

## 4 Tribologische Beanspruchung von Oberflächen

- 4.1 Einleitung
- 4.2 Grundlagen
- 4.3 Einflussfaktoren auf Reibung und Verschleiß
- 4.4 Prüftechnik (**Praktikum**)
- 4.5 Verschleißschützende Maßnahmen

## 5 Chemische Korrosion und Korrosionsschutz

- 5.1 Elektrolytische Korrosion
- 5.2 Heißgaskorrosion
- 5.3 Wechselverformung

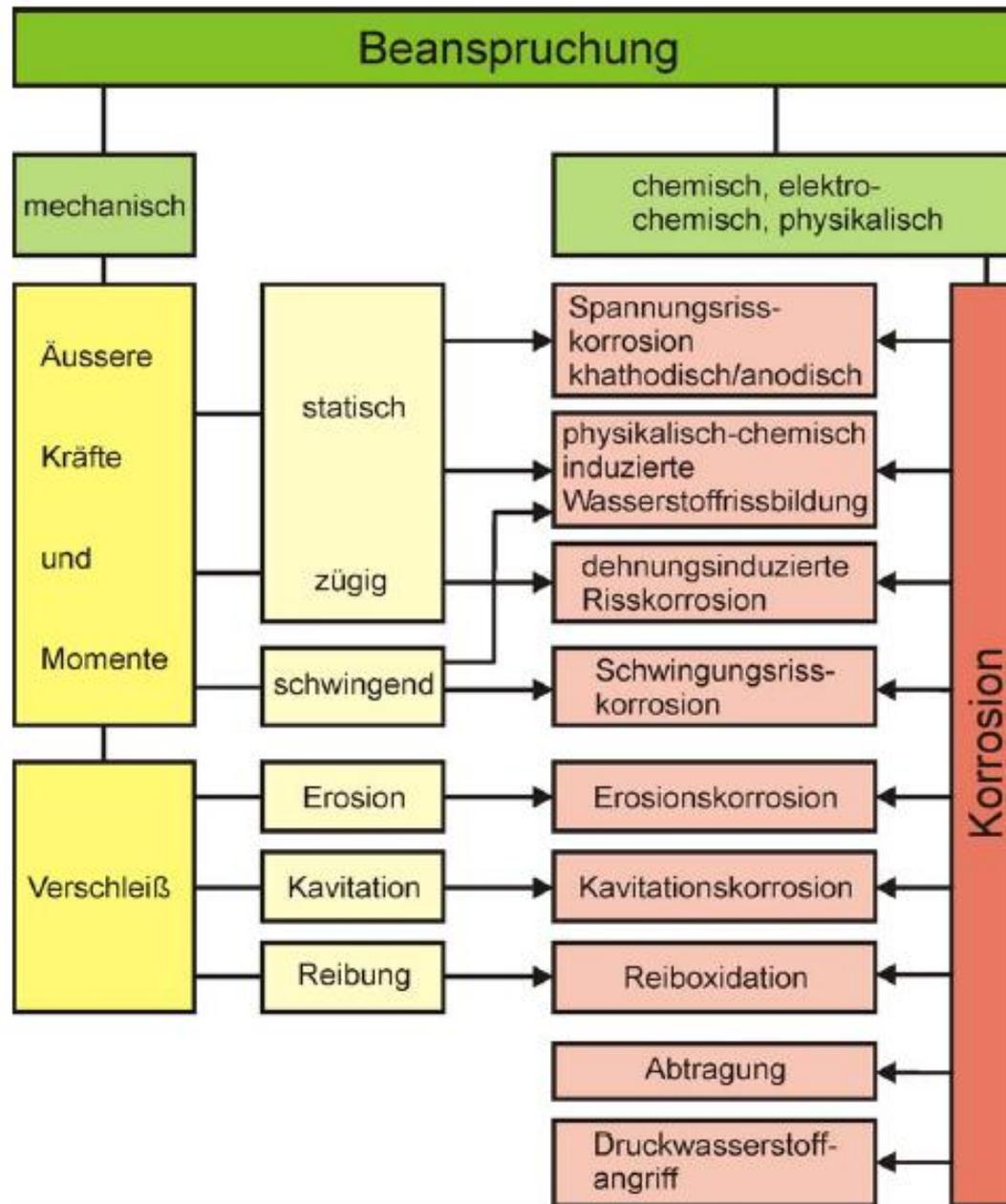
## 6 Prinzipielle Möglichkeiten der Oberflächenbehandlung

- 5.1 Abtragen
  - 5.1.1 Mechanische Abtragen
  - 5.1.2 Physikalische Abtragen: Verdampfen und Zerstäuben (**Praktikum**)
  - 5.1.3 Reaktive (chemisch/elektrochemisch) Abtragen (**Praktikum**)
- 5.2 Auftragen
  - 5.2.1 Großvolumige Teile
  - 5.2.2 Schmelze/Suspension/Lösung
  - 5.2.3 Tröpfchen
  - 5.2.4 Atome/Ionen

Korrosion ist allgemein zu **definieren als:**

**Die unerwünschte, von der Oberfläche ausgehende chemische, physikalisch-chemische oder elektro-chemische Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die mit einem Schädigungsprozess ausgehend von der Oberfläche verbunden ist.**

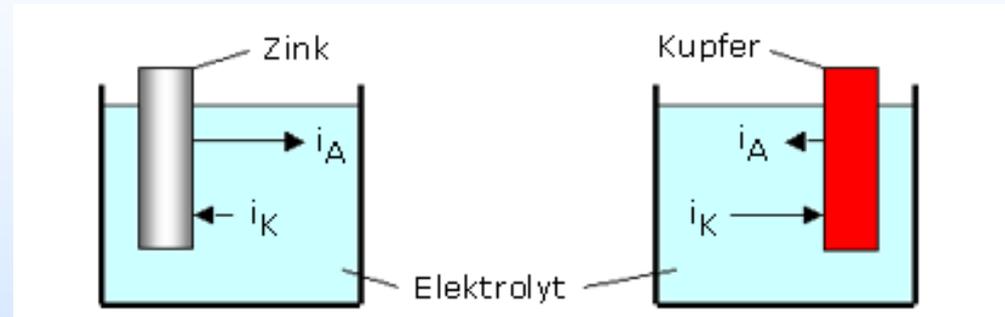




# Elektrochemische Korrosion

Korrosion ist die unerwünschte Reaktion die zur Entfernung von Atomen von der Oberfläche des Werkstoffsführt.

Unterschiedliche Tendenzen zur Auflösung von Cu und Zn führen zu verschiedenen Elektrodenpotentialen. Elektronen bewegen sich von Zn zum Cu, falls die Elektronen verbunden werden.

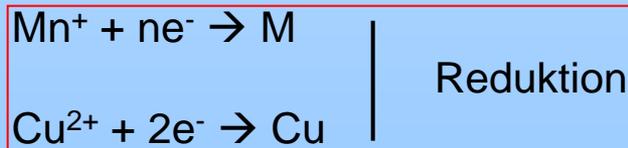
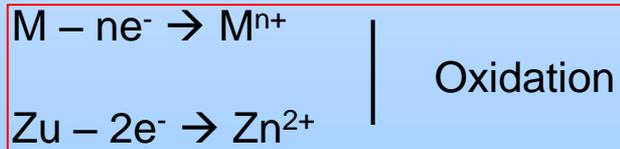


Elektrodenreaktionen unedler und edler Metalle im Elektrolyten

Metall in Berührung mit leitender Flüssigkeit

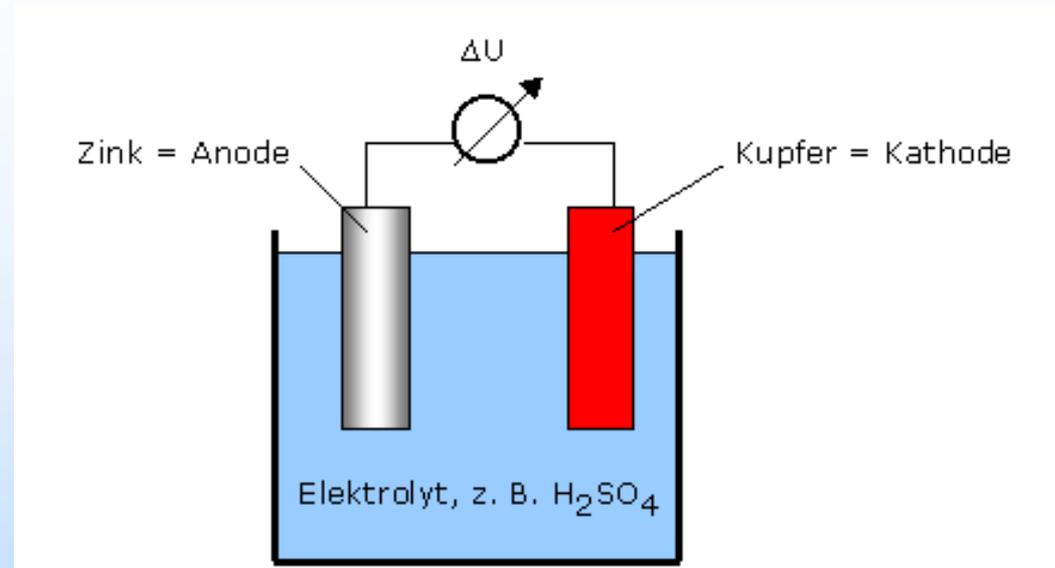


Bestreben sich als Ion aufzulösen

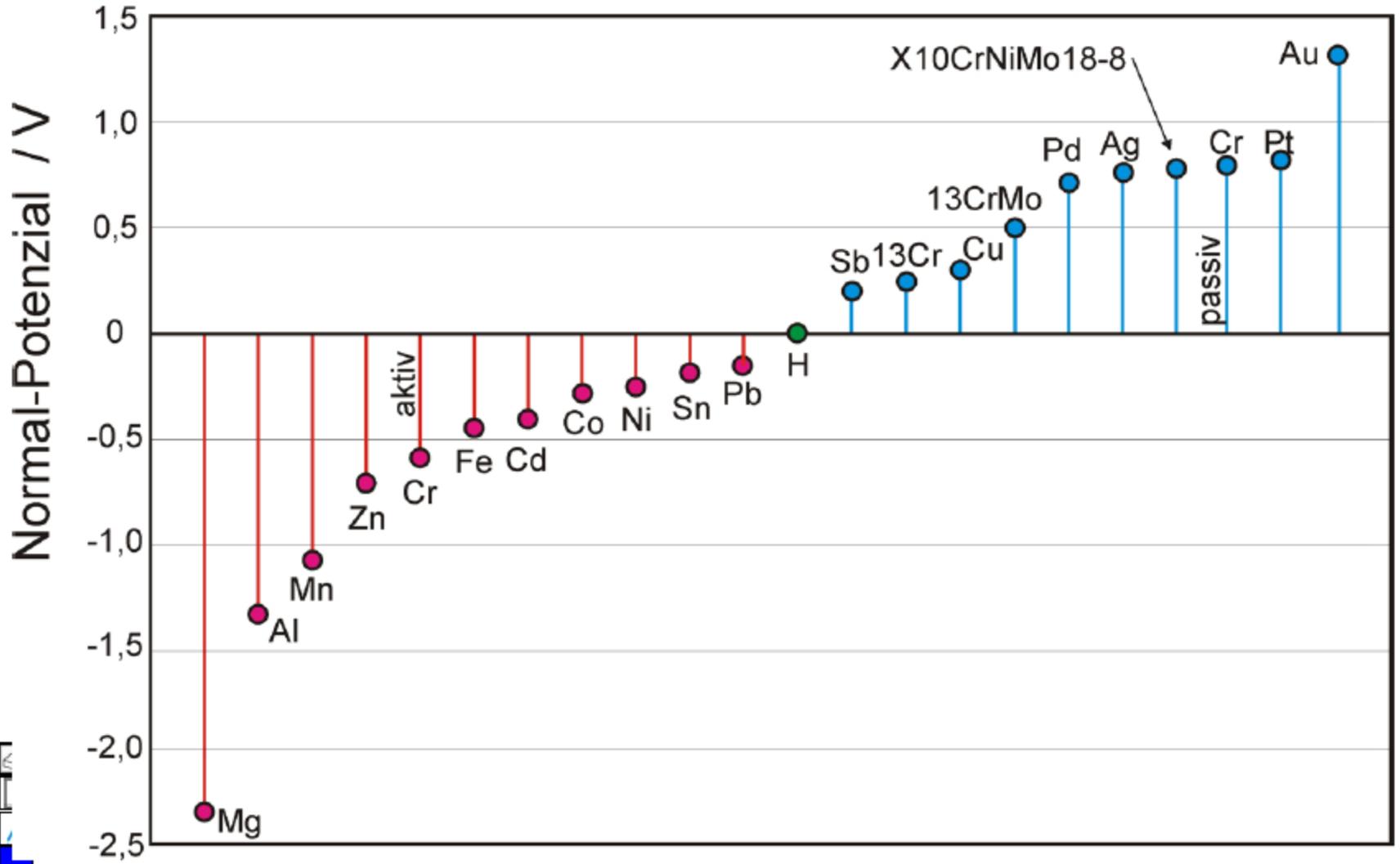


## Das Galvanische Element

Das Elektrodenpotential einer einzelnen Halbzelle ist nicht unmittelbar messbar, es kann nur als Spannungsdifferenz zwischen zwei Halbzellen gemessen werden. Der in einem galvanischen Element fließende Strom kann genutzt werden (z.B. Batterie).



