sub>-Ar upptäcktes det redan efter 1 timme en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> med kornaktig struktur. Efter längre exponeringstider upptäcktes även en bladliknande oxid på ytan av proverna, vilket tydde på att en metastabil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildats. Massökningen skedde paraboliskt, det vill säga att oxidens tillväxthastighet var snabb i början men sedan planade ut med tiden.

H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> exponeringsserien bildades också både en kornaktig och bladliknande Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analyser som utförts indikerade ingen betydande nitrering.

Exponeringsmetoden som användes från projektets början medförde gråa stråk på vissa sidor av proven. Under projektets gång togs beslutet att modifiera metoden eftersom proverna inte exponerats likvärdigt. Då den modifierade metoden applicerades, eliminerades stråken och proverna blev mer likvärdiga varandra.

# Innehållsförteckning

Inledning.....	i
1. Bakgrund.....	1
1.1 Tidigare forskning.....	1
2. Teori.....	2
2.1 Oxidation .....	2
2.1.1 Initial oxidation.....	2
2.1.2 Fortsatt oxidtillväxt.....	3
2.1.3 Oxidationskinetik.....	5
2.1.4 Skyddande oxid .....	6
2.2 Oxidation av rena ämnen .....	7
2.2.1 Oxidation av järn, krom och aluminium .....	7
2.2.2 Ellinghamdiagram.....	7
2.2.3 Olika former av aluminiumoxid.....	8
2.3 Oxidation av legeringar .....	9
2.3.1 Oxidation av FeCrAl-legeringar.....	10
2.4 Horisontell rörugn .....	11
2.5.1 EDX .....	12
2.6 XRD .....	13
2.7 SIMS.....	15
2.8 Augerelektron-spektroskopi.....	15
2.8.1 Auger processen.....	15
2.8.2 AES.....	16
3.1.1 Polering av prover .....	17
3.1.2 Tvättning av prover .....	17
3.1.3 Torkning av prover .....	17
3.2 Exponering.....	18
3.2.1 Utveckling av exponeringsmetod.....	18
3.2.2 Utförande .....	19
4. Resultat.....	20
4.1 APMT före exponering .....	20
4.2 APMT exponering vid 5 % H <sub>2</sub> + 95 % Ar och 900°C.....	21
4.2.1 Synbara effekter efter exponering .....	21
4.2.2 Massökning.....	21

4.2.3 XRD analys .....	23
4.2.4 SEM analys.....	23
4.2.5 SIMS analys.....	25
4.3 Exponering vid 5 % H <sub>2</sub> + 95 % N <sub>2</sub> och 900°C .....	26
4.3.1 Synbara effekter av exponering .....	26
4.3.2 Massökningsanalys.....	27
4.3.3 XRD analys .....	28
5. Diskussion.....	30
6. Referenser .....	32

# 1. Bakgrund

I den petrokemiska industrin används ugnar för krackning av kolväteföreningar. Gasen som ska krackas skickas in i rör som värms upp av ugnen. Bindningarna bryts och kortare kolväten bildas. Rören som används i krackningsugnar är vanligtvis gjorda av rostfritt stål med högt nickel och krom innehåll [1]. Krom oxideras och en skyddande oxid bildas på rörets insida. Trots att en skyddande oxid bildas, är krom inte optimal för användning vid höga temperaturer. Aluminiumoxidbildande legeringar kan, från en oxidationssynpunkt, användas vid högre temperaturer än kromoxidbildande legeringar. Dessa och andra egenskaper, som diskuteras senare, gör att det är intressant att testa om FeCrAl-legeringar passar bättre som material i etenugnarnas rör än de som används nu.

Det är välkänt att FeCrAl-legeringar som bildar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  är användbara vid höga temperaturer men en del av processen vid etenkrackning sker vid låg syreaktivitet. För att få en förståelse för hur låg syreaktivitet påverkar bildandet av oxid på FeCrAl-legering, Kanthal APMT, vid olika gassammansättningar vid  $900^\circ\text{C}$  ska teorin bakom oxidation av metaller förklaras. Eftersom proverna ska analyseras med hjälp av XRD, SIMS, AES och SEM ska tekniken för dessa metoder också förklaras. Resultatet från analyserna presenteras och tolkas nedan.

## 1.1 Tidigare forskning

Litteratursökningen som genomfördes för detta projekt erhöll två artiklar som var relevanta. En artikel innehöll ett experiment där Kanthal APMT exponerades vid olika temperaturer i både torrt och fuktigt syre [8]. Resultatet som erhöles var att vid  $900^\circ\text{C}$  bildades kornaktiga kristaller, (vilket tyder på bildning av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) i både fuktigt och torrt syre. Detta skiljer sig från tidigare forskning som har rapporterat att vid  $900^\circ\text{C}$  bildades metastabila former av aluminiumoxid efter 168 timmars exponering.

Ett liknande experiment som har utförts är då en FeCrAl-legering exponerades i torrt syre vid  $900^\circ\text{C}$  under 1 timme och 24 timmar [15]. Efter 1 timme bestod oxiden av två lager som skiljdes åt av ett kromoxid-anrikt band. Det yttre lagret av oxiden bestod av den metastabila  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i bladlik morfologi och det innersta lagret bestod av den termodynamiskt stabila  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i kornaktig morfologi. Efter 24 timmar bestod oxiden fortfarande av två lager som skiljdes åt av ett kromoxid-anrikt band. Det inre oxidlagret bestod av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  medan det yttre lagret omvandlats från  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  till  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Den omvandlade  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  hade fortfarande sin bladliknande morfologi trots att den nu bestod av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Detta medför att det inte går att fastställa att  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  omvandlats till  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  med enbart skannande elektron mikroskopbilder (SEM) utan ytterligare analyser.

## 2. Teori

### 2.1 Oxidation

#### 2.1.1 Initial oxidation

Initial oxidation kan delas upp i tre huvudsteg då ren metallyta utsätts för syre:

- Syret adsorberas till den rena metallytan
- Oxid korn kärnbildas på metallytan
- Ju mer syre som adsorberas till metallytan ju mer växer oxiden i sidled och bildar en tunn kontinuerlig film.

Hur snabbt dessa tre steg sker beror på syretrycket och temperaturen [2a]. Till exempel då metallen utsätts för väldigt lågt syretryck och låg temperatur så kommer bildning av oxid ske mycket långsamt på grund av att det inte finns så mycket syre närvarande och för att det inte tillförs så mycket termisk energi.

De atomer som finns vid metallytan är mer reaktiva jämfört med de atomer som befinner sig i bulkfasen på grund av att de inte har lika många atomer runt sig. Ytatomerna är alltså bundna till bulkfasen inåt men har fria bindningar utåt.

Det första huvudsteget som sker då en plan och ren metallyta utsätts för syre är att syret adsorberas till metallytan, se bild 2.1.1a [2b].

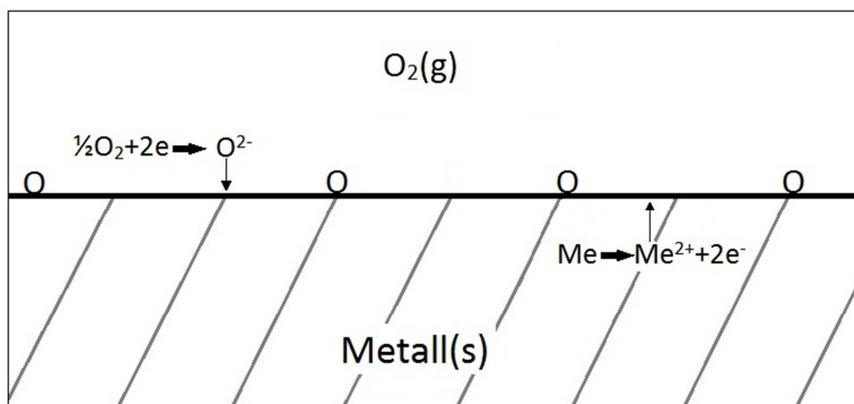


Bild 2.1.1a visar då syre adsorberas till metallytan vilket innebär en oxidation av metallen och en reduktion av syre.

Adsorption brukar delas upp i fysikalisk adsorption (fysisorption) som inte kräver någon aktiveringsenergi för att ske och kemisk adsorption (kemisorption) som däremot kräver aktiveringsenergi för att ske [2c]. Den adsorption som sker först är fysisorption. Så fort syret kommer i kontakt med metallytans atomer kommer de kovalenta bindningarna i syremolekylen att brytas och syret binds nu in till ytatomerna med hjälp av svaga Van der Waals bindningar. Efter att syret bundits in till ytatomerna så sker kemisorptionen, vilket innebär att syret binder in med kovalenta bindningar till

metallens ytatomer.

Kemisorptionen sker på specifika platser på metallens yta och det är vid eventuella kanter eller defekter. Ytatomer vid en eventuell defekt är särskilt reaktiva vilket resulterar i att kemisorptionen sker här.

Efter kemisorptionen kärnbildas oxid som tillväxer, se bild 2.1.1b [2b]. Oxidkärnorna kommer att växa i sidled jämsn med metallytan då mer syre adsorberas till ytan, se bild 2.1.1c. Till slut kommer oxidkärnorna att ha vuxit ihop med varandra och en oxidfilm har bildats på metallytan, se Bild 2.1.1d [2b].

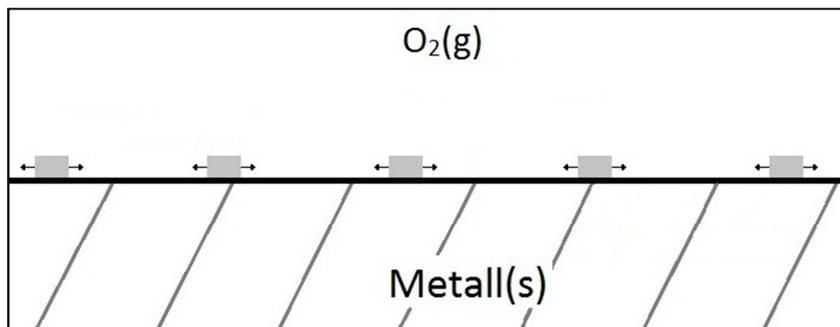


Bild 2.1.1b visar oxidkärnor som bildats då syre bundits in till metallytan

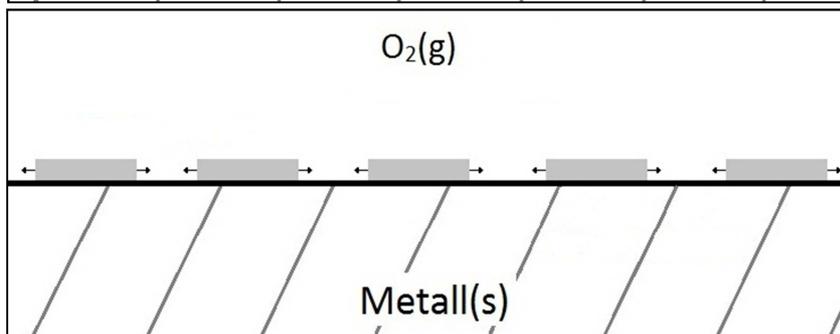


Bild 2.1.1c visar då mer syre bundits in och oxidkärnor vuxit längs med metallytan.

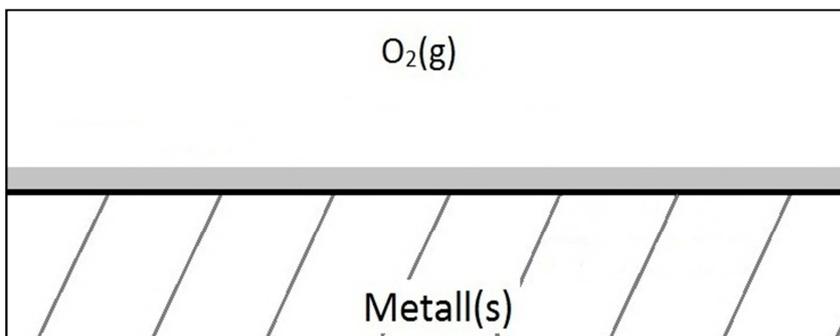
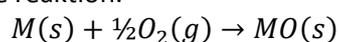


Bild 2.1.1d visar då en heltäckande oxidfilm har bildats på metallytan.

### 2.1.2 Fortsatt oxidtillväxt

Bildandet av oxid sker enligt följande reaktion:



Då en heltäckande oxidfilm,  $MO(s)$ , bildats på metallytan medför det att de två reaktanterna separeras från varandra, se bild 2.1.2a [9a].

<b>M(s)</b>	<b>MO(s)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>
Metall	Oxid	Gas

Bild 2.1.2a visar att oxiden, MO(s), separerar metallen och gasen från varandra.

För att fortsatt oxidtillväxt ska kunna ske då reaktanterna är separerade ifrån varandra så krävs det att joner och elektroner kan transporteras genom oxiden [9a]. Oxidtillväxten kan ske antingen vid gränsytan mellan metallytan och oxiden då syrejoner diffunderar genom oxiden ner till metallytan, se bild 2.1.2.b, eller vid gränsytan mellan oxiden och gasen, se bild 2.1.2c, om metalljoner och elektronerna har diffunderat ut genom oxiden till gasen [9b].

