

Werkstofftechnik II

Korrosion und Korrosionsschutz

Verfasser:

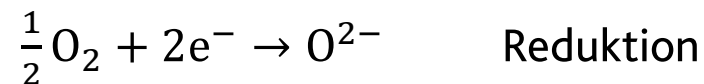
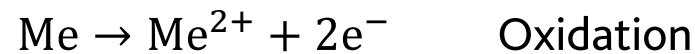
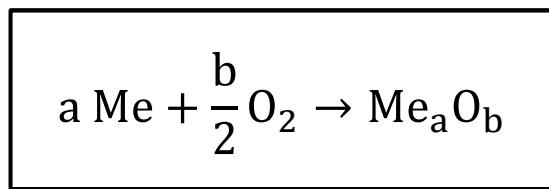
Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Christ

Agenda

- Korrosion und Korrosionsschutz
 - Elektrochemische Korrosion
 - Hochtemperaturkorrosion
- Normgerechte Werkstoffkennzeichnung
- Vom Rohstoff zum Bauteil
- Eisenwerkstoffe
- Aluminiumlegierungen
- Keramische Werkstoffe
- Polymerwerkstoffe
- Verbundwerkstoffe

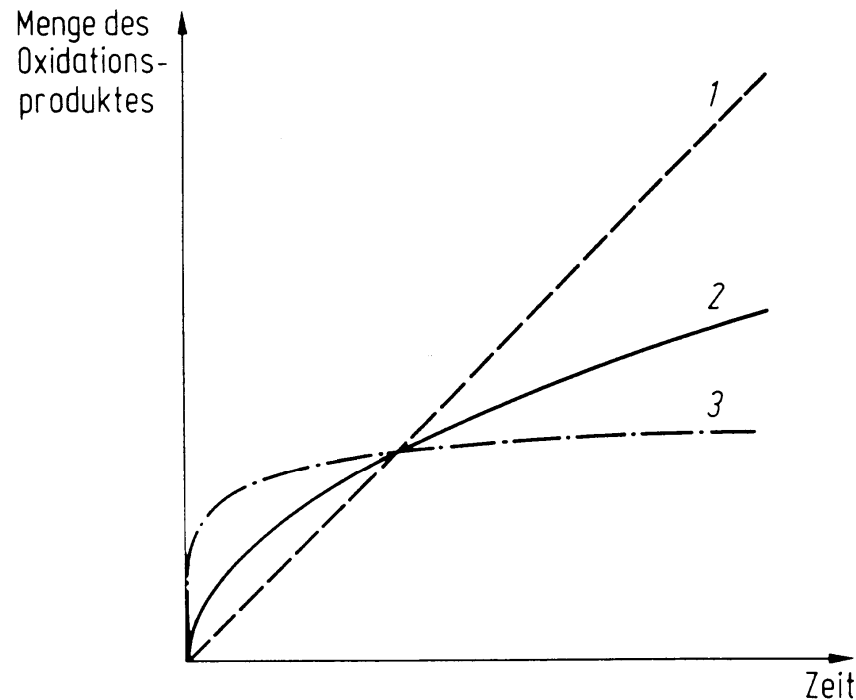
Zeitgesetze der Hochtemperaturoxidation

Die Oberfläche eines (meist metallischen) Werkstoffes befindet sich bei hohen Temperaturen in Kontakt mit einer Gasphase (kein Elektrolyt!), die mindestens eines der Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff oder Schwefel enthält. Es kommt zu einer chemischen Reaktion, die (für den häufigsten Fall der Reaktion mit Sauerstoff) folgendermaßen lautet:



Die Reaktion mit Sauerstoff wird auch als **Verzunderung** bezeichnet; es bildet sich Oxid (**Zunder**), das als festes Reaktionsprodukt die Metalloberfläche bedeckt.