Galvanisches Element, gebildet aus Halbzellen mit einem edlen und einem unedlen Metall



- Aus dem unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen Metalle im Elektrolyten leiten sich die elektrochemischen Spannungsreihen ab, die - je nach den verwendeten Elektrolytlösungen - die relative Stellung der einzelnen Metalle zueinander wiedergeben.
- Je höher das Potenzial der Elektrode, desto edler ist der metallische Werkstoff.
- In den jeweiligen Spannungsreihen werden die Elektroden nicht gegeneinander gemessen sondern auf eine international anerkannte Halbzelle, die Standardwasserstoffelektrode, deren Wert mit 0 Volt festgelegt wurde.
- Die Spannungsreihe der Normalpotentiale ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Reaktion	Elektrode Potential (V)
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Fe}$	-0.037
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}$	-0.1262
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}$	-0.1375
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.146
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Co}$	-0.28
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	-0.7618
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cr}$	-0.913
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mn}$	-1.185
$\text{Ti}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Ti}$	-1.37
$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mg}$	-2.372
$\text{Mg}^+ + \text{e}^- = \text{Mg}$	-2.7
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ca}$	-2.868
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931
$\text{Li}^{3+} + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.0401
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- = \text{Ca}$	-3.8

## Reaktion

Elektrode  
Potential (V)

$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1.692
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Au}$	1.498
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$	1.35827
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pt}$	1.18
$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pd}$	0.951
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.7996
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- = 4 \text{OH}^-$	0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$	0.3419
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	0

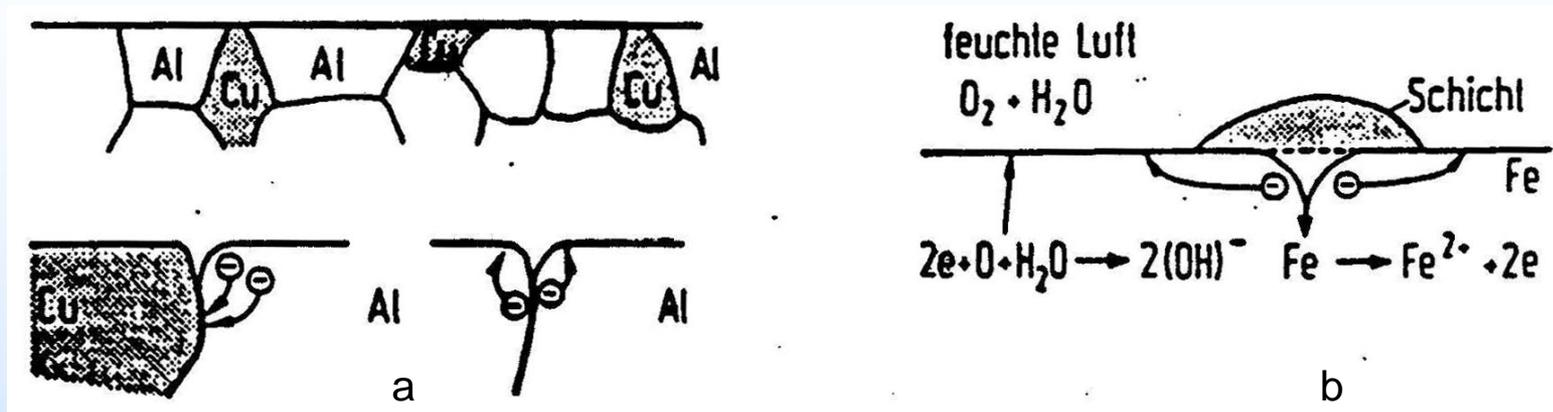
Normalpotenziale einiger Metalle in den  
Normallösungen ihrer Salze

## Reaktion

Elektrode  
Potential (V)

$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Fe}$	-0.037
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}$	-0.1262
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}$	-0.1375
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.146
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Co}$	-0.28
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	-0.7618
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cr}$	-0.913
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mn}$	-1.185
$\text{Ti}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Ti}$	-1.37
$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mg}$	-2.372
$\text{Mg}^+ + \text{e}^- = \text{Mg}$	-2.7
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ca}$	-2.868
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931
$\text{Li}^{3+} + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.0401
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- = \text{Ca}$	-3.8

# Lokalelemente



**Bild 6.2 a u. b.** Korrosion an Metalloberflächen. Also Lokalelemente wirken Phasen mit verschiedenen Elektrodenpotential, sowie Korngrenzen und andere Gitterbaufehler beim Einwirken eines Elektrolyten. b Lochfraß unter einer Schicht, die den Zutritt von Sauerstoff behindert. Auflösen des Eisens und Bildung der Hydroxylionen erfolgt an verschiedenen Stellen der Oberfläche

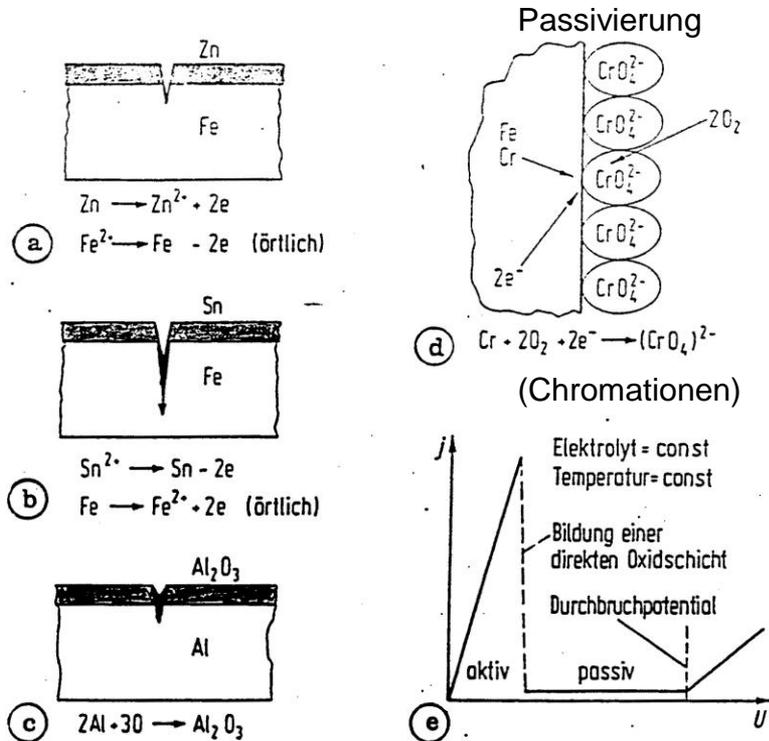
$$m = \frac{A}{n \cdot F} J \cdot t = \frac{A}{n \cdot F} \cdot \frac{E_1 - E_2}{R} \cdot t$$

m = Stoffmenge  
n = Wertigkeit  
E = Potential

A = Atom / Molekulargewicht  
F = 96498 A\*s mol<sup>-1</sup> (Faraday Konstante)  
R = Widerstand

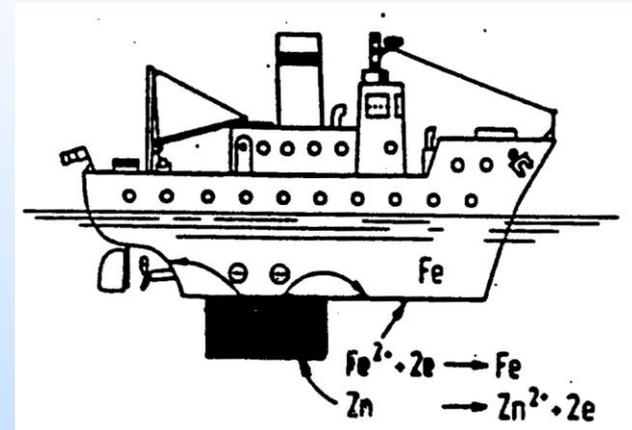
J = Stromstärke  
t = Zeit

# Korrosionsarten



**Bild 6.3a-e.** Beispiele für verschiedene Korrosionsschutzschichten. (a) Verzinktes Eisen. (b) Verzinntes Eisen. (c) Eloxiertes Aluminium. (d) Passivierungsschicht an einem Stahl mit mehr als 14 Gew.-% Cr. (e) Anodische Stromdichte-Potentialkurve bei Bildung einer Passivschicht, schematisch

Passivierung: Aluminium, Chrom, rostbeständige Stähle, Magnesium, Kobalt, Nickel, Titan



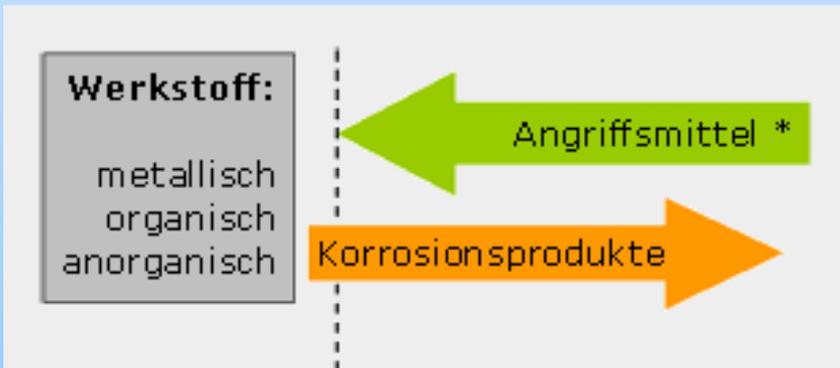
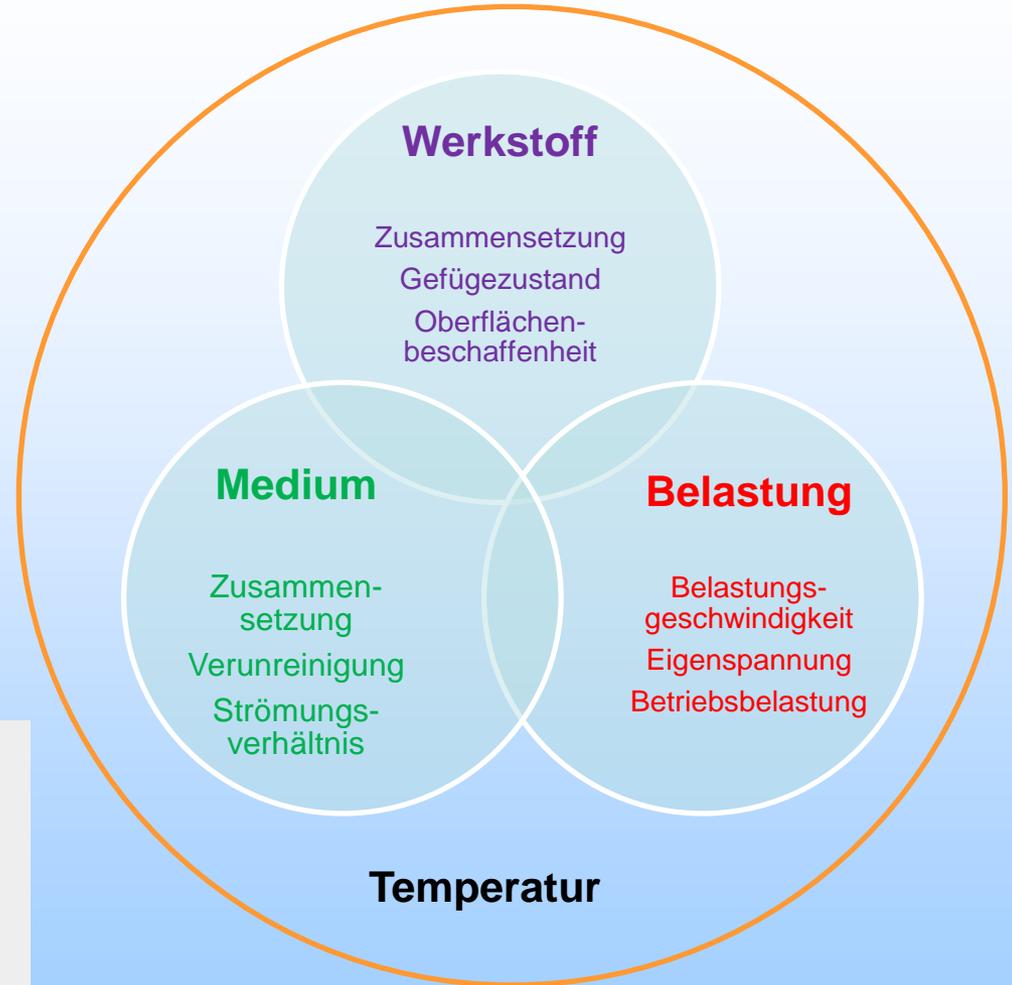
**Bild 6.4.** „Opferelektrode“ aus Zn oder Mg, die durch bevorzugte Auflösung die Korrosion des eisernen Schiffskörpers verhindert