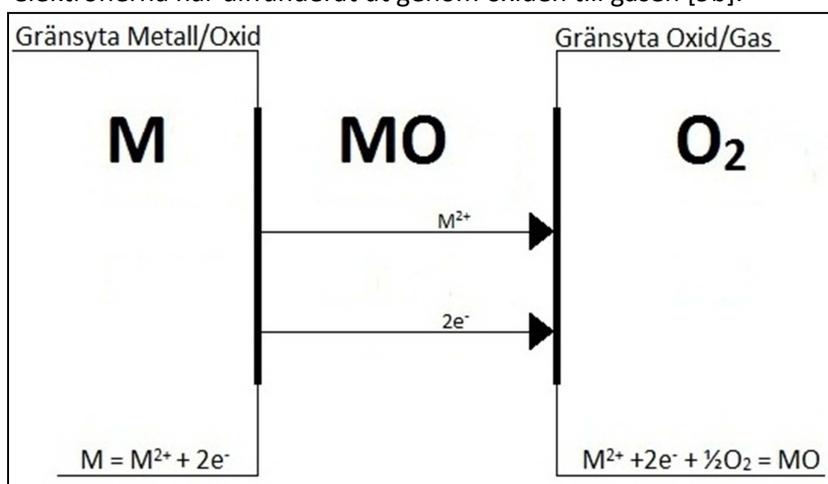


Bild 2.1.2b visar oxidationsreaktionen vid gränsytan mellan metallen och oxiden då syrejoner diffunderat genom oxiden.

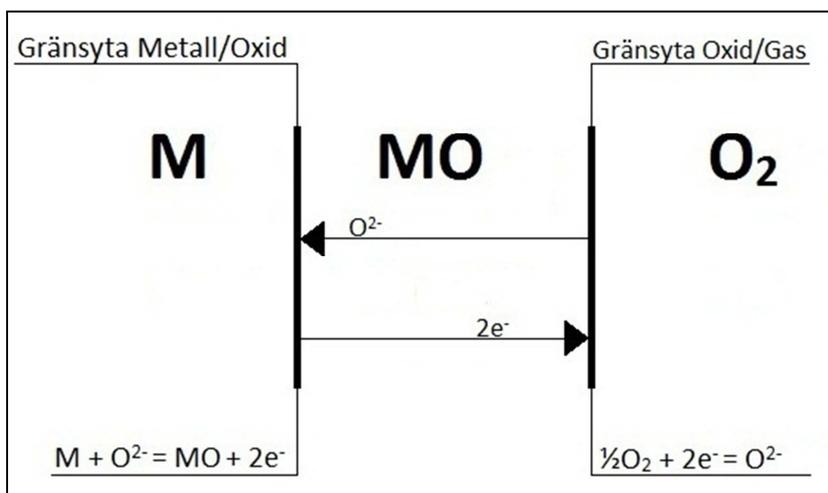


Bild 2.1.2c visar oxidationsreaktionen vid gränsytan mellan gasen och oxiden då metalljoner och elektroner diffunderat genom oxiden

Det kan även förekomma att oxidprodukten, MO(s), bildas inuti oxiden. Detta sker då metalljoner, elektroner och syrejoner reagerar inne i oxiden. Oxidens tillväxthastighet beskrivs i följande kapitel, oxidationskinetik.

### 2.1.3 Oxidationskinetik

Oxidens tillväxthastighet beror på olika faktorer som temperatur, syretryck, exponeringstid, samt förbehandling av metallen [2d]. Efterhand som oxiden växer sig tjockare blir diffusionsvägen för reaktanterna längre och längre vilket medför att oxidens tillväxthastighet avtar.

Oxidtillväxthastigheten kan beskrivas med olika uttryck, de vanligaste är logaritmisk-, parabolisk- och linjärhastighetsuttryck. Det logaritmiska hastighetsuttrycket gäller för ett stort antal metaller vid låga temperaturer. Oxidtillväxt vid hög temperatur följer antingen den paraboliska- eller den linjära hastighetsekvationen.

Paraboliska tillväxthastighetsekvationen förklaras av Wagners teori [9c]. Wagners teori gäller då följande villkor uppfylls. Oxidskalet ska vara tätt och ha perfekt kontakt med metallytan. Vandringen av joner och elektroner genom oxidskalet ska vara hastighetsbestämmande. Termodynamisk jämvikt ska ha infunnit sig vid de båda gränssytorna, alltså där metallytan och oxiden möts och där oxiden och gasen möts samt allmänt i hela oxiden. Oxidens avvikelser från stökiometri ska vara små. Syrets löslighet i metallen ska antas vara försumbar.

Ekvationen för parabolisk oxidtillväxthastighet är:

$$x^2 = k_p t + C$$

där  $x$  är oxidens tjocklek,  $k_p$  är den paraboliska hastighetskonstanten,  $t$  är exponeringstiden och  $C$  är en integreringskonstant [2f]. Bild 2.1.3a kombinerat med bild 2.1.3b visar en parabolisk oxidtillväxt vilket innebär att tillväxthastigheten minskar ju längre tid som metallen exponeras och efterhand som oxiden blir tjockare.

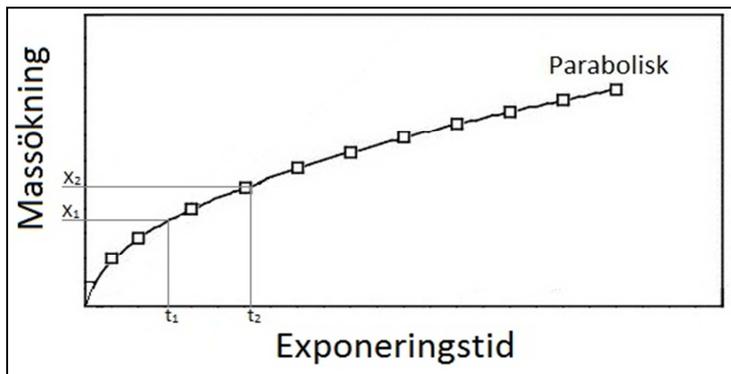


Bild 2.1.3a visar en oxidens paraboliska tillväxtkurva.

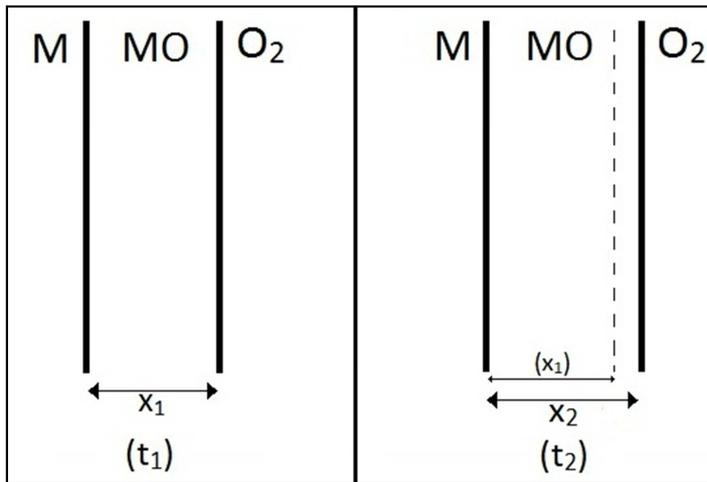


Bild 2.1.3b visar att tjockleken vid tiden  $t_1$  är  $x_1$  och vid  $t_2$  är tjockleken  $x_2$ .

Linjär oxidation skiljer sig från den paraboliska tillväxthastigheten genom att oxidationshastigheten inte minskar med tiden utan är konstant under hela exponeringstiden [2g]. En ytreaktion eller en ytgränsreaktion är exempel på hastighetsbestämmande steg vid linjär oxidtillväxt. Ekvationen för linjär oxidtillväxthastighet är:

$$x = k_1 t + C$$

där  $x$  är oxidens tjocklek,  $k_1$  är den linjära hastighetskonstanten,  $t$  är exponeringstiden och  $C$  är integreringskonstanten. Bild 2.1.3c visar skillnaden mellan parabolisk- och linjär oxidtillväxt.

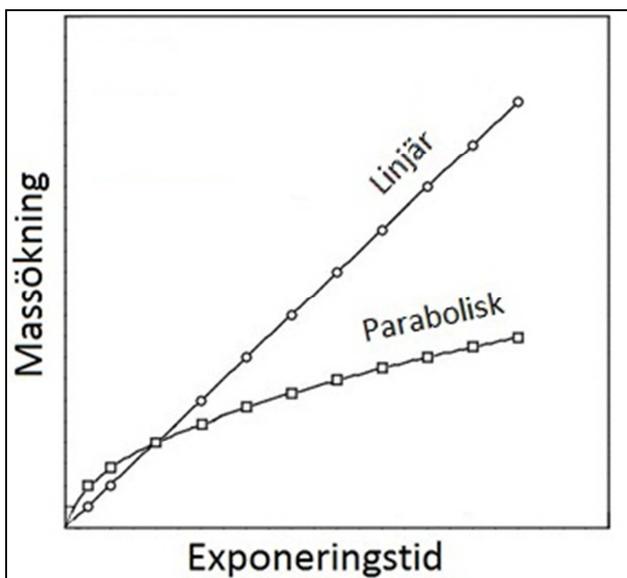


Bild 2.1.3c visar parabolisk och linjär oxidation.

#### 2.1.4 Skyddande oxid

En idealt skyddande oxid är en fast enfasig oxid som inte är porös och som är bra bunden till metallytan samt klarar av uppvärmning och nedkylning [16]. En skyddande oxid ska växa långsamt eftersom den ska skydda under en längre tid och kunna reparera sig vid eventuella skador. Om det bildade oxidlagret bromsar upp fortsatt reaktion mellan syret och metallen att ske så är oxiden

skyddande. För att underlätta tillväxt av skyddande oxid på en FeCrAl-legering så ska metallytan vara så plan och repfri som möjligt.

## 2.2 Oxidation av rena ämnen

### 2.2.1 Oxidation av järn, krom och aluminium

När järn oxideras vid temperaturer högre än 570°C bildas tre olika oxider på metallens yta [3b]. De tre oxiderna är FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> och Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Då temperaturen är under 570°C består oxiden av Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> och Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

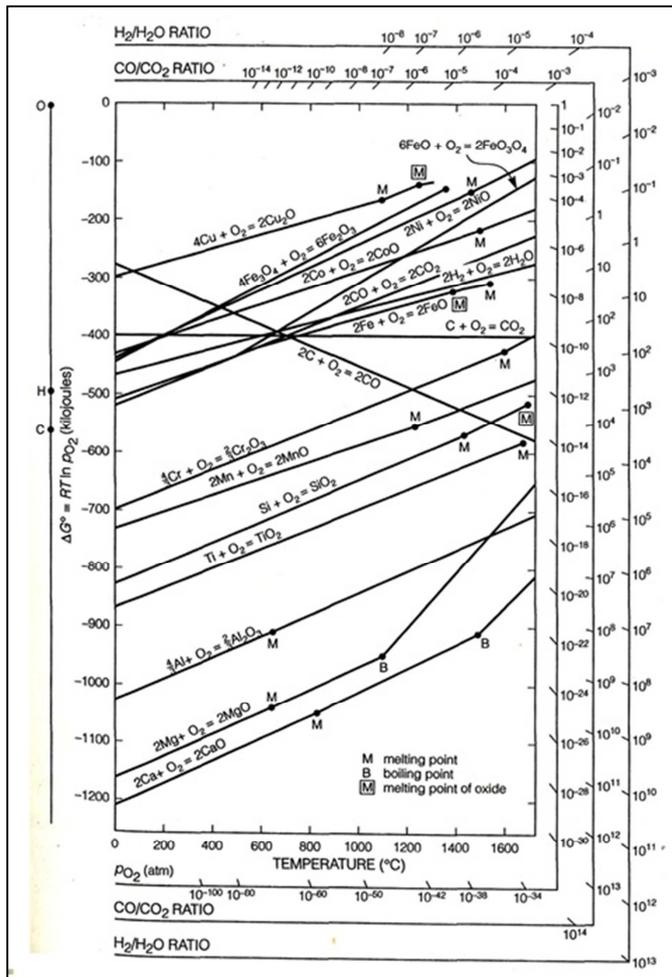
Vid oxidering av krom bildas Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2h]. Vid temperaturer högre än ungefär 850-900°C kan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagera vidare med syre och bilda CrO<sub>3</sub> [4a]. Krom är därför begränsad i sitt användningsområde till temperaturer lägre än ungefär 900°C.

Aluminiumoxid bildas snabbt när syre finns närvarande. Hastigheten för bildningen är oberoende av syrets partialtryck [5a]. Detta betyder att oxiden kommer att återuppbyggas omedelbart efter att den eventuellt förstörts eller slitits sönder även när det inte finns mycket syre närvarande.

Det första skiktet av aluminiumoxiden kallas barriärskiktet bildas vid alla temperaturer så fort metallen kommer i kontakt med oxiderande ämnen. Det andra lagret växer ovanpå det första genom att reagera med omgivande ämnen. Fortsatt oxidation är parabolisk och sker genom syretransport vid korngränserna.

### 2.2.2 Ellinghamdiagram

Ett Ellinghamdiagram visar om en oxid är stabil vid en viss syreaktivitet och temperatur. I figur 2.2.2a visas ett exempel på ett Ellinghamdiagram. Informationen som kan erhållas från diagrammet är till exempel gränsvån för syreaktiviteten då oxidbildning sker vid en viss temperatur. Diagrammet visar att linjen för bildning av aluminiumoxid ligger längre ner än linjerna för krom- och järnoxiderna vilket innebär att aluminium kan bildas vid lägre syrepartialtryck.



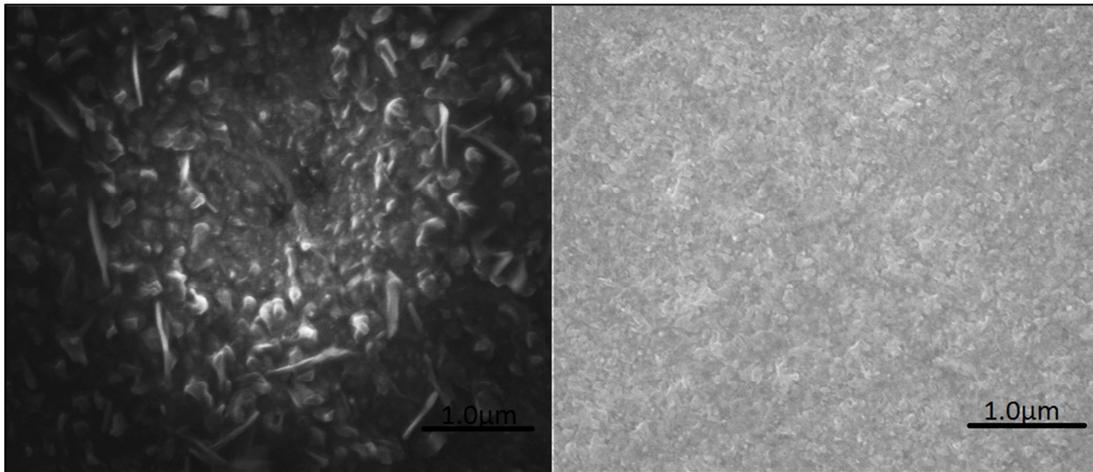
Figur 2.2.2a visar ett Ellinghamdiagram.

### 2.2.3 Olika former av aluminiumoxid

Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  har många olika former eller polymorfer. Några vanliga polymorfer är  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , och  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  är den som är termodynamiskt mest stabil och den har färre defekter än de andra oxiderna vilket är en av anledningarna till att den är mer skyddande [6a]. Alla de andra aluminiumoxiderna är metastabila det vill säga inte termodynamiskt stabila, vilket medför att de tenderar att omvandla till  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vid höga temperaturer. Vid lägre temperaturer kan dessa metastabila oxider vara slutprodukter av oxidationen. Vid högre temperaturer bildas de ofta initialt.

Oxidens morfologi kan observeras med hjälp av SEM.  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  har ofta bladliknande morfologi medan  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ofta bildar likaxlade korn, detta illustreras av bild 2.2.3 där SEM bilderna är 30000 gånger förstörade[15].  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  omvandlas vid höga temperaturer till  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  men aluminiumoxiden kan även behålla sitt bladliknande utseende. För att kunna fastställa om  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  omvandlats till  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  så krävs alltså analys med XRD.

Bild 2.2.3. visar  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bladliknande utseende till höger och  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  likaxlade korn till vänster.



### 2.3 Oxidation av legeringar

Oxidationen av en metall kan modifieras med hjälp av legeringstillsats[3c]. Effekten av tillsatsen påverkas av följande faktorer:

- 1 Hur ädel tillsatsen är jämfört med den ursprungliga metallen
- 2 Tillsatsens löslighet i den ursprungliga metallen
- 3 Oxidens egenskaper med avseende på jonledning och elektronledning
- 4 Oxidens vidhäftning på ytan

Oxidbildningen kan ske på tre olika vis när legeringen AB oxideras:

Fall 1: När ämne A och B båda är ädla, sker ingen oxidation.

Fall 2: När ämne A är ädel och ämne B är oädel kommer enbart ämne B att oxideras vilket kan resultera i:

- 1 Selektiv extern oxidation av B vilket medför att oxiden BO bildas på ytan.
- 2 Enbart inre oxidation av B vilket medför att oxidfällningar av BO bildas inne i legeringen.
- 3 Oxiden BO bildas på ytan samtidigt som oxidfällningar BO bildas inne i legeringen.

Fall 3: Både ämne A och B är reaktiva, vilket medför två möjligheter för oxidbildning:

- 1 Oxiderna AO och BO är fullständigt olösliga i varandra. I det enklaste fallet skulle det bli en blandning av AO och BO. Andelen av AO och BO skulle vara proportionell mot deras atomkoncentration i legeringen.
- 2 Oxiderna AO och BO är fullständigt lösliga, några olika oxidskikt är möjliga:
  - a) För A-rika legeringar skulle ett externt skikt av AO med interna oxider av typerna (A, B)O bildas.
  - b) För legeringar med ungefär lika mängder A och B skulle skiktet bli ett lager av en

blandad oxid bestående av (A, B)O.

c) För B-rika legeringar skulle ett BO oxidskikt bildas.

### 2.3.1 Oxidation av FeCrAl-legeringar

Tillsatser av aluminium till legeringar görs för att få ett aluminiumoxidbildande material.

Aluminiumoxid förångas inte och är mer termodynamiskt stabil än kromoxid [2i]. Detta hör till fall 3 i avsnittet om oxidation av legeringar. Krom reducerar syre-lösligheten i legeringen vilket gör det lättare att skapa ett kontinuerligt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt på ytan [2j]. Om krom inte funnits närvarande i legeringen så skulle en större koncentration av aluminium behövs för att kunna uppnå samma oxid. För mycket aluminium medför att legeringen blir svår att bearbeta och för lite aluminium medför risken att bildningen av ett nytt oxidskikt inte kan ske om oxiden skadas. För att oxiden ska bildas snabbt och kunna återbildas är det därför viktigt att ha rätt mängd krom och aluminium i legeringen.

#### 2.3.1.1 Sammansättning av Kanthal APMT

Materialet som undersöks i det här projektet är en FeCrAl-legering, Kanthal APMT [17]. APMT är en förkortning för Advanced Powder Metallurgy Technology. Legeringen består av 22 % krom, 5 % aluminium,  $\leq 0.7$  % kisel,  $\leq 0.4$  % mangan, 3.0 % molybden, och låga mängder av de reaktiva elementen yttrium, hafnium och zirkonium. Resten av legeringen består av järn.

Tillverkningen av APMT sker genom att ett metallpulver tillverkas som sedan trycks ihop till en önskad form.

#### 2.3.1.2 Krombandet vid hög syreaktivitet

Då en FeCrAl legering är i rumstempererad miljö bildas en tunn oxid som enbart är några nanometer tjock. Denna tunna oxid består av järn, krom och aluminium, dock främst av järn och krom [16].

Närmast metallytan kommer oxiden vara kromrik, närmast gasfasen järnrik, se bild 2.3.1.1a.

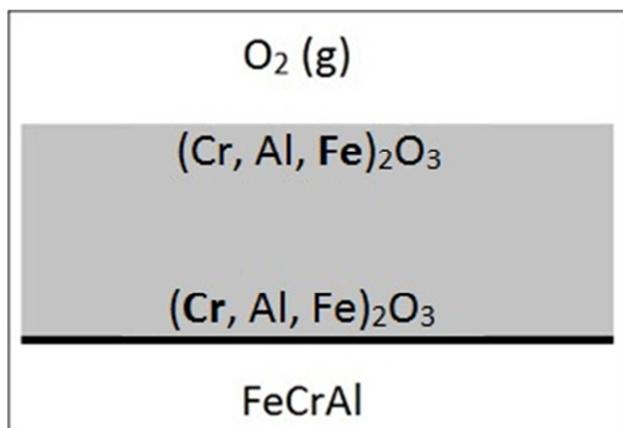
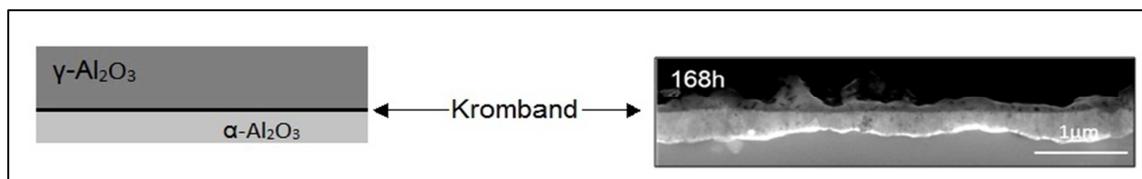


Bild 2.3.1.1a visar den initiala oxiden (Cr, Al, Fe) $_2$ O $_3$ . Närmast gasfasen är oxiden järnrik och närmast metallytan kromrik.

När sedan legeringen exponeras vid temperaturen 900°C bildas ett  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skikt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -skiktet består av två lager skiljt av ett kromoxid-anrikt band, ett yttre metastabilt  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  skikt samt ett inre

termodynamiskt stabilt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  skikt. Det metastabila skiktet innehåller små mängder järn. En teori angående det järnberikade området är att järnet diffunderat ut ifrån den initiala oxiden. Anledningen till att enbart järn diffunderar ut och inte krom, antas vara för att järn föreligger som  $2^+$  och krom som  $3^+$ . Kromjonerna är starkare bundna och stannar kvar på sin plats vilket medför att ett kromband skiljer  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  från  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Där krombandet befinner sig motsvaras av materialets ursprungliga yta. Bild 2.3.1.1b visar att ett kromband skiljer det yttre metastabila  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  lagret och det inre termodynamiskt stabila  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lagret åt. Det visas även en tvärsnittsbild av ett prov som exponerats i 168 timmar vid  $900^\circ\text{C}$ .

Bild 3.2.1.1b visar en principskiss av ett kromband som skiljer det yttre  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  lagret och det inre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lagret åt. Bilden visar även ett tvärsnitt av en oxid på ett prov som exponerats i 168h.



### 2.3.1.3 Reaktiva elements påverkan på FeCrAl-legeringar

Aluminiumoxid är skyddande så länge den är heltäckande. Det finns risk för att oxiden spricker för att den exempelvis växer till för snabbt eller utsätts för påfrestningar [6b]. Eventuella sprickor i oxidskiktet kan orsaka att oxidens kontakt med metallytan försämras och i värsta fall så kan oxidskiktet avlägsnas från ytan. Tillsatsen av reaktiva element (RE) så som yttrium och hafnium, har bevisats stärka vidhäftningen av aluminiumoxiden på metallytan [6c].

## 2.4 Horisontell rörugn

I projektet används en horisontell rörugn. I ugnen används ett rör gjord av ren aluminiumoxid med diametern 48 mm och längden 1 m. Temperaturen mitt i ugnen mättes upp till  $900^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Två olika gassammansättningar användes under exponeringarna. Den första gasblandningen bestod av 5 %  $\text{H}_2$ -95 % Ar med gasflödet 1000 ml/minut. Den andra gasblandningen bestod av 5 %  $\text{H}_2$ -95 %  $\text{N}_2$ , även detta gasflöde var 1000 ml/minut. Bild 2.4 visar en schematisk bild över hur rörugnen och dess utrustning är monterad.

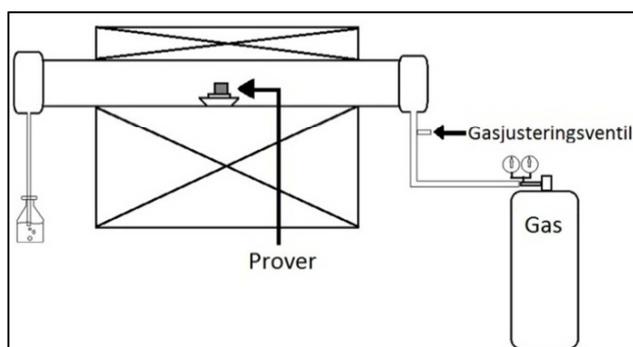


Bild 2.4 Schematisk bild på en rörugn.

## 2.5 SEM

Vid analys av exponerade prover användes ett svepelektron mikroskop (SEM) för att få information om provets yta, se bild 2.5. Skillnaden mellan ett optiskt mikroskop och ett svepelektron mikroskop är att de optiska mikroskopen använder en ljusstråle för att titta på ett objekt medan SEM använder en elektronstråle, vilket ger en mycket högre upplösning [14].

Elektronstrålen produceras av en källa som laddas med hög spänning. Strålen skickas ner under vakuumförhållanden och fokuseras med elektromagnetiska linser. Elektronerna som når provytan och kan detekteras kallas bakåtspridda elektroner (BSE). Dessa kan ge information om de ämnen som ligger ytligt i provet genom att visa om ämnet har högt eller lågt atomnummer. I avsnitten SEM analys kommer BSE betecknas med detektorn SSD. Elektronerna som detekteras från själva provet kallas sekundära elektroner (SE) och dessa ger topografisk information. I avsnitten SEM analys kommer SE betecknas med detektorn ETD.

Det krav som finns för att kunna analysera ett prov med SEM är att det är ledande. Om provet inte är ledande kan en tunn ledande beläggning appliceras på det, till exempel kol eller guld, för att leda bort elektroner från elektronstrålen.

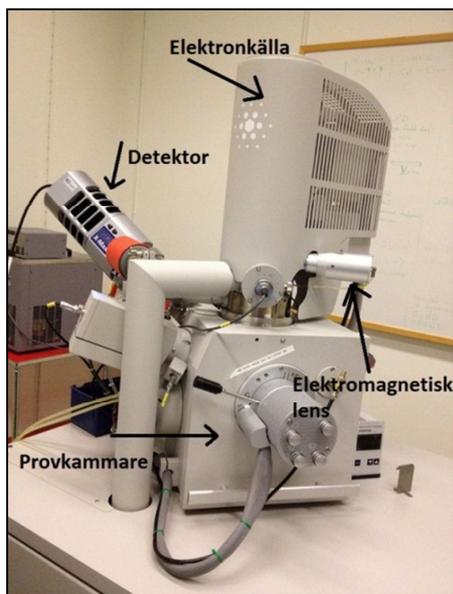


Bild 2.5 visar ett skannade elektronmikroskop av märket Quanta 200F.