Auch Anlegen eines entsprechenden Potentials!

Damit Korrosion auftritt, müssen Anode und Kathode vorliegen.

Ursachen:

1. Werkstoff
2. Elektrolytauflösung
3. Bedingungen, die werkstoff- oder elektrolytseitig wirksam sein können



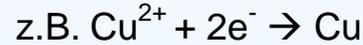
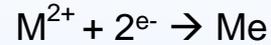
## Anodische Teilreaktion

Oxidation, Wertigkeitserhöhung



## Kathodische Teilreaktion:

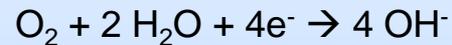
Reduktion, Wertigkeitserniedrigung



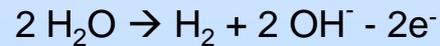
} Metallionenreduktion



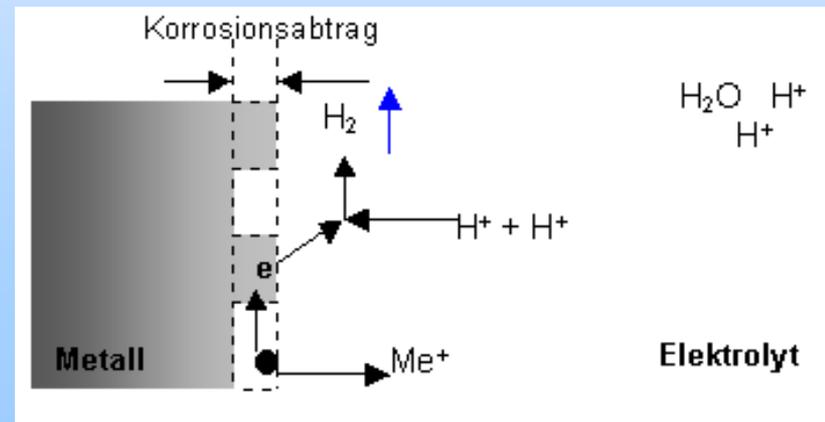
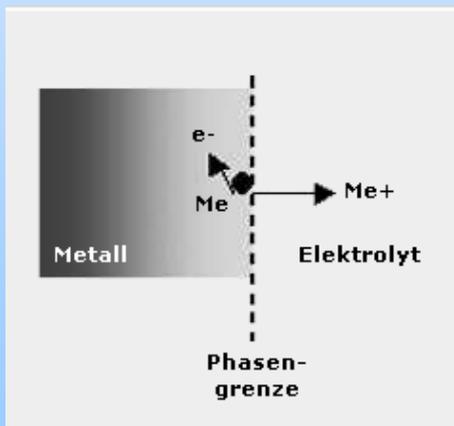
Wasserstoffionenreduktion

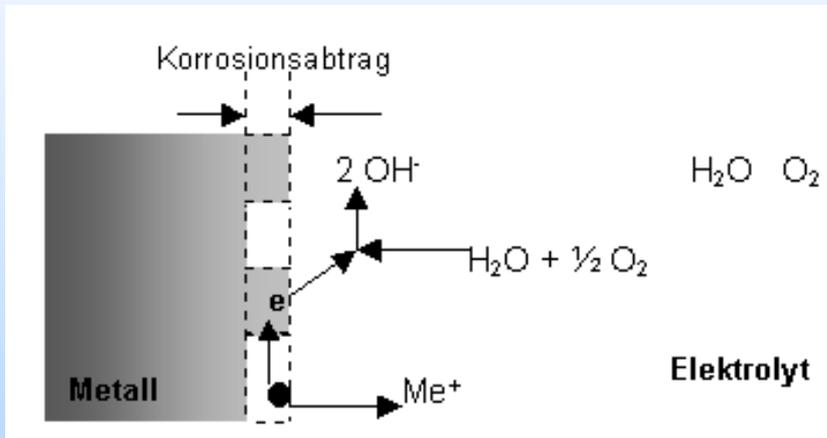


Sauerstoffreduktion

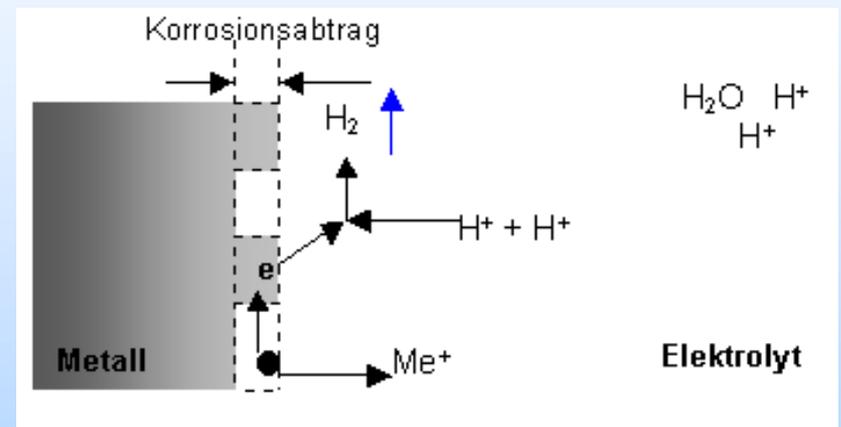


Reduktion im Wasser zu  $OH^-$  Ionen





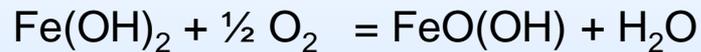
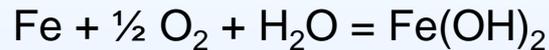
Metallauflösung und Reduktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs in neutraler Lösung mit Flächenkorrosion



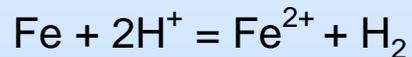
Metallauflösung und Reduktion der Wasserstoff-Ionen in saurer Lösung mit Flächenkorrosion

## Der Korrosion des Eisens

### 1. Sauerstoffkorrosion



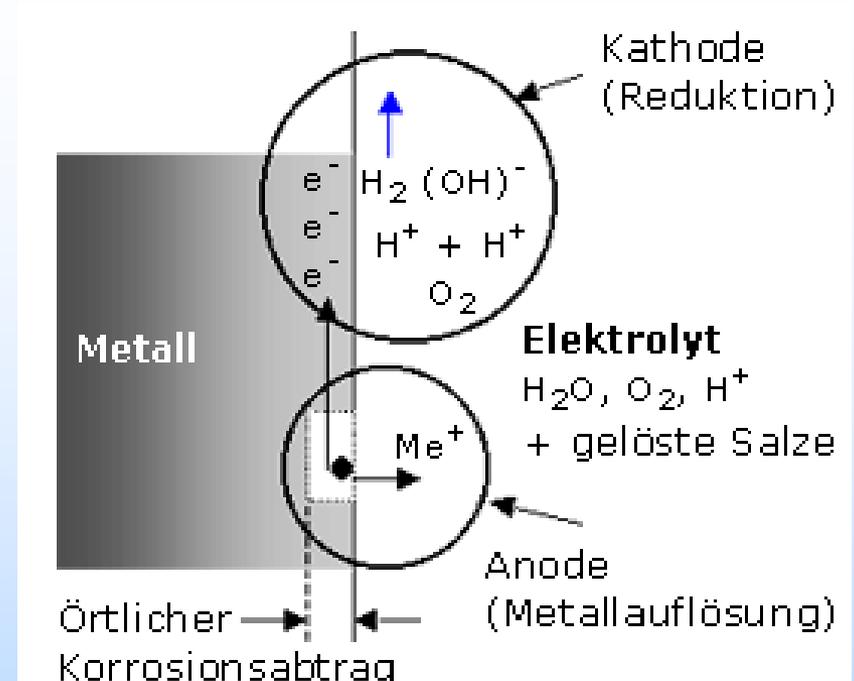
### 2. Säurekorrosion



Entstehung örtlicher Korrosion:

Auftrennung der Metalloberfläche an der Phasengrenze zum Elektrolyten in anodische und kathodische Bezirke.

Örtliche Korrosion verursacht zum Beispiel Muldenkorrosion



## Wichtige Bedingungen 1:

- Kristallite unterschiedlicher Orientierung haben unterschiedliche Ruhepotentiale  
→ Korrosionsprodukte → Umkehr
- Unterschiedliche Gefügebestandteile
  - Kongrenzen → interkrist. Korrosion
  - Phasen (Graphit → Spongiose)
- Korrosionsprodukte sind Kathoden
  - Schutzschichten
  - Passivschichten
  - Rost
- Verschiedene Metalle (Kontaktkorrosion)  $\equiv f$  ( Praktische Spannungsreihe)

$$\Delta m = \frac{t \cdot M}{F \cdot Z} \cdot I = t \cdot K \cdot I \quad \left. \vphantom{\Delta m} \right\} \text{ punktuell zerstört durch } \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Festst.}$$

- Plastisch verformte und nicht verformte Bereiche

Generell: je größer die Kathode desto größer die Korrosion (bei Sauerstoff depolarisation Kontrollierten Elementen)

## Wichtige Bedingungen 2:

- Unterschiedliche Belüftung  
Stellen mit geringerem Sauerstoffgehalt sind Anoden  
mit höherem Sauerstoffgehalt Gehalt Kathoden  
  
→ Belüftungselemente (Evans-Elemente)  
Vertiefungen, Spalten, Rissen, Abdeckungen, Korrosionsprodukten, Erdböden,  
Wassertropfen (Spaltkorrosion)

### Beispiele: Wasserlinie (Schiffe)

Tanks      Anoden sind dauernd im Wasser  
Kathoden liegen an der Wasseroberfläche

- Unterschiedliche Metallionenkonzentration im Elektrolyten  
- Stellen mit höherer Metallionenkonzentration sind die Kathoden  
(bei Spalten sind Spaltflächen Kathoden)