### 2.5.1 EDX

Energidispersiv röntgenanalys, EDX, brukar finnas kopplad till SEM för att elementanalyser ska kunna utföras [3d]. När elektronstrålen når provet uppstår röntgensignaler. Dessa strålar emitteras från alla närvarande element på provets yta. Strålarna skickas till en detektor, vilken omvandlar strålarna till elektriska signaler. De elektriska signalerna skickas till en analysator som separerar de olika elementen beroende på deras karakteristiska energier. I ett spektrum samlas informationen om vilka element som provets yta består av.

## 2.6 XRD

En röntgendiffraktometer, XRD, används för att få information om vilka kristallina faser oxiden består av [11]. Detta görs genom att röntgenstrålar skickas genom oxiden som sedan detekteras av en detektor som samlar informationen i form av ett diffraktogram. Varje ämne har en specifik kristallstruktur och därmed ett specifikt diffraktionsmönster. Det som är intressant för detta projekt är att undersöka om oxiden innehåller  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och i så fall i vilken kristallin fas.

För att kunna bestämma vilka kristallstrukturer oxiden består av så görs en jämförelse mellan oxidens diffraktionsmönster och diffraktionsmönster som finns samlade i en databas vid namn Powder Diffraction File.

I detta projekt analyseras oxiderna som bildas med GI-XRD (Grazing-Incidence X-ray Diffraction) som visas i bild 2.6a av märket Siemens D5000 som visas i bild 2.6b

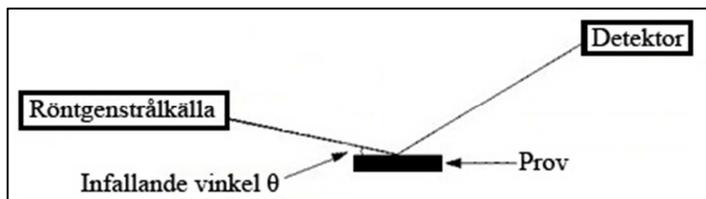


Bild 2.6a visar en schematisk bild över GI-XRD

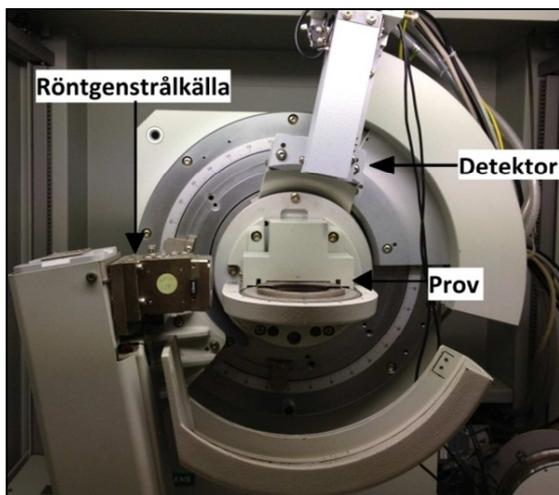


Bild 2.6b visar röntgendiffraktometern Siemens D5000 med systemet GI-XRD och dess delar

Detta system innebär att röntgenstrålkällan är fixerad vid en vinkel som är anpassad för den oxidtjocklek som ska analyseras [10]. Ju tunnare oxiden är desto mindre bör den infallande vinkeln av röntgenstrålen vara för att undvika att strålen når ner i bulkmetallen medan en tjockare oxid kräver en större infallande vinkel på röntgenstrålen för att ingen information ska utelämnas om oxiden. Detektorn flyttas stegvist i ett angivet vinkelintervall,  $2\theta$ , för att samla in informationen om oxidens diffraktionsmönster. Informationen visas som tidigare nämnts i ett diffraktogram som visar intensiteten mot  $2\theta$ . Intensiteten av röntgenstrålarna beror på antal elektroner i olika atomplan, vilken typ av kristallstruktur och på vilket djup i kristallen som röntgenstrålen mäter.

Provet som ska analyseras placeras på en hållare med hjälp av en klisterlapp och en pincett.

Stubben trycks sedan ner i en elastisk lera i en provhållare för att hålla provet stadigt under analysen. Provhållaren fästs med hjälp av en magnet inne i röntgendiffraktometern, sedan startas analysen. Då röntgenstrålen träffar det första atomplanet, atomplan A, i kristallen så reflekteras den direkt [11]. När röntgenstrålen träffar atomplan B kommer en fördröjning att ske av strålen innan den reflekteras på grund av att den måste passera sträckan abc längre än föregående röntgenstråle, se bild 2.6c.

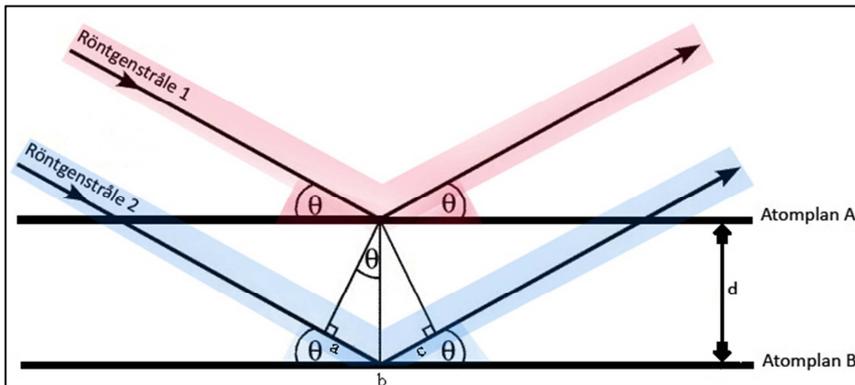


Bild 2.6c visar röntgenstrålarna A och B som reflekteras av respektive atomplan vid den infallande vinkeln  $\theta$ .

En successiv fördröjning kommer att ske av röntgenstrålarna som detekteras djupare ner i kristallen gentemot röntgenstrålen som reflekterats av atomplan A. Om röntgenstrålarna inte är i fas med varandra uppstår interferens [10].

Då distansen  $\overline{abc} = \lambda$  för atomplan B när röntgenstrålen reflekteras, kommer följande atomplan erhålla distanserna  $C=2\lambda$ ,  $D=3\lambda$ ,  $E=4\lambda$  osv. Oavsett på vilket djup som röntgenstrålarna detekteras så kommer dem vara i fas med varandra, vilket är detsamma som konstruktiv interferens eller även kallat för diffraktion. Distansen  $\overline{abc}$  tillsammans med de infallande vinklarna, se bild 2.6d, medför Braggs lag.

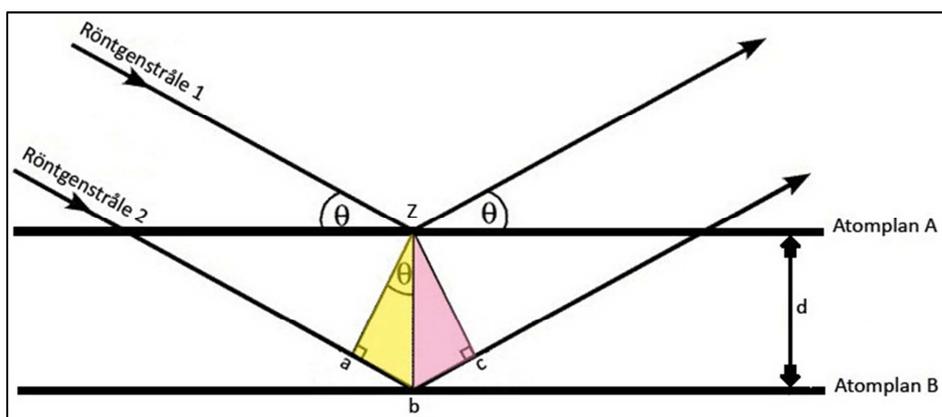


Bild 2.6d visar distansen  $\overline{abc}$  då röntgenstrålen reflekteras av atomplan B.

$$\overline{ab} = d \times \sin\theta$$

$$\overline{bc} = d \times \sin\theta$$

$$\overline{abc} = 2d \times \sin\theta$$

$$\text{Braggs lag: } \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$$

Då sträckan  $\overline{abc} = \lambda$  uppfylls Braggs lag, vilket medför att distansen  $\overline{abc}$  kan skrivas som Braggs lag:

$$\overline{abc} = \lambda = 2d \times \sin\theta$$

$\lambda$  är den variabeln som utmärker diffraktionen för varje enskilt ämne.

## 2.7 SIMS

En analysmetod som kan ge information om ett provs ytelement är sekundär jon masspektrometri (SIMS). SIMS-analys använder sig av en primär jonstråle som i detta projekt är isotopen  $^{69}\text{Ga}$ , vilken skjuts mot provet. Strålen fokuseras sedan på provets yta. Vid analys pulseras strålen snabbt och varje puls skapar en sputtringseffekt, se figur 2.7b. En djupprofil kan skapas genom att lager av ytan sputtras bort och mellanliggande analyser utförs [12]. De primära jonerna bildar ett hål i provets yta och atomerna som fanns där skjuts ut som stoft. Dessa partiklar kan vara positivt- eller negativt laddade joner, men mestadels är de neutrala fragment. De sekundära jonerna accelererar mot detektorn som är en masspektrometer (MS). Masspektrometern mäter massa-till-laddningskvoten och skriver ut en masspektrum. Ett masspektrum skapas genom att de olika fragmenten av en molekyl som detekteras registreras och sedan ger datorn förslag på olika ämnen som tidigare bildat liknande fragment med samma detektor. På detta sätt erhålls informationen om provets ytsammansättning.

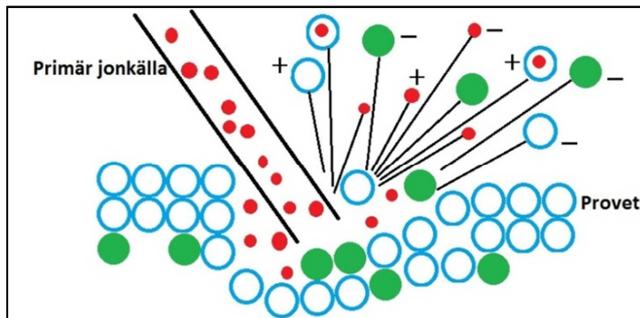


Bild 2.7b visar sputtringseffekten i SIMS.

Olika masspektrometrar är anpassade för olika sorters analyser, i detta projekt användes en time-of-flight (TOF) detektor. Dessa detektorer bestämmer massa-till-laddningsförhållandet genom tiden det tar för partiklar att nå detektorn. Små partiklar rör sig snabbare vilket medför att dem når detektorn innan stora partiklar gör det och på så vis mäts storleken samt laddningen på partiklarna. Fördelen med TOF detektorer är att ett fullständigt masspektrum erhålles.

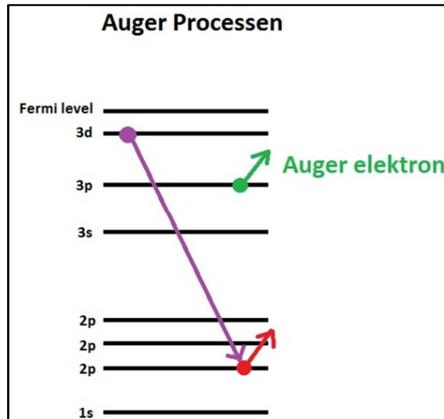
## 2.8 Augerelektron spektroskopi

### 2.8.1 Auger processen

För att kunna förstå Auger elektron spektroskopi (AES) krävs en förståelse om hur Auger processen fungerar, detta visar bild 2.8.1. Det börjar med att en elektron tas bort från en atoms inreskal, som är 2p nivån i figuren, vilket leder till en vakans [12]. Detta kan åstadkommas på olika vis men vanligast

är att bombardera med en elektronstråle. Vakansen fylls med en elektron från ett högre skal, nivå 3d i figuren, och energi frigörs. En tredje elektron avges och bär med sig energin i en process som inte ger upphov till strålning, vilket är fallet i EDX. Den tredje elektronen kallas den Auger elektronen.

Bild 2.8.1 En schematisk bild över Auger processen.



### 2.8.2 AES

AES är en analysmetod som ger information om provets ytkomposition i atomprocent. Detta görs genom att mäta energierna av Augerelektronerna som är karakteristiska för de elementen som elektronerna har avgetts ifrån [12]. Auger elektroner avges enligt Augerprocessen som beskrivits i avsnittet ovan. Moderna AES använder cylindriska spegelanalysatorer, som visas av de blå strecken i bild 2.8.2. Analysatorernas funktion är att dem ska styra enbart vissa av elektronerna till detektorn [13]. Elektroner som rör sig för snabbt kolliderar med den yttre cylindern på analysatorn och de som rör sig för sakta kommer att attraheras till den inre cylindern. Detta gör att elektroner inom ett visst energiintervall kommer att nå detektorn, vilket ger en ökad upplösning. Analysatorerna måste befinna sig vid vakuumtillstånd samt vara isolerade från magnetiska fält, inklusive jordens, för att elektronerna inte ska kunna deflekteras. Elektronerna multipliceras när de når detektorn för att förstärka signalen som skickas till en dator. Som tidigare nämnt är signalerna specifika för olika element.