### Wichtige Bedingungen 3:

Die Temperatur bewirkt Ausbildung von Kathoden und Anoden

-Fe: stellen höherer Temperatur Anoden

-Cu: Stellen höherer Temperatur Kathoden

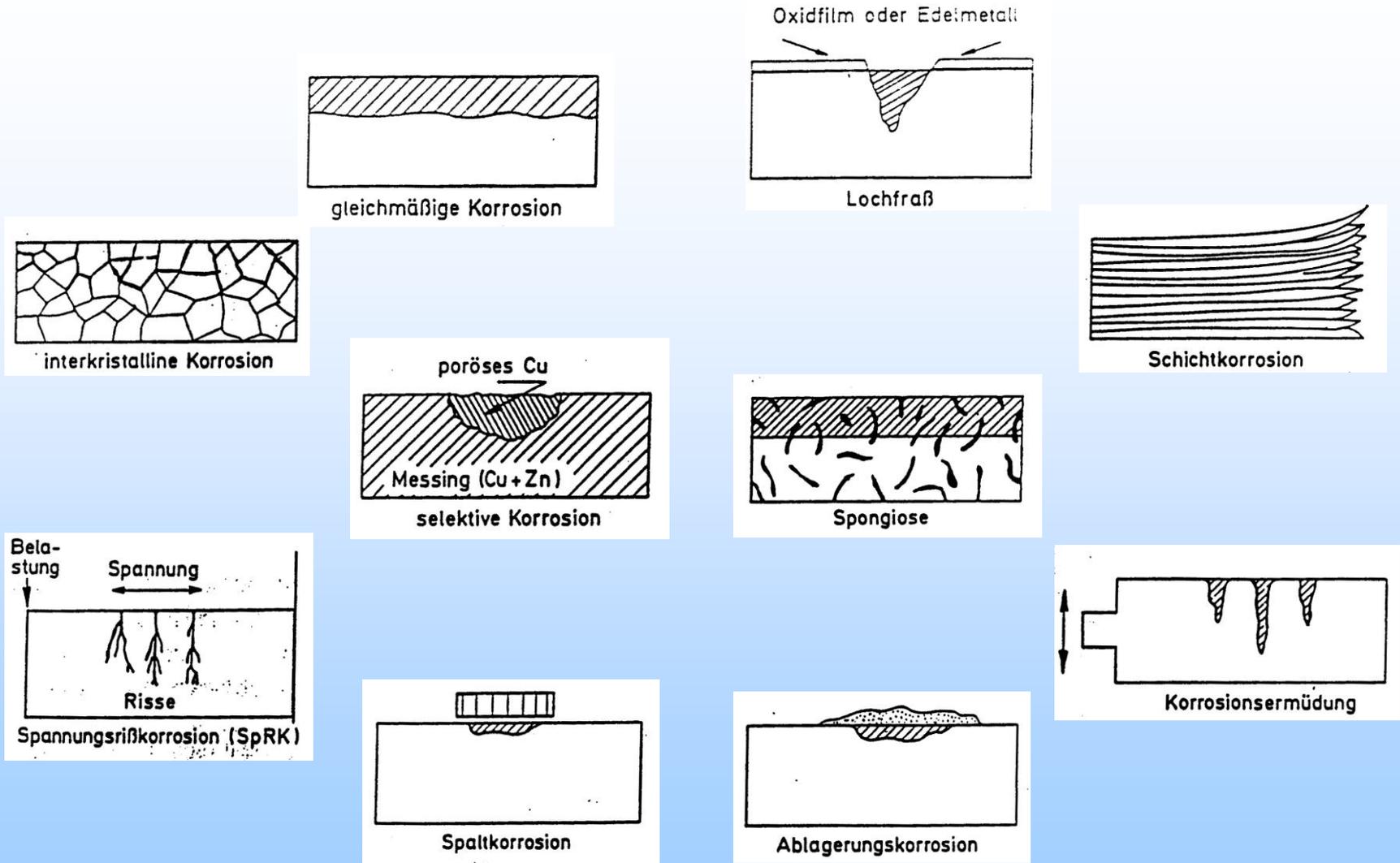
## Korrosionsarten

- Gleichmäßige Flächenkorrosion
- Muldenkorrosion
- Lochkorrosion
- Spaltkorrosion
- Selektive Korrosion
  - Interkristalline Korrosion
  - Entzinkung
  - Spongiose
- Stillstandskorrosion
- Mikrobiologische Korrosion
  - Sulfatreduzierende anaerobe Bakterien
  - Schwefeloxidierende aerobe Bakterien

Ohne  
Mechanischer  
Belastung

Unter  
Mechanischer  
Belastung

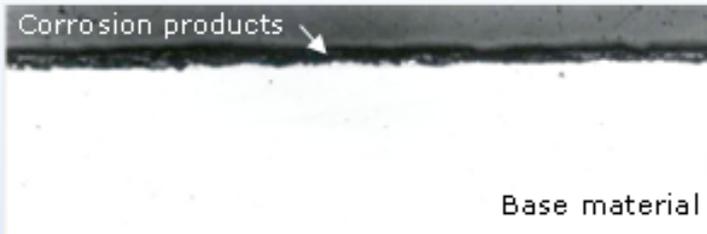
Angriffsform	Bezeichnung	Schema
gleichmäßig	Korrosion unter - Wasserstoffentwicklung - Sauerstoffverbrauch (Flächenkorrosion)	
ungleichmäßig	Kontaktkorrosion	
	Lochfraßkorrosion	
	Selektive Korrosion	
	Spaltkorrosion	
	Physikalisch induzierte Wasserstoffrissbildung	
	Spannungsrissskorrosion anodisch, kathodisch	
	Dehnungsinduzierte Risskorrosion	
	Schwingungsrissskorrosion	
	Chemische Wasserstoffrissbildung	
	Interkristalline Korrosion Kornzerfall	



**Bild 6.3.** Schematische Darstellung der verschiedenen Korrosionsarten

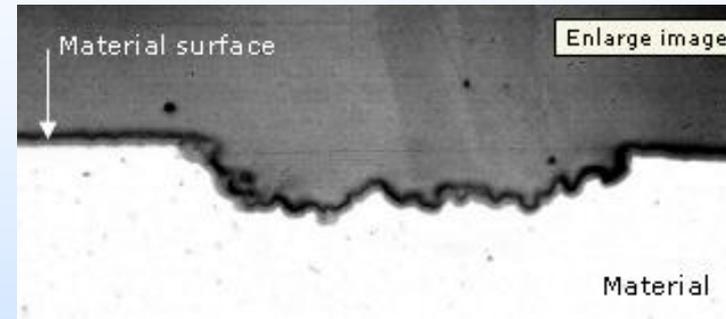
# Korrosions Arten

## Gleichmässig



Bei der gleichmäßigen Flächenkorrosion wird der Werkstoff von der Oberfläche aus nahezu gleichförmig abgetragen. Da dieser Vorgang berechenbar ist, wirkt er im Allgemeinen keine Probleme auf. Zum Beispiel verläuft die atmosphärische Korrosion an Stahlkonstruktionen ohne Beschichtungen häufig gleichförmig.

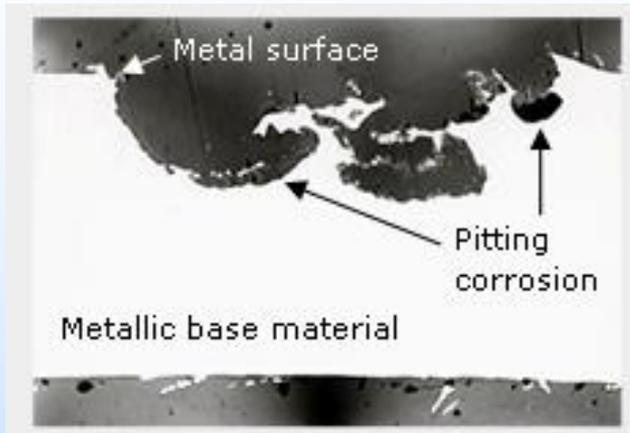
## Muldenkorrosion



Muldenkorrosion ist eine Form der örtlichen Korrosion. Dabei werden bei ungleichmäßigem Flächenabtrag Mulden gebildet, deren Durchmesser größer ist als ihre Tief

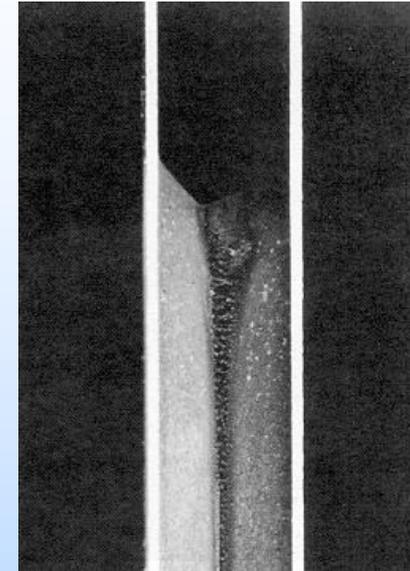
# Korrosions Arten

## Lochkorrosion



Lochkorrosion ist eine örtlich begrenzte Korrosion und hat unterschiedliche Erscheinungsformen. Typisch ist, dass die Tiefe der Lochfraßstelle meist größer ist als ihr Durchmesser und dass außerhalb des örtlichen Korrosionsangriffs praktisch kein Flächenabtrag vorliegt.

## Spaltkorrosion

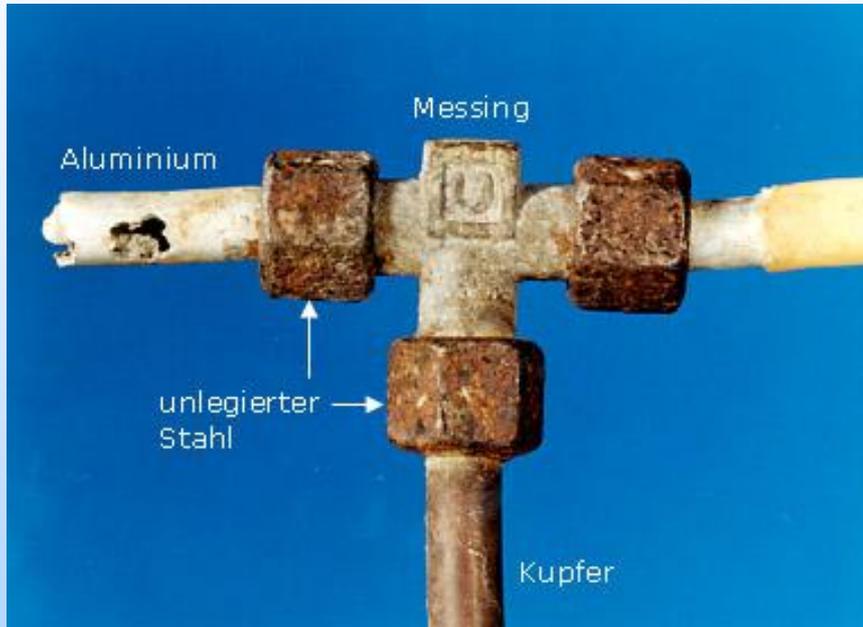


Spaltkorrosion  
an Stahlradiator

Spaltkorrosion ist eine örtliche Korrosion in Zusammenhang mit Spalten, die in bzw. unmittelbar neben einem Spaltbereich abläuft, der sich zwischen der Metalloberfläche und einer anderen Oberfläche (metallisch oder nichtmetallisch) ausgebildet hat." (DIN EN ISO 8044: 1999)

# Korrosions Arten

## Galvanische Korrosion



Bimetallkorrosion oder Kontaktkorrosion ist die Galvanische Korrosion, bei der die Elektroden von unterschiedlichen Metallen gebildet werden.”

(DIN EN ISO 8044: 1999)

Kontaktkorrosion an einer Verteilungsleitung aus diversen Metallarten

# Korrosions Arten

## Kavitationskorrosion



Kavitationskorrosion auf der Saugseite einer Kreiselpumpe

Kavitationskorrosion ist ein Vorgang, bei dem Kavitation und Korrosion gemeinsam beteiligt sind. Anmerkung: Kavitationskorrosion kann auftreten

z. B. in Rotationspumpen und an Schiffspropellern.”