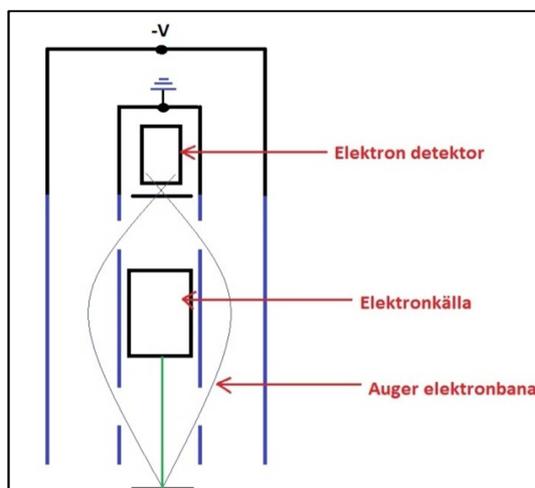


Bild 2.8.2 En schematisk bild över en Auger elektron spektrometer.

## 3. Metod

### 3.1 Provberedning

Före experimentet slipades, tvättades och torkades proverna. Syftet med dessa förberedelser var att oxidtillväxten inte skulle påverkas av eventuella repor eller beläggningar. En annan fördel med förberedelserna är att få en väldefinierad yta på proverna så att de kan jämföras med varandra.

#### 3.1.1 Polering av prover

Provets kanter slipades med hjälp av 320 grit slippapper och slipmaskinen Struers RotoPol-31 för att avlägsna mönstret som tillkommit under provets tillverkning. Dubbelhäftande tejp applicerades på en slipplatta som sedan åtta stycken prover fästes på. Slipplattan med proverna placerade i poleringsmaskinen Struers TegraPol-31. En poleringsprocedur enligt följande utfördes: Först slipades proverna med 320 grit slippapper i 45 sekunder sedan polerades proverna i tre omgångar med fyra minuters intervall. Först användes poleringspappret Largo tillsammans med diamantlösningen med partikelstorleken 9  $\mu\text{m}$  i diameter, sedan användes Dac med partikelstorleken 3  $\mu\text{m}$  och följande steg med Nap tillsammans med partikelstorleken 1  $\mu\text{m}$ . Proverna tvättades efter varje poleringssteg med diskmedel. Dubbelhäftande tejp applicerades återigen på slipplattan och proverna trycktes fast med den slipade sidan ner mot tejpens sedan utfördes slipningsproceduren på den oslipade sidan. Då provernas båda sidor slipats, avlägsnades proverna från slipplattan för sista gången och tvättningen påbörjades.

#### 3.1.2 Tvättning av prover

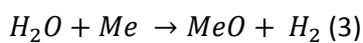
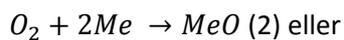
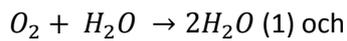
Proverna avlägsnades från slipplattan och tvättades först med etanol och sedan med destillerat vatten. En tvättningsprocess som innefattar följande steg utfördes: De små bägare fylldes med destillerat vatten som proverna placerades i, dessa lyftes sedan i en större bägare som även den fylldes med destillerat vatten. Den stora bägaren ställdes i ett ultraljudsbad som kördes i 10 minuter och 20°C. Samma tvättningsprocess utfördes två gånger till dock så byttes det destillerade vattnet i de små bägarna ut mot aceton och sedan etanol. Efter att tvättningen skett så torkades proverna.

#### 3.1.3 Torkning av prover

Efter att proverna tvättats i 30 minuter användes en pincett för att ta upp dem ur de små bägarna och sedan blåstes dem torra med hjälp av en värmefön. Då proverna var rena och torra placerades de i separata, numrerade glasburkar och var klara för exponering.

## 3.2 Exponering

Syftet med projektet var att se hur Kanthal APMT oxideras vid lågt syreaktivitet och 900°C. Två olika gassammansättningar användes, 5 % H<sub>2</sub>-95 % Ar samt 5 % H<sub>2</sub>-95 % N<sub>2</sub>. Anledningen till att vätgas användes var för att hålla syrekoncentrationen så låg som möjligt genom att låta spårmängder av syre reagera med vätgas och bilda vatten. De spårmängder (ppm) av O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O som fanns närvarande vid exponeringarna förväntas reagera enligt följande:



Första exponeringsserien utfördes med gassammansättningen 5 % H<sub>2</sub>-95 % Ar. Argon är en inert gas och används för att späda ut vätgasen till en säker nivå.

Den andra exponeringsserien utfördes med gassammansättningen 5 % H<sub>2</sub>-95 % N<sub>2</sub>. Kvävgas användes för att undersöka om nitrering skulle kunna ske istället för oxidering, alltså om aluminiumatomerna vid metallytan skulle komma att reagera med kväve istället för syre på grund av det låga syrepartialtrycket.

### 3.2.1 Utveckling av exponeringsmetod

Vid projektets början bestämdes att exponeringarna skulle ske två gånger med tre olika prover varje gång för att kunna jämföra proverna som exponerats likvärdigt. Tre prover placerades i kanalerna på en platta som bestod av ren aluminiumoxid. Plattan med proverna placerades sedan på en så kallad båt, även denna bestod utav ren aluminiumoxid. Båtens syfte var att hålla plattan stabil under inskjutning av proverna i det cylindriska röret. På bild 3.2.1a sitter proverna i kanalerna på plattan som är placerad i båten. Båten och plattan bestod av aluminiumoxid för att inte påverka exponeringarna. Innan alla exponeringar påbörjades rengjordes dessa två genom att värmas upp i en ugn vid temperaturen 1000°C i en timme.

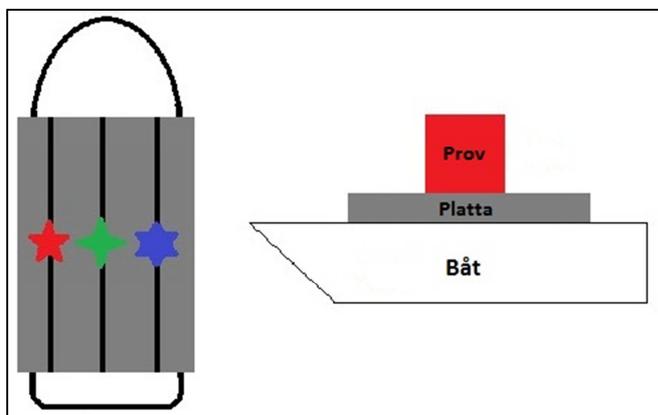


Bild 3.2.1a. Den vänstra bilden visar båten sedd uppifrån och den högra bilden visar båten sedd ifrån sidan. De färgade stjärnorna representerar tre prover.

Denna metod användes vid alla exponeringar med gassammansättningen 5 % H<sub>2</sub>-95 % Ar. Efter att H<sub>2</sub>-Ar serien exponerats erhöles gråa stråk alltid på specifika sidor av proven. Dessa specifika sidor hos proven var det röda och det blåa provets sida närmast det gröna provet samt på båda sidorna hos det gröna provet. Det röda och blåa provets sidor närmast den värmande ugnen erhöles en tunn oxid. Observationer angående de gråa stråkens uppkomst gjordes. Det föreslogs att de gråa stråken kunde bero på smuts på proven, dock motbevisades detta förslag. En mer trolig teori angående bildningen av stråken som baserades på två faktorer undersöktes. Den ena faktorn var att gasflödet var som högst mitt i ugnsröret vilket medförde en lägre temperatur i mitten av röret. Den andra faktorn var att sidoproven störde värmeöverföringen från ugnens värmande sidor in till provet i mitten vilket resulterade i att temperaturen var lägre i mitten av ugnsröret. Detta medförde att proverna inte exponerades likvärdigt. Några prover i exponeringsserien 5 % H<sub>2</sub>-95 % N<sub>2</sub> repeterades för att se om de gråa stråken återkom. Eftersom de gråa stråken var återkommande fattades ett beslut att modifiera metoden genom en annan placering av proverna.

Bild 3.2.1b visar den nya placeringen av proverna på plattan. Eftersom värmezonen i ugnen var liten så skulle tre prover i rad inte rymmas i den begränsade värmezonen, därför togs beslutet att enbart två prover skulle exponeras åt gången under resterande exponeringar.

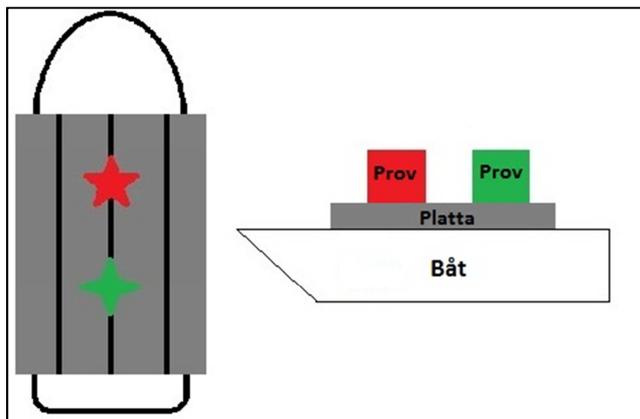


Bild 3.2.1b visar placeringen av proverna då den modifierade metoden applicerades. Det gröna provet var närmast gasflödet.

### 3.2.2 Utförande

Proverna exponerades i 1 timme, 24 timmar eller 72 timmar. Ett undantag för H<sub>2</sub>-Ar serien är att den har ett ytterligare tidsintervall som är 96 timmar, detta på grund av att initialt skulle en 168 timmars exponering utföras men gasflödet var för högt för att kunna genomföra detta. Varje tidsintervall exponerades två gånger för att eliminera felkällor och för att förbättra statistiken. Proverna sköts in 49 cm i ugnsröret med hjälp av en stålpinne för att placeras i värmezonen, alltså mitt i ugnen. Locket skruvades sedan på så att ugnen stängdes och förblev lufttät. Gasen skruvades på och proverna fick stå utan värme i ungefär en timme för att låg syrehalt skulle uppnås. Efter att en timme hade gått sattes ugnen på. Tiden togs från och med att ugnen uppnått den önskade temperaturen, som var 900°C. När exponeringstiden var slut stängdes ugnen av, dock fick gasen

fortsätta att flöda tills proverna svalnat av. När proverna hade avsvanat stängdes gasflödet av, sedan togs proverna ut och placerades i respektive glasburkar.

Innan och efter alla exponeringarna vägdes proverna. Vägningresultaten dokumenterades och masskillnaden beräknades.

## 4. Resultat

### 4.1 APMT före exponering

Som tidigare nämnts slipades proverna för att erhålla en så jämn yta som möjligt. Dock kvarstod det små repor på vissa prov efter poleringen. Ett oexponerat och förbehandlat prov visas i bild 4.1a.

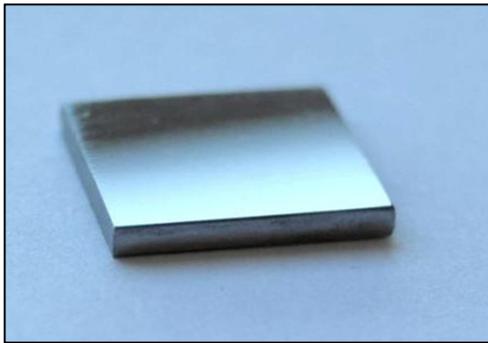
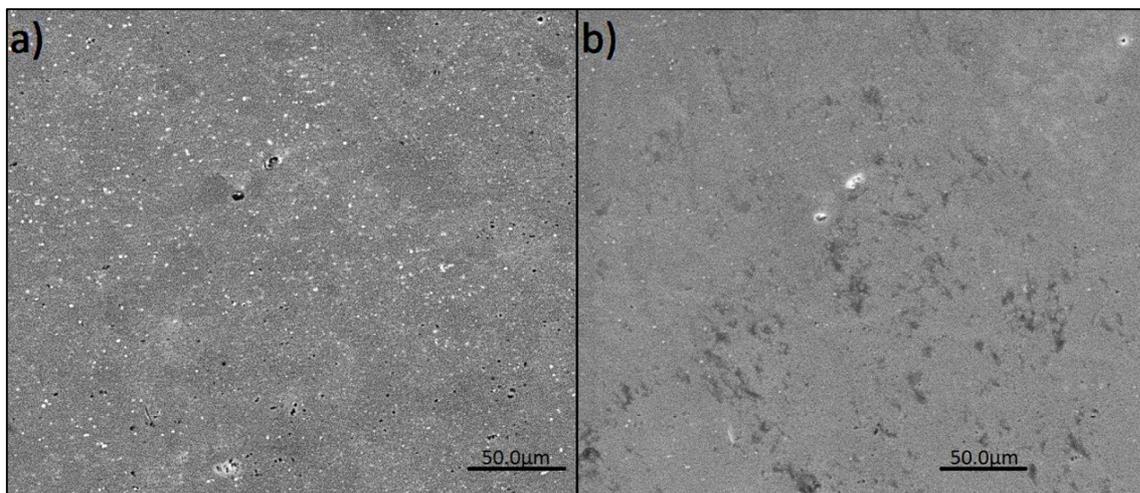


Bild 4.1a visar ett oexponerat prov

Nedan visas SEM bilder som är 2500 gånger förstörade på ett oexponerat prov. Den vänstra bilden, a), visar då bakåtspridda elektroner detekterats (BSE) och den högra bilden, b), visar då sekundära elektroner detekterats (SE). I bild a) tyder de ljusaste prickarna på tyngre element, vilket är partiklar som innehåller reaktiva element (RE) som finns i basmaterialet. De ljusa områden samt de mörka områdena i bild b) visar toppar respektive dalar på provets yta.