(DIN EN ISO 8044: 1999)

# Korrosions Arten

## Korrosion unter Ablagerungen



Korrosion unter Ablagerungen im Inneren eines Warmwasserrohrs aus verzinktem Stahl (die Korrosionsprodukte wurden entfernt)

- Ursache für die Korrosion unter Ablagerungen ist die Bildung eines Belüftungs-elementes.
- Häufig handelt es sich bei den Ablagerungen um eingeschleppte oder in der Nachbarschaft entstandene Korrosionsprodukte.
- Es entsteht meist Muldenkorrosion unter Ablagerungen.

# Korrosions Arten

## Blasenbildung

- „Blasenbildung ist ein Vorgang, der als Folge von örtlicher Materialtrennung unterhalb der Oberfläche zu blasenförmigen Aufwölbungen der Oberfläche eines Objekts führt.
- Anmerkung: Blasenbildung kann z. B. an beschichtetem Metall als Folge des Verlusts des Haftvermögens zwischen der Beschichtung und dem Substrat auftreten, der durch Anreicherung von Produkten als Folge örtlicher Korrosion auftritt.
- Bei unbeschichtetem Metall können Blasen als Folge eines erhöhten inneren Wasserstoffdrucks auftreten.“

(DIN EN ISO 8044: 1999)

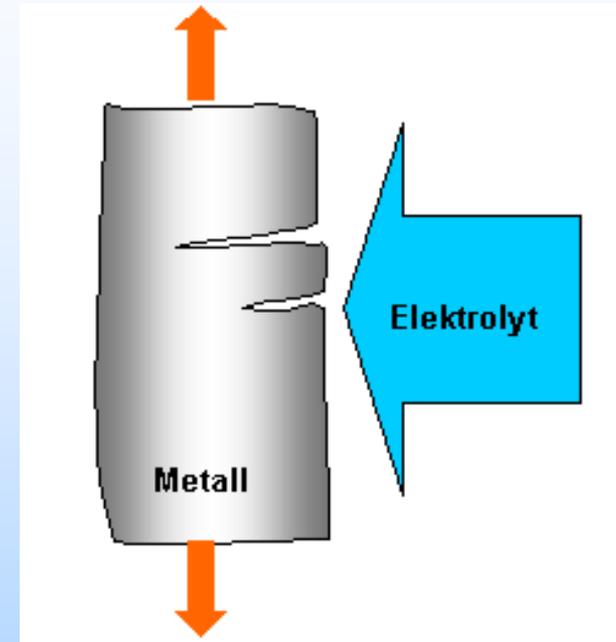


Blasenbildung in der organischen Beschichtung eines metallischen Bauteils durch Bildung von Korrosionsprodukten zwischen Beschichtung und Metalloberfläche

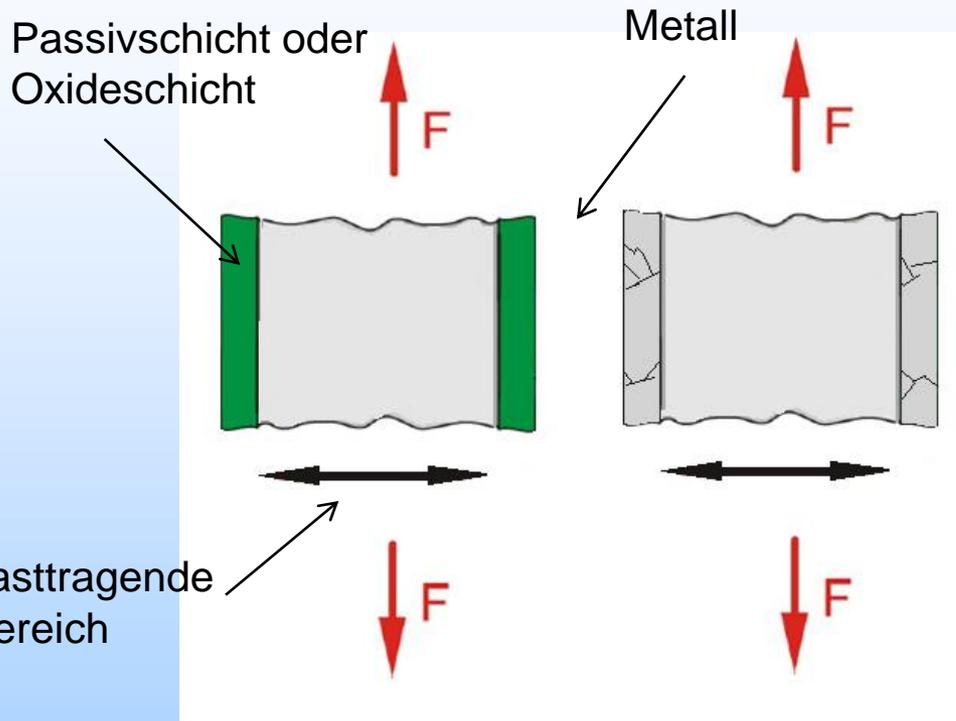
# Korrosion unter Einfluss mech. Spannung

- Spannungsrissskorrosion
- Schwingungsrissskorrosion

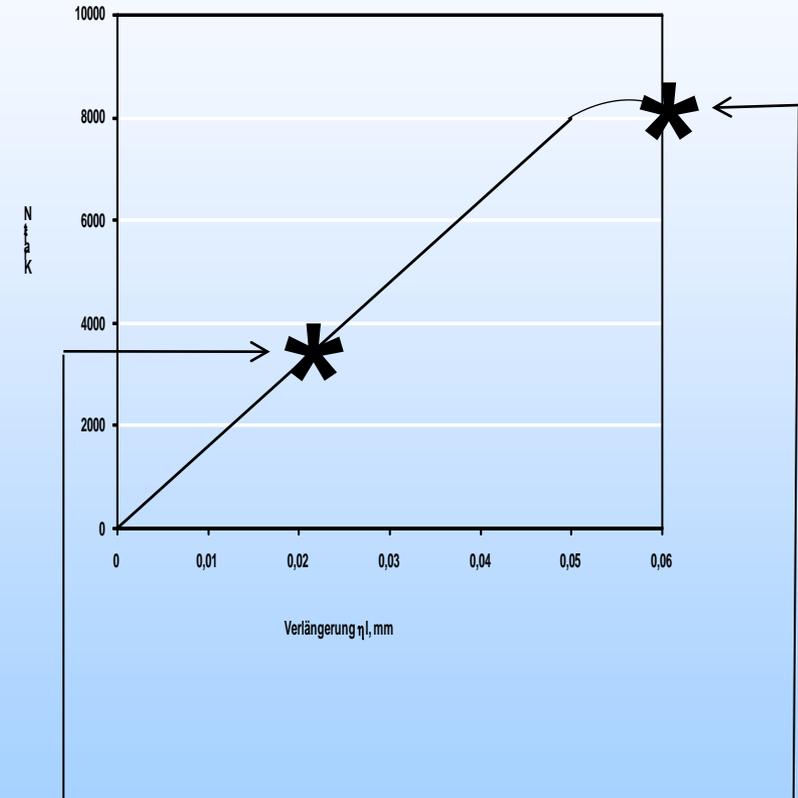
Bei gleichzeitigem Vorliegen von **statischen** oder **dynamischen Zugbeanspruchungen** und korrosivem Medium treten **Spannungsris**- oder **Schwingungsrissskorrosion** an metallischen Werkstoffen auf



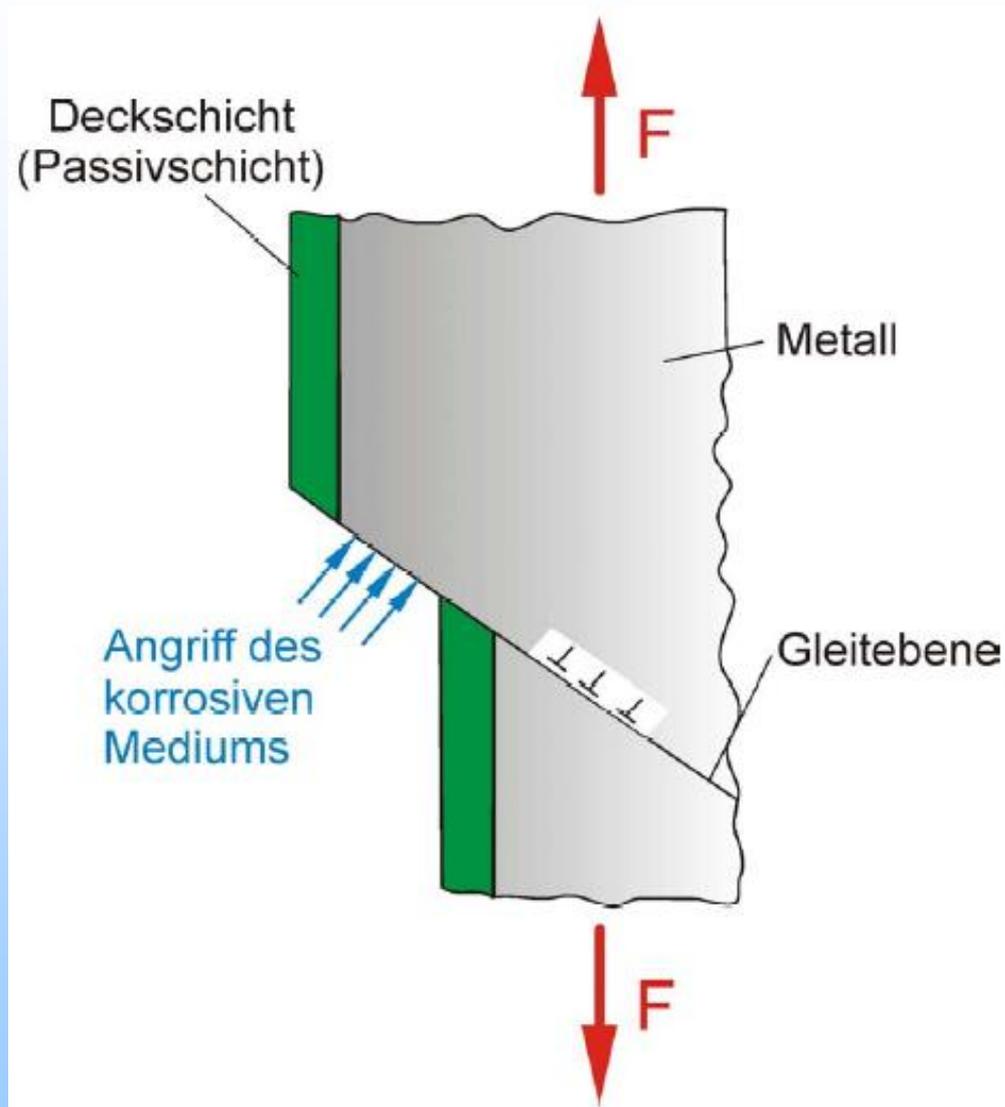
Under loading conditions, a reduction in the load-bearing section leads to premature fracture at lower stresses



Vorzeitig Bruch bei weniger spannung wegen die active umgebung



Normal Bruchspannung  
(Probe getestet bei  
atmosphär)