Bild 4.1b är 2500 gånger förstörad samt visar ett oexponerat provs reaktiva element a) och i b) visas provytans topografi.



## 4.2 APMT exponering vid 5 % H<sub>2</sub> + 95 % Ar och 900°C

### 4.2.1 Synbara effekter efter exponering

Olika exponeringstider medförde olika synbara skillnader på proverna då både tunn- och tjock oxid hade bildats, se bild 4.2.1a. Det första provet exponerades i 1 timme vilket medförde en oxid som gav blå interferens effekt. Det prov som exponerats i 24 timmar fick en mer guldfärgad interferens effekt av dess oxid medan provet som exponerats i 72 timmar erhöll en grå effekt. Provet som exponerats i 96 timmar erhöll en färg effekt som innefattade färgerna guld, grönblå samt lila. De olika färgerna beror på att oxiden är olika tjock.

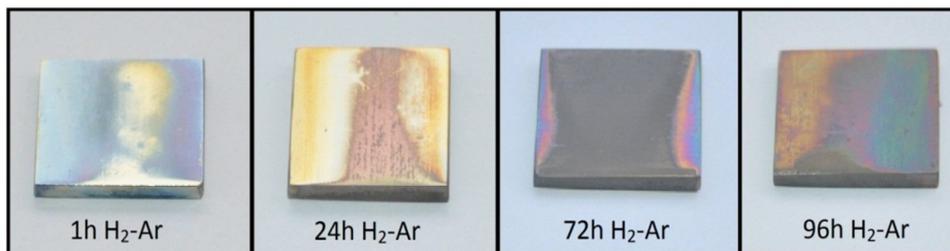


Bild 4.2.1a Visar då tjock oxid bildats i 900°C H<sub>2</sub>-Ar vid 1h, 24h, 72h, 96h.

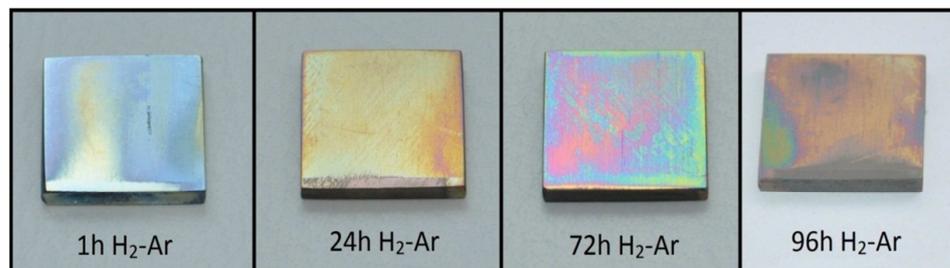
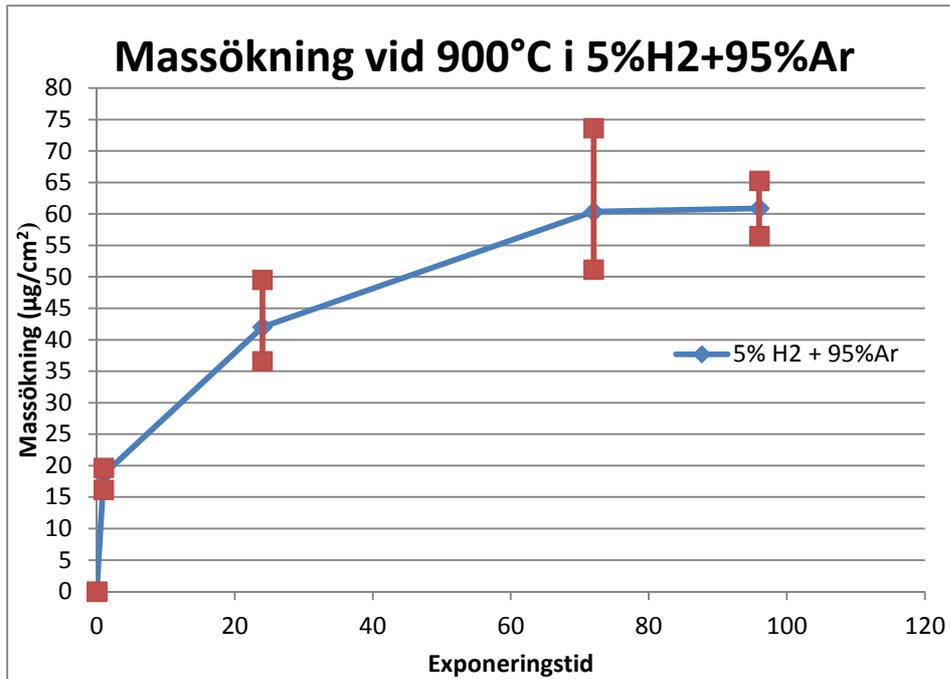


Bild 4.2.1b Visar då tunn oxid bildats i 900°C H<sub>2</sub>-Ar vid 1h, 24h, 72h, 96h.

### 4.2.2 Massökning

Det är önskvärt att snabbt erhålla ett heltäckande aluminiumoxidskikt på legeringens yta och att oxidtillväxten därefter avtar.

I grafen 4.2.2a visas att provernas massökning sker är snabb i början men sedan avtar och till sist planar ut. Värdena som användes i grafen kommer enbart från de yttre proven då det upptäcktes att mittenproven gav avvikande resultat.



Graf 4.2.2 visar provernas massökning vid de olika exponeringstiderna.

Med hjälp av massökningen kunde oxidernas medeltjocklek beräknas med formlerna, (1), (2), (3), nedan. Värdena som erhöles visar återigen att oxiden efter 1 timmes exponering är tunn och att längre exponeringstider medför tjockare oxider. Detta visar att antaganden som gjordes i avsnitt 4.2.1, så som att blå effekt tyder på den tunnaste oxiden i denna exponeringsserie, stämmer. De beräknade värdena finns i tabell 4.2.2

$$m_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{O_3}} \times \text{massökning} \quad (1)$$

$$V = \frac{m_{Al_2O_3}}{\rho} \quad (2)$$

$$h \text{ (tjockleken)} = \frac{V}{A} \quad (3)$$

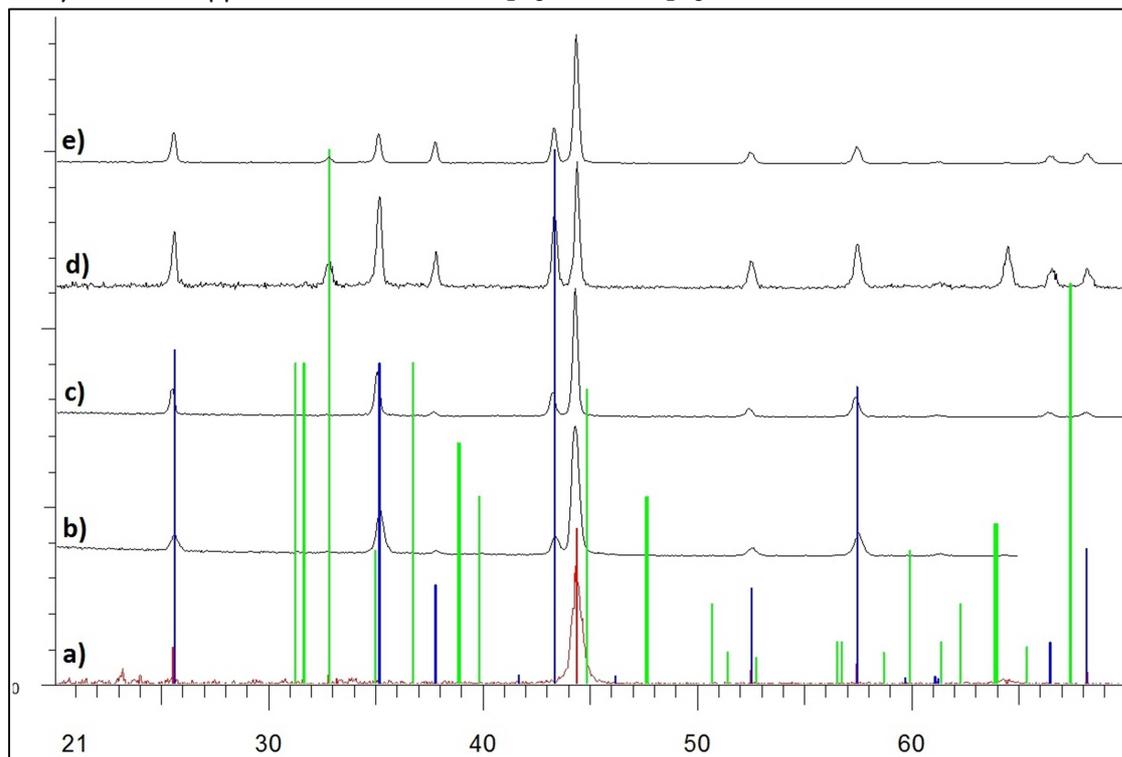
$A = 5.56 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 4 \text{ g/cm}^3$

Tabell 4.2.2 visar medeltjockleken hos oxiden vid olika exponeringstider.

H2+Ar	genomsnittsmassökning (µg/cm2)	tjocklek (nm)
1h	18,6065	99
24h	42,018765	223
72h	60,3642075	321
96h	60,89659	323

### 4.2.3 XRD analys

XRD var en av analysmetoderna som användes för att bestämma vad som orsakat massökningen. I figur 4.2.3 visas diffraktogrammen för de olika exponeringstiderna. De blå linjerna i diffraktogrammet visar diffraktions topparnas läge för  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  och de gröna linjerna visar diffraktionstopparnas läge för  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Den röda toppen samt de röda linjerna visar diffraktionstoppen för basmaterialet. Utifrån linjerna och diffraktogrammen går det fastställa att på oxidytan finns toppar som motsvarar  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  samt  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Figur 4.2.3 visar diffraktogrammen för Kanthal APMT exponerat i 5 %  $\text{H}_2$  + 95 % Ar, 900°C vid olika exponeringstider: a) oexponerat prov, b) 1h exponerat prov, c) 24h exponerat prov, d) 72h exponerat prov och e) 96h exponerat prov. De blå linjerna är signalen för  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de gröna linjerna är signalen för  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  och de röda linjerna samt de röda topparna är signalen för basmaterialet.

### 4.2.4 SEM analys

Som tidigare nämnts ger SEM en bild av provernas ytor. Bild 4.2.4a nedan visar SEM bilder av den tunna oxiden med 30000 gånger förstoring. Alla bilder visar att en beläggning med likaxliga korn har bildats och att den är heltäckande, förutom på 1 timmes provet där skiktet troligtvis inte bildats fullständigt. XRD analysen tyder på att denna beläggning består av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

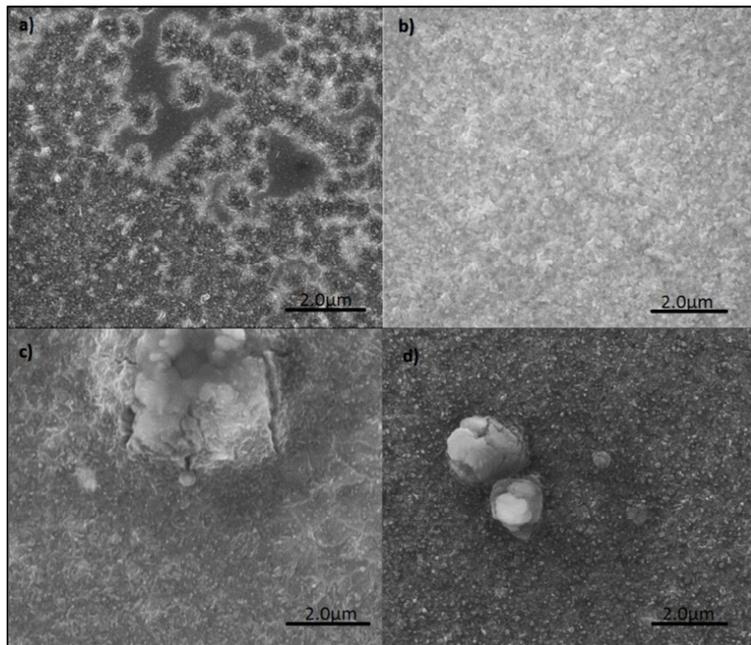


Bild 4.2.4a visar topografin för prover som är 30000 gånger förstörade och som exponerats i a) 1h, b) 24h, c) 72h, d) 96h.

I bild 4.2.4b visas då den tjocka oxiden förstörats 30000 gånger. Det finns ingen bild på 1 timmes provet på grund av att det inte fanns någon tjock oxid på det. På dessa bilder syns taggberg som i grunden är av kornaktig struktur och där topparna har en bladlik utseende. XRD analys tyder på att de likaxliga kornen är  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  medan den med bladliknande utseende är  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

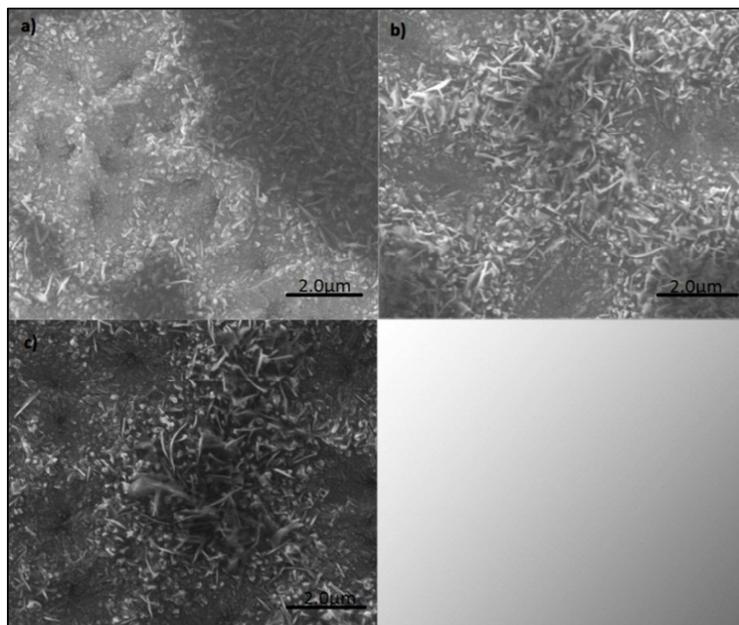


Bild 4.2.4b visar topografin för prover som är 30000 gånger förstörade och som exponerats i a) 24h, b) 72h, c) 96h.

Även om det har bildats en heltäckande oxid kan de reaktiva elementen i basmaterialet fortfarande skådas igenom både den tjocka och den tunna oxiden. I bild 4.2.4c visas bilder tagna med SSD detektorn på 96 timmars provet som har förstörats 2500 gånger. De ljusaste prickarna representerar de reaktiva elementen.

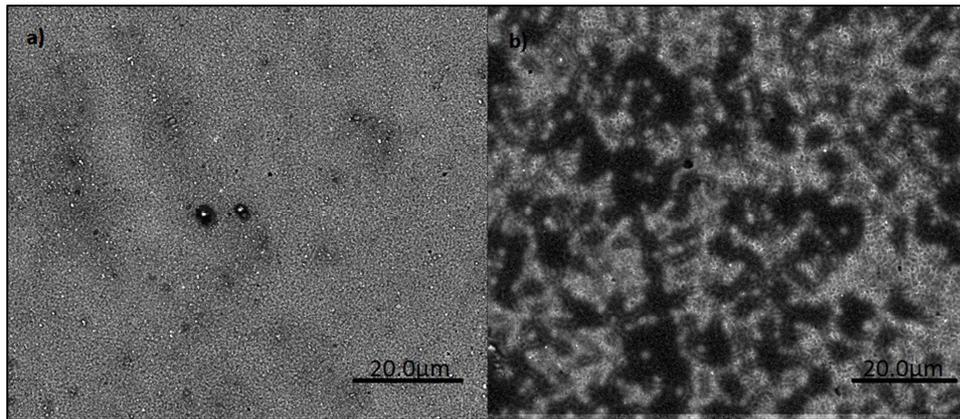
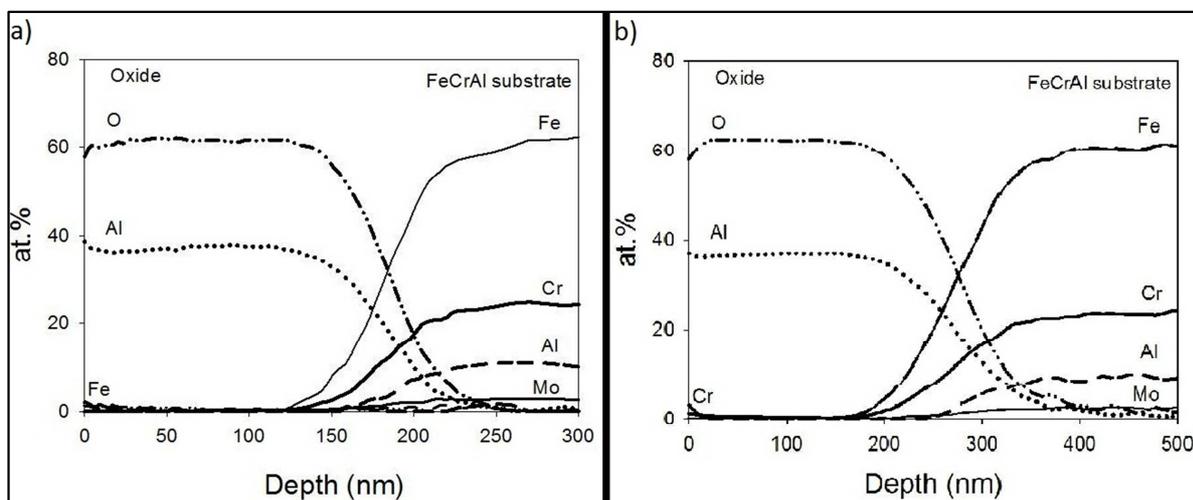


Bild 4.2.4c. a) visar tunn oxid med reaktiva element och b) visar tjock oxid med reaktiva element.

#### 4.2.6 AES analys

Bild 4.2.6 innehåller två AES djupprofiler från den tunna oxidens yta vid exponeringstiderna 24 timmar, a), respektive 72 timmar, b). Resultatet som erhöles från exponeringstiderna visar att den tunna oxidens yta mestadels bestod av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , detta är baserat på förhållandet mellan aluminium och syre i djupprofilerna. Erhållet XRD resultat tyder på att  $\text{Al}_2\text{O}_3$  är av både alfa- och tätstruktur. Det finns även någon procent järn eller krom på den tunna oxidens yta.

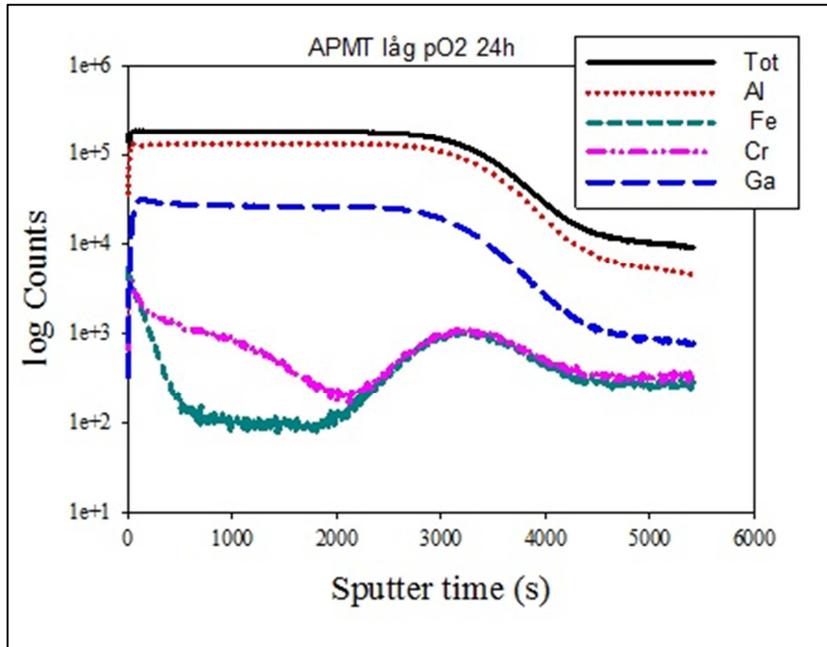
Bild 4.2.6 visar djupprofilerna från den tunna oxidens yta då en FeCrAl-legering exponerats i 24 timmar, a), och 72 timmar, b), i 5 %  $\text{H}_2$  + 95 % Ar och temperaturen  $900^\circ\text{C}$ .



#### 4.2.5 SIMS analys

Informationen om oxidens element i djupled erhöles från SIMS analyser. Ga-joner användes som primärjoner under analysen. Som förklarar i avsnitt 2.3.1.2 får prover som exponerats vid  $900^\circ\text{C}$  i en syrerik miljö ett kromband där en aluminiumoxid innehållande lite järn växer utåt och finns närmast gasfasen medan  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bildas inåt mot metallytan. Däremot visar resultatet i figur 4.2.5 att längst ut på ytan av provet finns mycket krom och att halten minskar till ungefär mitten av oxidens tjocklek. Detta tyder

på att ett kromband finns, dock att det enbart existerar en inåtväxande oxid. Järn är också närvarande men i mindre mängder och bara vid oxidens yta. Vid 3000 sekunder sker en markant ökning av relativ intensitet av krom och järn vilket förmodligen beror på matriseffekter.



Figur 4.2.5 visar djupprofilen hos den tunna oxiden på ett prov som exponerats i 24h i 5 % H<sub>2</sub> + 95 % Ar.

### 4.3 Exponering vid 5 % H<sub>2</sub> + 95 % N<sub>2</sub> och 900°C

Metoden modifierades under denna exponeringsserie vilket medför att inte alla prov bildat tjockoxid samt att resultaten skiljer sig markant.

#### 4.3.1 Synbara effekter av exponering

I bild 4.3.1a visas två prover med tjock oxid som exponerats vid tiderna 1 timme och 72 timmar. De olika färgeffekterna som erhöles var vid 1 timme i färgen blå och vid 72 timmar en mörkgrå färg med en grön effekt. På grund av modifieringen av metoden så erhöles ingen tjockoxid på provet som exponerats i 24 timmar.

Bild 4.3.1b visar den tunna oxiden som återfanns på alla prov i exponeringsserien. Provet som exponerades i 1 timme erhöill en blåfärgad oxid. På grund av den modifierade metoden erhöill provet som exponerats i 24 timmar en ännu tunnare oxid. Provet som exponerats i 72 timmar erhöill en guldfärgad oxid. De olika färgerna beror på att oxiden är olika tjock.

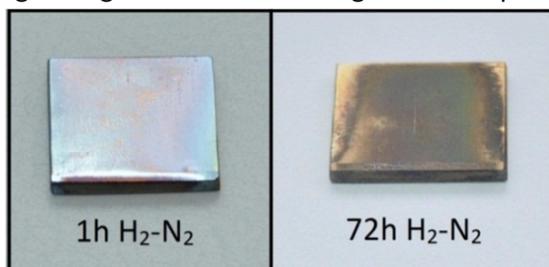


Bild 4.3.1a visar då tjock oxid bildats vid 900°C, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> i 1h, 24h, 72h.

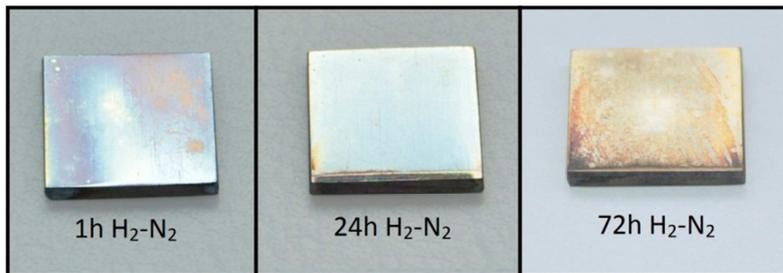
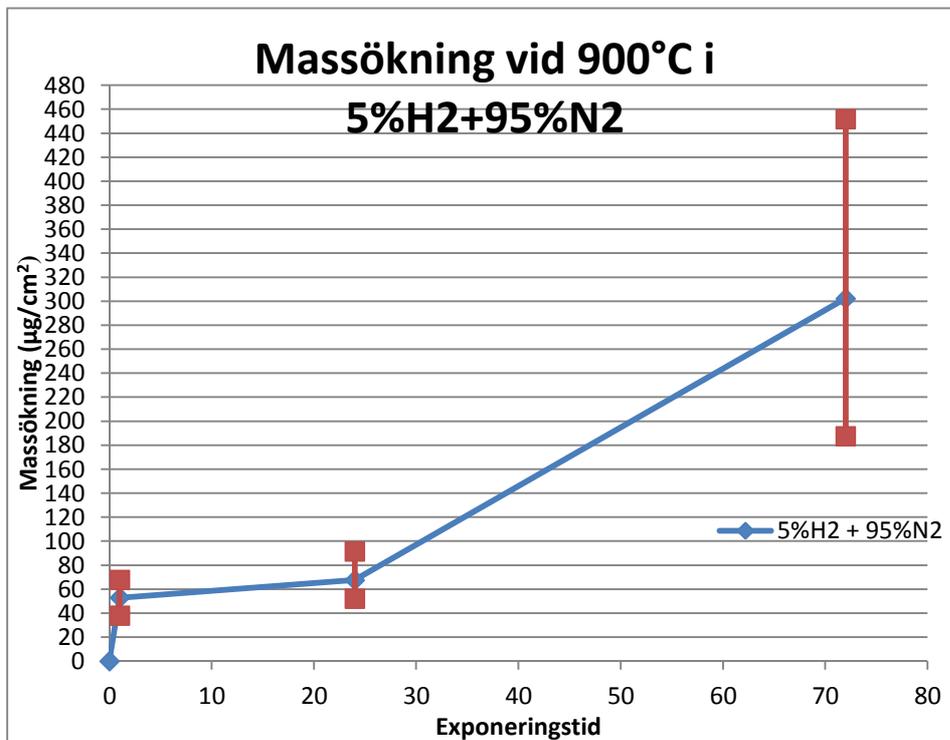


Bild 4.3.1b visar då tunn oxid bildats vid 900°C, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> i 1h, 24h, 72h.

#### 4.3.2 Massökningsanalys

Grafen 4.3.2 nedan visar att massökningen sker snabbt i början, sedan planar ut för att till slut öka igen. Utplaningen kan bero på att den modifierade metoden användes vid 24 timmars exponeringarna. Denna massökningskurva ger missvisande resultat på grund av att två olika metoder användes, dock tas den med för att det är de resultat som erhållits under projektiden.



Graf 4.3.2 visar provernas massökning vid de olika exponeringstiderna.