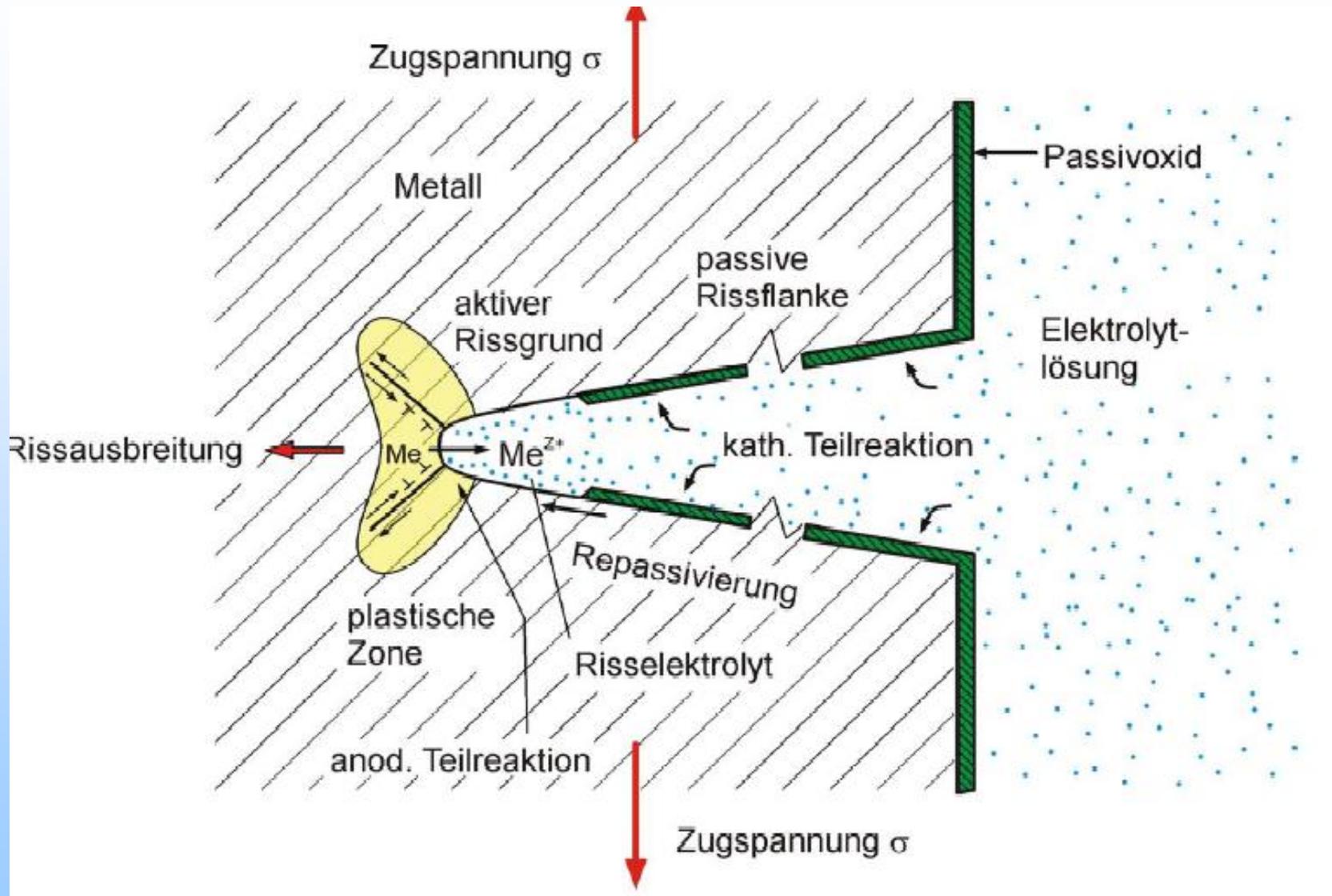
## Spannungsrißkorrosion (SpRK)

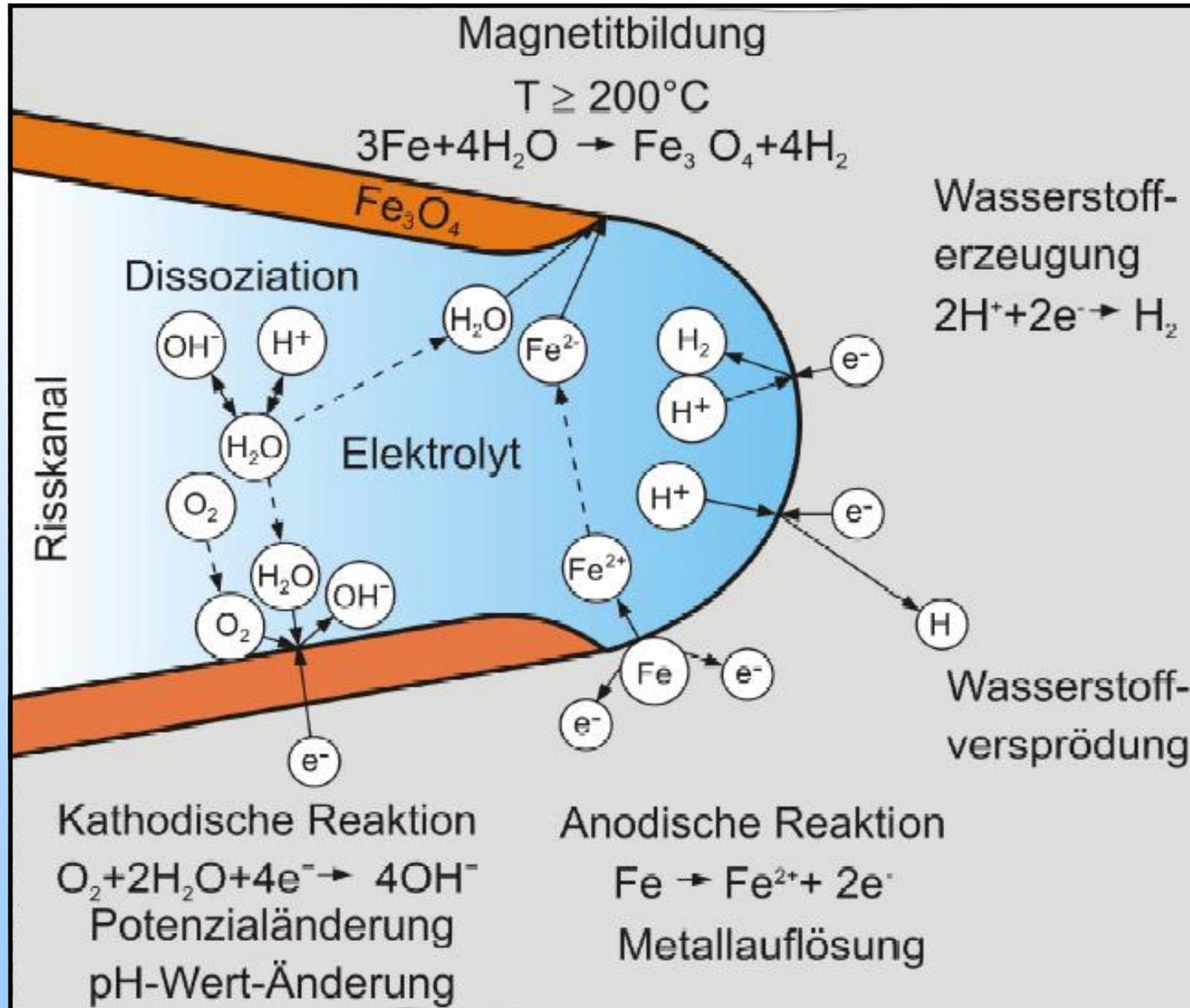
### Anodische Spannungsrißkorrosion

- Selektive Korrosion
- Tritt nur bei Werkstoffen mit Passivschicht oder schützender Deckschicht auf
- Drei-Phasen zu unterscheiden:
  1. Inkubationsphase und Riskeimbildung
  2. Mikrorissbildung und Fortpflanzung
  3. Reißphase (Gewaltbruch)

### Kathodische Spannungskorrosion

- Wirkt durch atomarer Wasserstoff (H) das die Korrosion auslösende Angriffsmittel
- Er entsteht entweder durch korrosive Prozesse oder durch kathodische Polarisation  
(Versprödung und Rissbildung führen)





**Anodische Spannungsrisskorrosion****Inkubationsphase und  
Riskeimbildung**

Lokalisierte Zerstörung der  
Passivschicht

- Durchtritt von Gleitbändern
- Durchschlag von  $\text{Cl}^-$  Ionen

**Mikrorissbildung und  
Fortpflanzung****Transkristalline SpRK**

Nicht-rostende und  
hochwarmfeste  
austenitische Stähle →

durch  $\text{Cl}^-$  Ionen  
Titanlegierungen

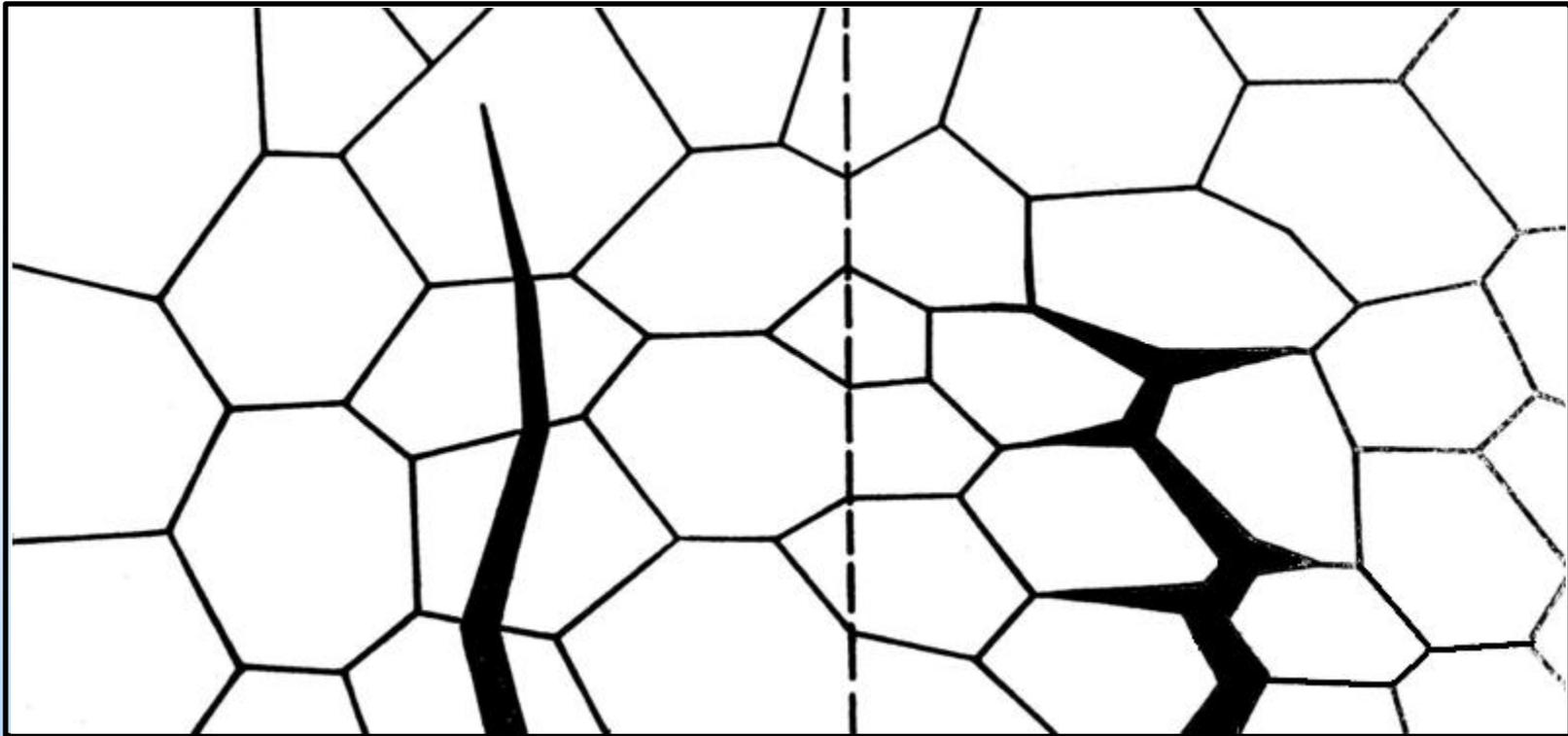
**Interkristalline SpRK**

Unlegierte und niedriglegierte Stähle →  
Laugen, Nitrat-Carbonatlösung

Austenitische Stähle in 300°C Wasser,  
Nickelbasislegierungen →  
Sensibilisierung,  $\text{O}_2$  – Gehalt im Wasser

Al-Legierungen (mit  $\text{Cl}^-$  und Feuchtigkeit)  
Cu und Cu -Legierungen (mit  $\text{NH}_3$  und  
Feuchtigkeit)

Schutzschichten bilden sich bevorzugt auf den Kornflächen;  
An Korngrenzen wird das Durchbruchpotential früher erreicht.  
Dieses Potential wird durch Zugspannungen erniedrigt  
→ Auflösung der KG = interkristalline SpRK



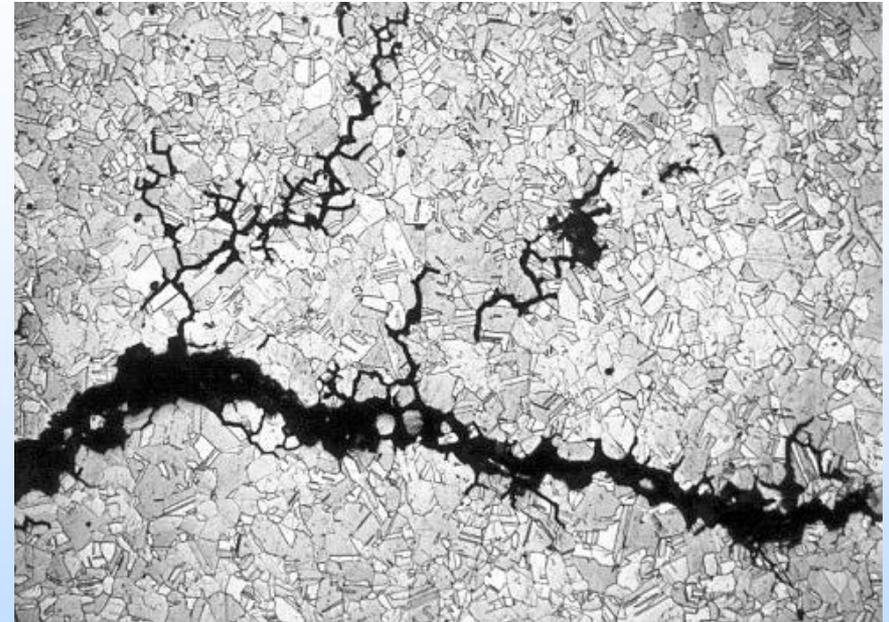
Transkristallin  
(durch die Gefügekorn)

Oberfläche,  
chemische  
Umgebung

Interkristallin



*Transkristalliner Verlauf der  
Spannungsrisskorrosion*



Interkristalline Spannungsrisskorrosion  
an einem Werkstück aus Kupfer

## Kathodische Spannungskorrosion Wasserstoffversprödung (Wasserstoffrissigkeit)

Kathodisch erzeugter atomarer Wasserstoff diffundiert in das Gitter, sammelt sich an Versetzungstaus und bewirkt hohe Eigenspannungen (auch Rekombination)

Innere Werkstofftrennungen, versprödung durch Senkung der Kohäsion zwischen Metallatomen

Keine Passivschicht erforderlich.

Tritt auch beim Beizen und Galvanisieren auf, auch Druckwasserstoff.

Negativ:

- Alle Substanzen, die Rekombination von H-Atomen zu H<sub>2</sub> hindern. (-S, -P, -C≡N cyan-Verbindungen)
- Verzögerter Sprödbruch bei Zeitstandsbeanspruchung sehr gefährlich

## Schwingungsrisskorrosion (SRK)

Tritt bei allen Metallen in allen wässrigen Medien auf  
Zusammenwirken von Schwingbeanspruchung und elektrochem.

### Korrosionsbeanspruchung

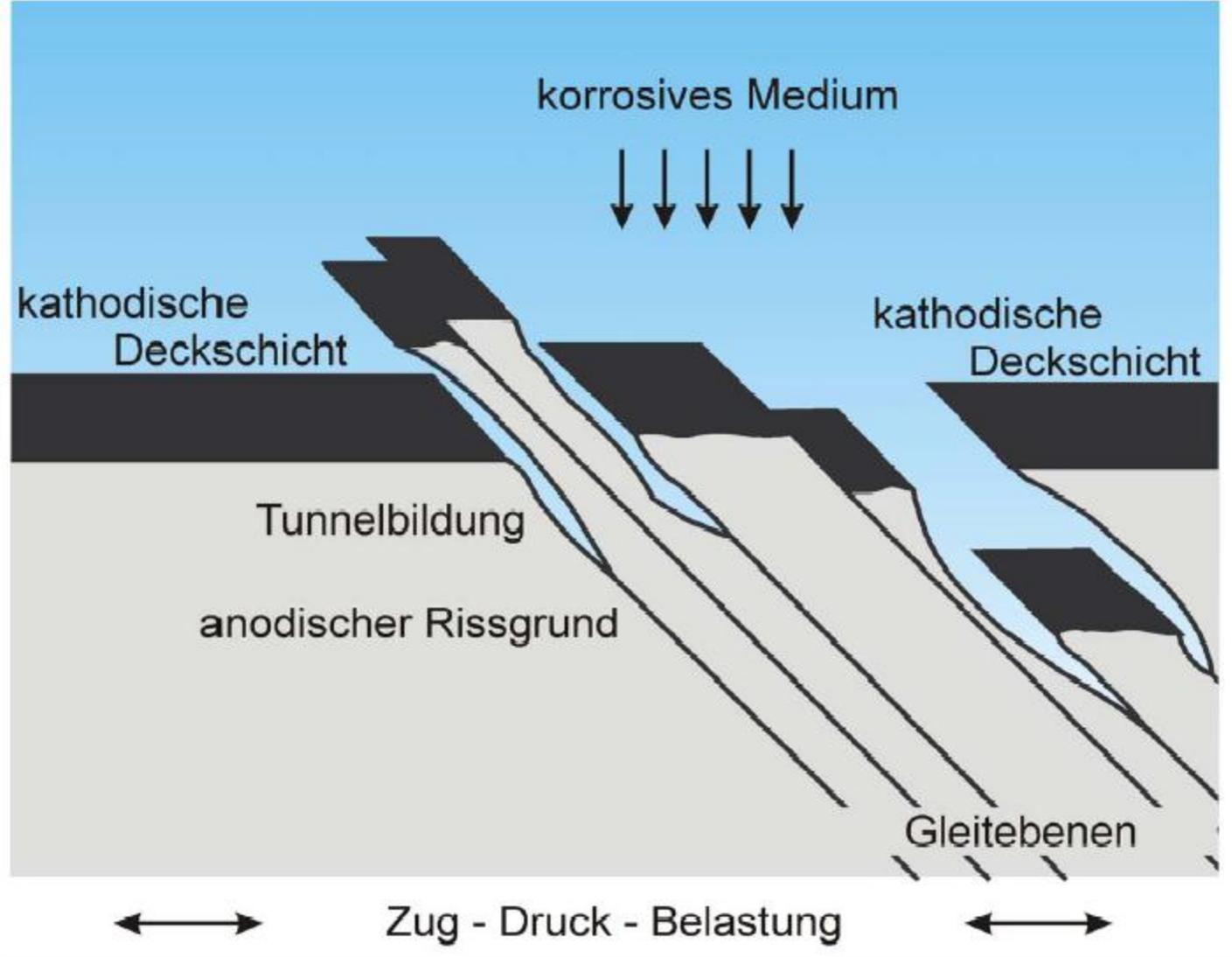
(meistens : Transkristallin Rissbildung)

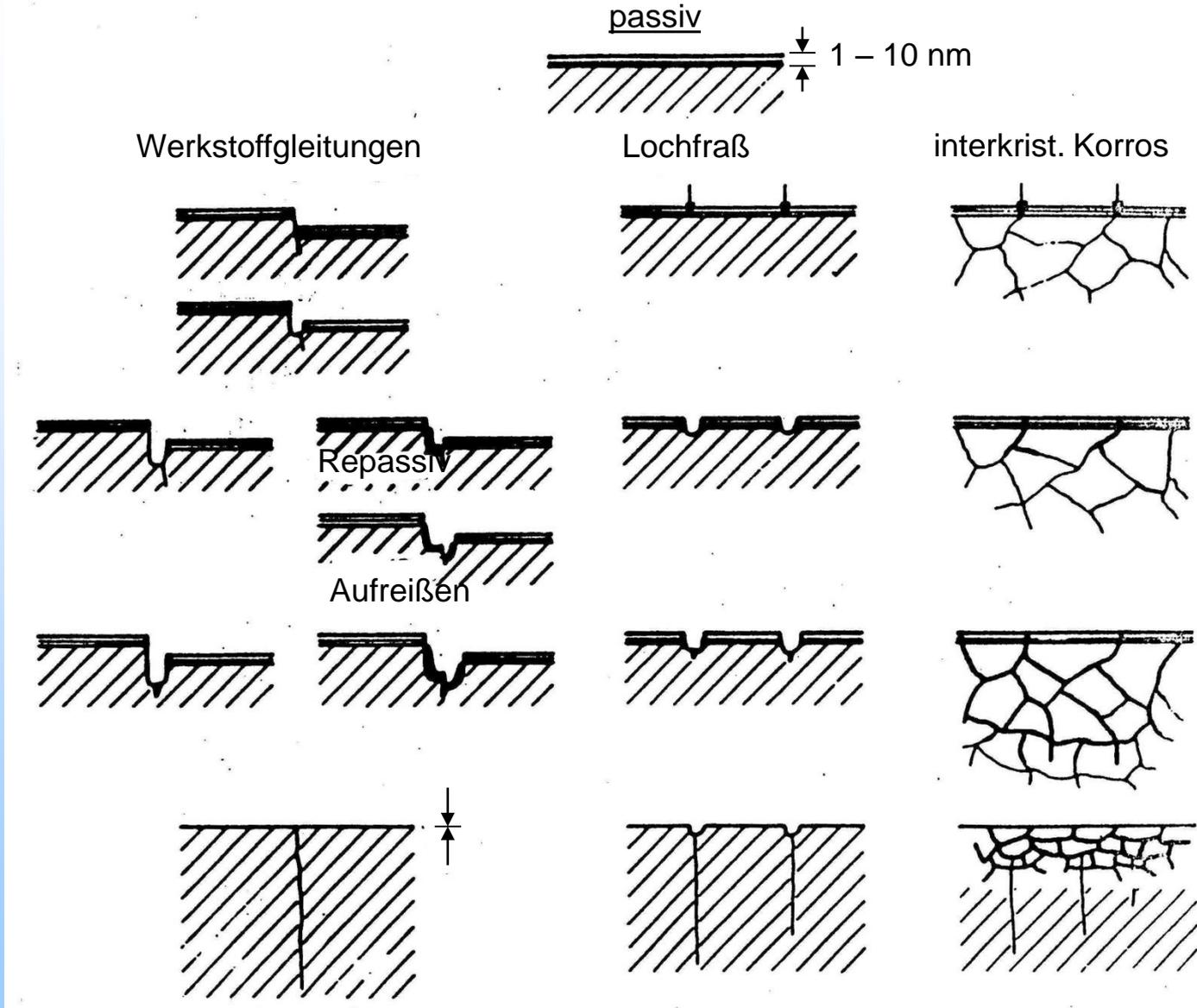
#### SRK in Aktivzustand

- Werkstoff geht in Lösung
- Korrosionsgrübchen wirken als Keime für Anrissbildung
- Im Grübchengrund treten plastische Verformungen auf; die gleitenden Werkstoffbereiche gehen bevorzugt in Lösung.
- Auftreten vieler Risse; zerklüftetes Bruchbild
- Rissflanken sind korrodiert
- Risse  $\perp$  Hauptnormalspannung
- Im Wesentlichen transkristallin

#### SRK in Passivzustand

- Tritt bei Werkstoffen mit Passivschichten auf
- Schwingbeanspruchung führt zum lokalen Gleiten  $\rightarrow$  Verletzung der Passivschicht
- Hochaktiver Bereich wird herausgelöst
- Repassivierungsschicht reißt erneut auf  $\rightarrow$  Anrissbildung und –fortpflanzung
- Risse vorzugsweise transkristallin
- Risse  $\perp$  zur Hauptnormalspannung, wenig verästelt
- Glatter Bruch mit narbigem Bruchbild
- Wöhlerkurve frequenzabhängig, da Korrosion Zeit braucht





# Hochtemperaturkorrosion in Gasen

Reaktion Metall (M) mit Gas ( $X_2$ ) zu einem festen Reaktionsprodukt (MeX) führt zu einer Schichtenordnung

M / MX/  $X_2$              $X_2$  :  $C_2$ ,  $Cl_2$  ,...etc.