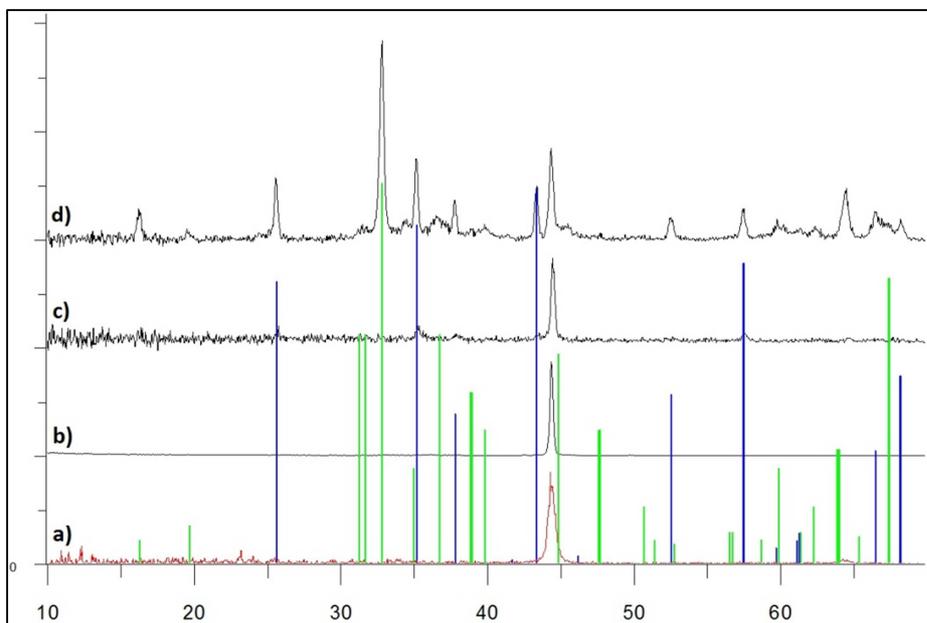
Tjockleken hos oxiden beräknades på samma vis som för 5 % H<sub>2</sub>-95 % Ar serien och resultatet som erhöles finns i tabell 4.3.2 nedan. Redan vid 1 timmes exponering hade proverna erhållit ett tjockt oxidskikt, följande exponeringstider medförde tjockare och tjockare oxid. Detta resultat visar att antaganden i avsnitt 4.3.1, som att den blåa effekten tyder på den tunnaste oxiden i denna exponeringsserie, stämmer.

Tabell 4.3.2 visar tjockleken hos oxiden vid olika exponeringstider.

H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	genomsnittsmassökning (µg/cm <sup>2</sup> )	tjocklek (nm)
1h	52,85537	281
24h	67,516295	359
72h	302,3155475	1606

#### 4.3.3 XRD analys

Nedan i figur 4.3.3 visas diffraktogrammen för de olika exponeringstiderna. Då signalen för  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> motsvarar topparna i diffraktogrammen för 24 timmar, c), och 72 timmar, d), tyder det på att dessa former av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finns på oxidytan. I diffraktogrammet för 1 timme, b), går det inte att urskilja några andra toppar förutom basmaterialets.



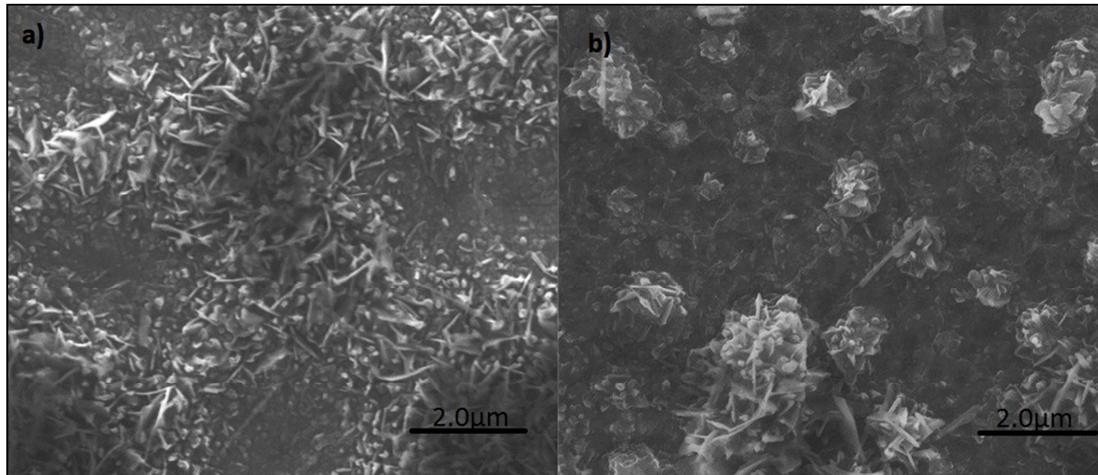
Figur 4.2.3 visar diffraktogrammen för Kanthal APMT exponerat i 5 % H<sub>2</sub> + 95 % N<sub>2</sub>, 900°C. De olika diffraktogrammen visar prover vid olika exponeringstider: a) oexponerat prov, b) 1h exponerat prov, c) 24h exponerat prov och d) 72h exponerat prov. De blåa linjerna är signalen för  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de gröna linjerna är signalen för  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och de röda linjerna samt de röda topparna är signalen för basmaterialet.

#### 4.3.4 SEM analys

I denna exponeringsserie erhöles enbart 72 timmars provet en tjock oxid, detta på grund av att 1 timmes provet sannolikt inte fick en tjock oxid, samt att 24 timmars provet hade exponerats med den modifierade metoden. Däremot växte den tjocka oxiden på 72 timmars provet på ett annat vis än den som bildades på provet vid 72 timmar i H<sub>2</sub>-Ar serien. Det som skiljer dem åt är att i H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

serien bildades taggbollar istället för taggberg som det gjorde i H<sub>2</sub>-Ar, detta visas i bild 4.3.4a där bilderna är 30000 gånger förstörade.

Bild 4.3.4a visar strukturskillnaden hos den tjocka oxiden då proven exponerats i H<sub>2</sub>-Ar och H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. 2.0µm. I a) visas taggbergen som bildats i H<sub>2</sub>-Ar och i b) visas taggbollarna som bildats i H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.



Eftersom syftet med H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> serien var att undersöka om nitrering kunde ske i en miljö med lågt syrepartialtryck och hög koncentration av kvävgas, var det intressant att utföra EDX analyser på olika platser på dessa prov. Två platser på 72 timmars provet analyserades, se bild 4.3.4b, och resultatet av analysen finns i tabell 4.3.4a. Spektrum 1 i bilden är tagen på en topp och spektrum 2 i bilden är tagen i en dal. Ingen av dessa två platser innehöll hög kvävehalt som inte fanns innan exponeringen. Däremot reflekterades det över att de ljusa områdena hade erhållit högre koncentration av syre och aluminium samt lägre koncentration av krom och järn, vilket tyder på ett tjockare oxidskikt. Då de mörkare områdena hade erhållit högre koncentration av krom och järn samt lägre koncentration av syre och aluminium, tyder detta på att ett tunnare oxidskikt bildats. När ett tunnare oxidskikt bildats når analysen in i basmaterialet vilket medför att högre koncentrationer av järn och krom kommer detekteras. Om ett tjockare oxidskikt bildats kommer koncentrationen av aluminium och syre vara högre, detta just på grund av att det är en tjockare oxid bestående av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

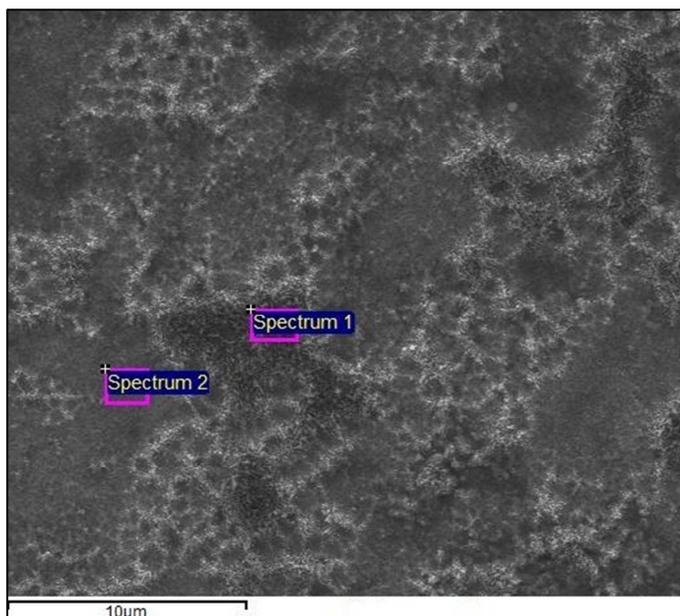


Bild 4.3.4c visar ett område på den tjocka oxiden hos ett prov som exponerats i 72h.

Tabell 4.3.4a visar resultat av EDX analys på provet som exponerats i 72h.

Ämne (Atom %)	O	Al	Cr	Fe	Mo
Spectrum 1	52.64	36.70	2.96	7.52	0.19
Spectrum 2	34.88	17.62	11.99	34.73	0.79

## 5. Diskussion

De resultat som erhöles från detta projekt blev inte som förväntat. Förhoppningen då proverna exponerades i H<sub>2</sub>-Ar var att en jämn och heltäckande α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> skulle bildas. Detta antagande baserades delvis i att α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildas vid höga temperaturer samt att Ellinghamdiagrammet visade att aluminiumoxid är stabil vid låga syrepartialtryck. Då proverna exponerades i H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> undersöktes det om nitring skulle ske eftersom låg syreaktivitet rådde och mycket kväve fanns närvarande.

Resultaten som erhöles från H<sub>2</sub>-Ar serien tyder på att två Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strukturer kan erhållas. Vid 1 timmes exponering bildades en tunn oxid som troligtvis bestod av α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De andra exponeringstiderna som var 24 timmar, 72 timmar samt 96 timmar erhöil både tunn- och tjock oxid. Den tunna oxiden har samma struktur som vid exponeringstiden 1 timme, alltså förmodligen α, medan den tjocka oxiden troligtvis bestod av θ.

H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>seriens resultat tyder på att θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> har bildats. Detta innebär att en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kan ha bildats trots det låga syrepartialtrycket och den höga kvävehalten. Inga resultat tyder på att en betydande nitring har skett.

Den modifierade metoden eliminerade den tjocka oxiden för de exponeringar som den applicerades vid. Om den modifierade metoden hade använts från början så hade troligtvis andra resultat erhållits, det hade förmodligen inte bildats någon metastabil  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 6. Referenser

1. Khodamorad S.H., Fatmehsari D. (2011) Analysis of ethylene cracking furnace tubes. *Engineering Failure Analysis*, vol. 21, ss. 1-8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.11.018>.
2. Kofstad, P. (1988) *High Temperature Corrosion*. Essex: Elsevier Applied Science Publishers LTD. (a) s. 132-135; (b) s.3; (c) 134-135; (d) s.16; (e) s408; (f) s.17-18; (g) s.18-19; (h)s.389,408; (i) s. 408; (j) s. s371.
3. Khanna, A.S. (2002) *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. Materials Park: ASM International. (a) s.79; (b) s.83-86; (c) s. 109-111; (d) s.265-266.
4. Stott FH, Wood GC. (1995) The Influence of Alloying Elements on the Development and Maintenance of Protective Scales. *Oxidation of Metals*, vol. 44, nr 1-2, ss. 113-145. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01046725> (a) s. 114.
5. Vargel, C. (2004) *Corrosion of Aluminium*. Oxford: Elsevier. (a) s. 102-103.
6. Prescott R, Graham MJ. (1992) The Formation of Aluminum Scales on High Temperature Alloys. *Oxidation of Metals*, vol. 38, nr 3-4, ss. 233-254. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00666913>. (a) s. 244; (b) s. 234; (c) s. 245.
7. Griffiths, J. (2008) Secondary Ion Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, vol. 80, nr 19, ss. 7194-7197. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac801528u>.
8. Engkvist J, Canovic S, Hellström K. (2010) Alumina Scale Formation on a Powder Metallurgical FeCrAl Alloy (Kanthal APMT) at 900-1,100°C in Dry O<sub>2</sub> and in O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. *Oxidation of Metals*, vol. 73, nr 1-2, ss. 233-253. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-009-9177-7>.
9. Birks N, Meier G, Pettit F (2006) *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Andra upplaga. Cambridge: Cambridge University Press. (a) s.39-40; (b) s.41; (c) s.50.
10. Jenkins R, Snyder R L. (1996) *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New York: John Wiley Sons, inc. s. 47-48.
11. Nelson, SA. (2011) X-Ray Crystallography. *Tulane University*. <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/x-ray.htm> (2012-03-20).
12. Evans Analytical Group (2012) *Training Tutorials*. <http://www.eaglabs.com/mc/tutorials.html> (2012-05-14).
13. Walker, C. CMA – Cylindrical Mirror Analyser. *UK Surface Analysis Forum*. <http://www.uksaf.org/tech/cma.html> (2012-05-14).
14. Goldstein J, Newbury D, Echlin P. (1992) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Second Edition. New York: Plenum Press.

15. Liu F, Götlind H. (2008) Early stages of oxidation of a FeCrAl alloy (Kanthal AF) att 900°C: A detailed microstructural investigation, *Corrosion science*, vol. 50, no 8, ss.2272-2281. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.019>.
16. Engkvist, J. (2009) *Characterization of oxide scales formed on FeCrAl alloys at high temperatures*. Göteborg: Chalmers tekniska högskola. (Thesis for the degree of Doctor of Philosophy within the Department of Applied Physics).