Reaktionsprodukt MX trennt die Reaktionspartner M und  $X_2$  räumlich.

Da Reaktion nicht zum Stillstand kommt, muss ein reaktionspartner durch MX diffundieren.

- MX meist Ionengitter
- Diffusionsgeschwindigkeit → Problem der Fehlordnung

Gesamtreaktion: 4 Teilschritte

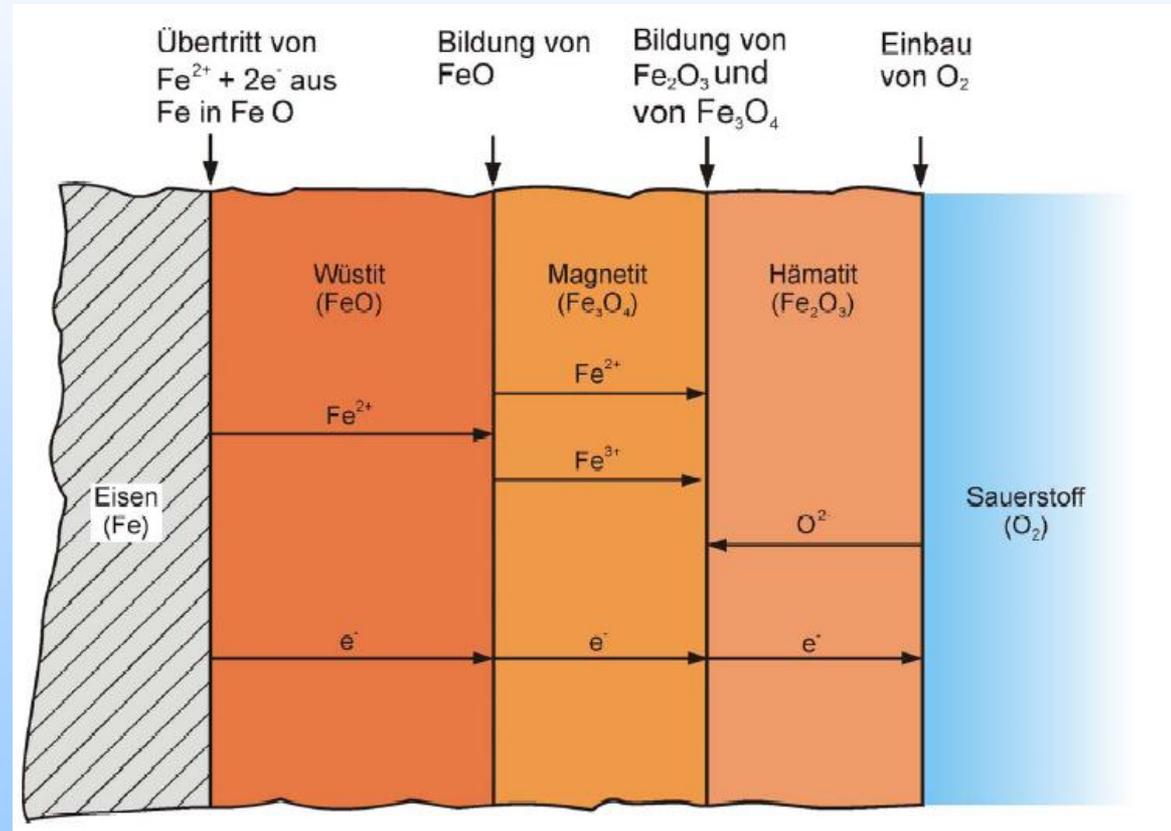
- 1) Übertritt von  $M^{n+}$ -Ionen und Elektronen aus dem M-Gitter in das MX-Gitter
- 2) Diffusion von  $M^{n+}$ -Ionen und Elektronen von innen nach außen und/oder Diffusion von Nichtmetallionen von außen nach innen und Elektronen von innen nach außen
- 3) Ionisierung des Gases  $X_2$  an der Phasengrenze MX/ $X_2$  und Einbau in das MX –Gitter
- 4) Antransport von  $X_2$  aus dem Gasraum an die MX-Oberfläche

## Diffusionsvorgänge und Phasengrenz-reaktionen bei der Oxidation von Eisen

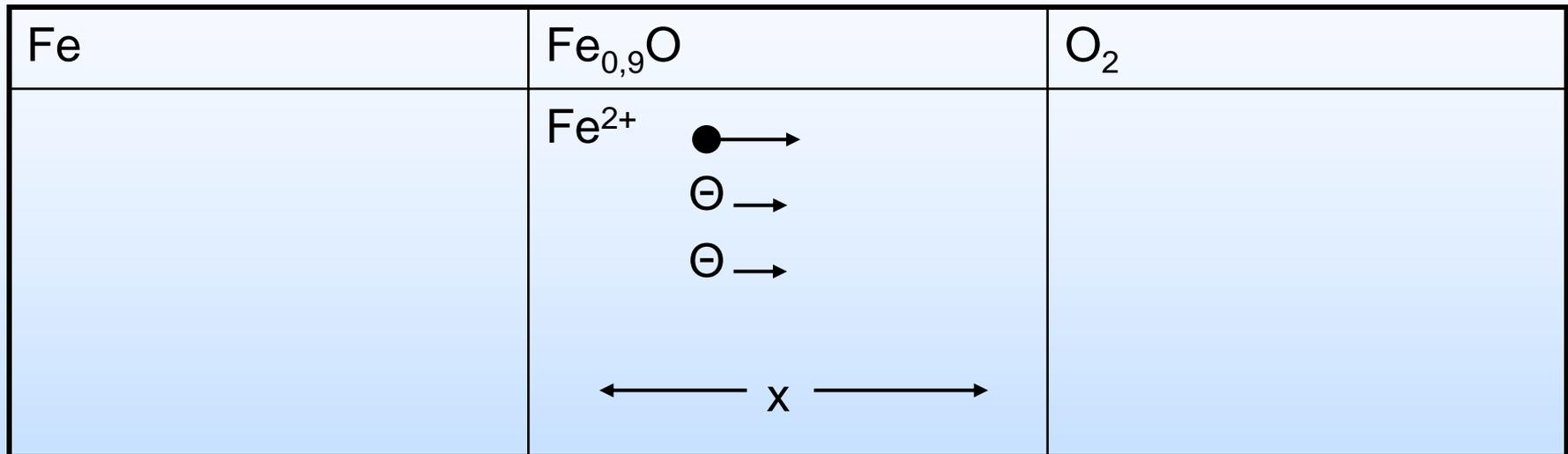
Bei trockener Oxidation bildet sich an der Metalloberfläche eine Deckschicht aus Reaktionsprodukten (Zunderschicht bei Gasen), die i.Allg. schichtenförmig aus Oxiden unterschiedlicher Wertigkeit besteht. Die Schichten sind in der Regel spröd und mikrorissig.

Reaktion Metall-Gas bei hohen Temperaturen:

1. Direkte Reaktion an der Oberfläche mit Sauerstoff  
 $\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{FeO}$  (**Wüstit**)
2. An Grenzfläche Magnetit/ Medium ( $\text{O}_2$ ) nur noch  $\text{Fe}^{3+}$  vorhanden, mit Sauerstoff Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (**Hämatit**)
3. Bei hohen Temperaturen ist Stofftransport durch Oxidschicht möglich (porös)  
 $\text{Fe}^{2+}$  oxidiert zu  $\text{Fe}^{3+}$  (Schicht mit  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ )  
 Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (**Magnetit**)



# Wachstum durch Diffusion der Ionen durch die Schicht:



Diffusionsvorgänge in einer Zunderschicht auf Eisen.

Fe<sup>2+</sup>-Ionen bewegen sich durch die FeO-Schicht an der Oberfläche und zum Ladungsausgleich die doppelte Zahl der Elektronen

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{1}{x}$$

$$x^2 = K^1 \cdot t$$

quadratisches  
Verzunderungsgesetz

$$K \sim D_T$$

$D_T =$  geringste Diff.-Geschw.

**END**

---

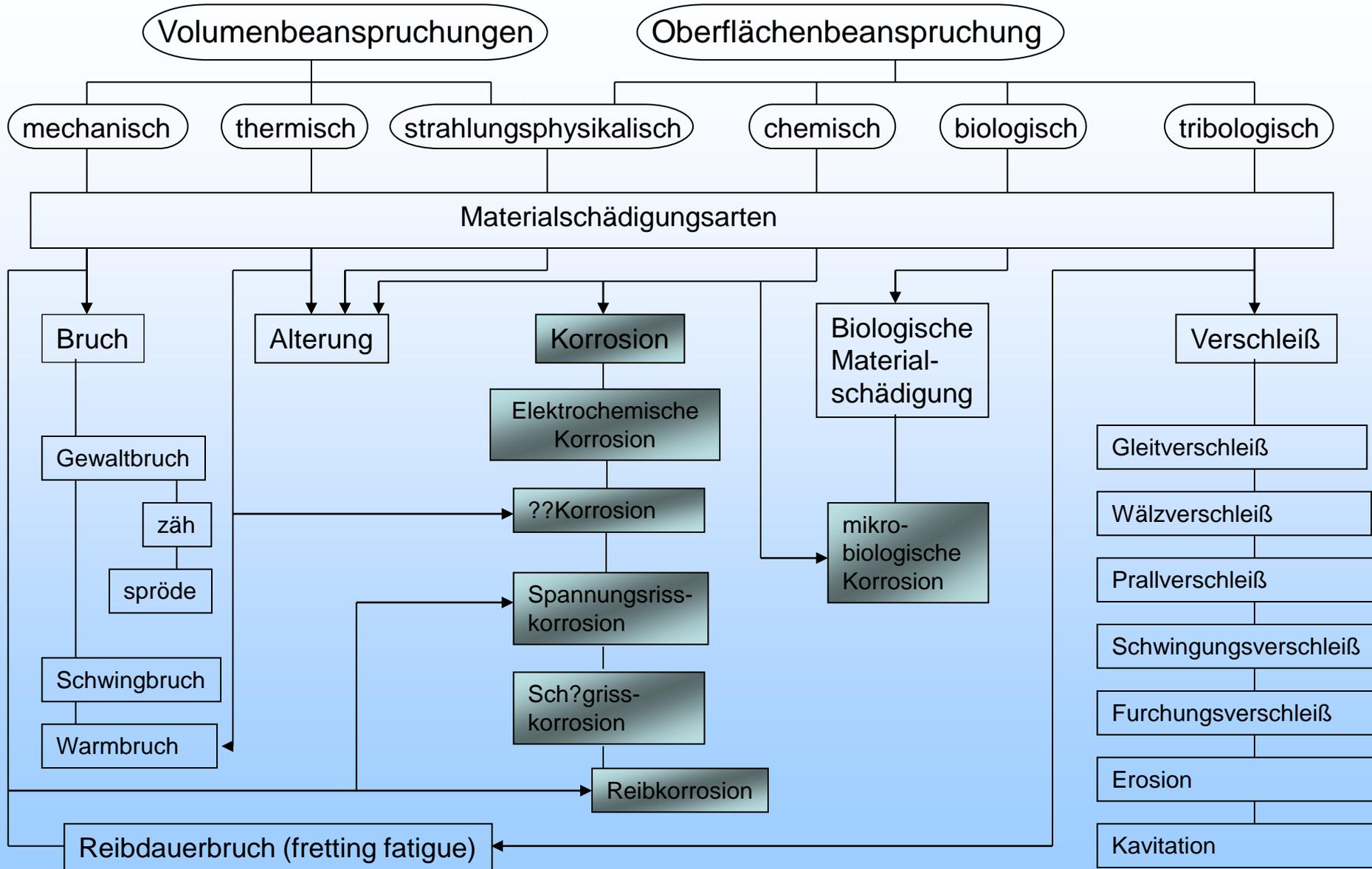


Bild 10-1. Materialerschädigungsarten: Übersicht