Zeitgesetze der Hochtemperaturoxidation



- Kurvenverlauf 1 wird durch ein **lineares Zeitgesetz** der Form:

$$\frac{\Delta m}{S} = kt + \text{const}$$

beschrieben, welches bei porösen oder abblätternden Schichten gefunden wird

- Kurvenverlauf 2 gibt ein **parabolisches Zeitgesetz** wieder, welches auf eine diffusionskontrollierte Oxidation hinweist und am häufigsten beobachtet wird:

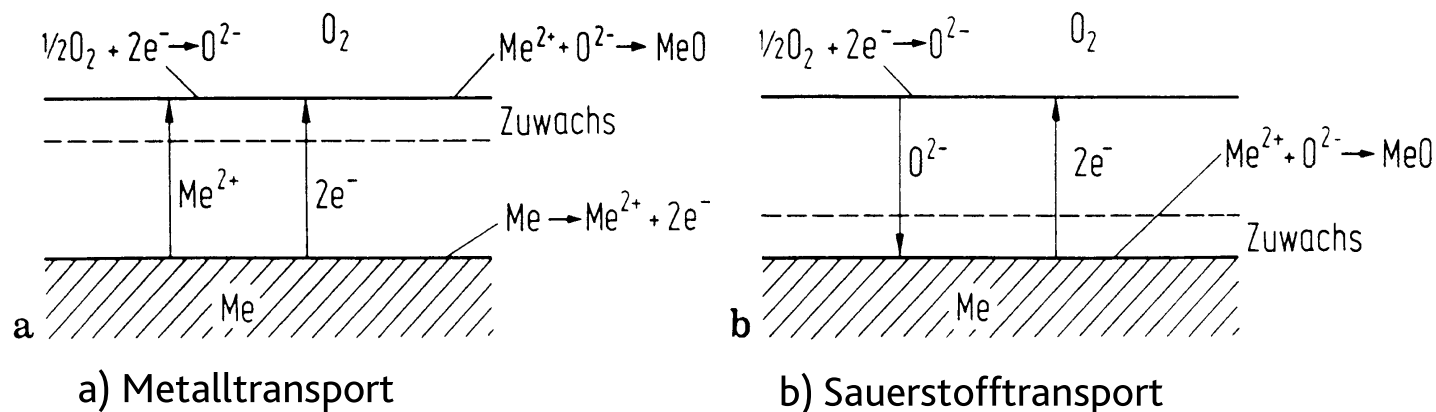
$$\frac{\Delta m}{S} = k'\sqrt{t} + \text{const}$$

- Kurvenverlauf 3 (logarithmisches Wachstumsgesetz) gilt bei niedrigen Temperaturen und dünnen Schichten, wo das Schichtwachstum fast zum Stillstand kommt:

$$\frac{\Delta m}{S} = k'' \ln \left(\frac{t}{\text{const}} + 1 \right)$$

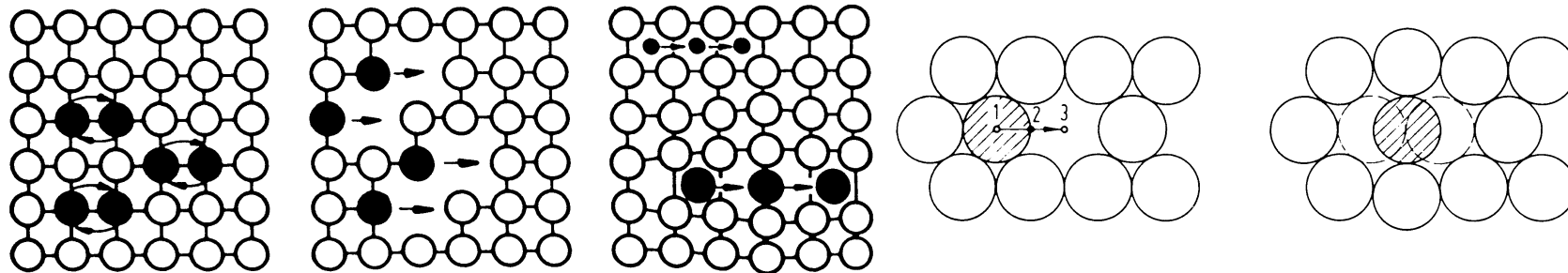
Grundmechanismus des parabolischen Zunders

- Durch die Bildung einer dichten und deckenden Oxidschicht werden die Reaktionspartner Me und O_2 voneinander getrennt.
- Die weitere Reaktion (Schichtwachstum) ist nur möglich, wenn zumindest eine der beiden Komponenten durch die Schicht transportiert werden kann.

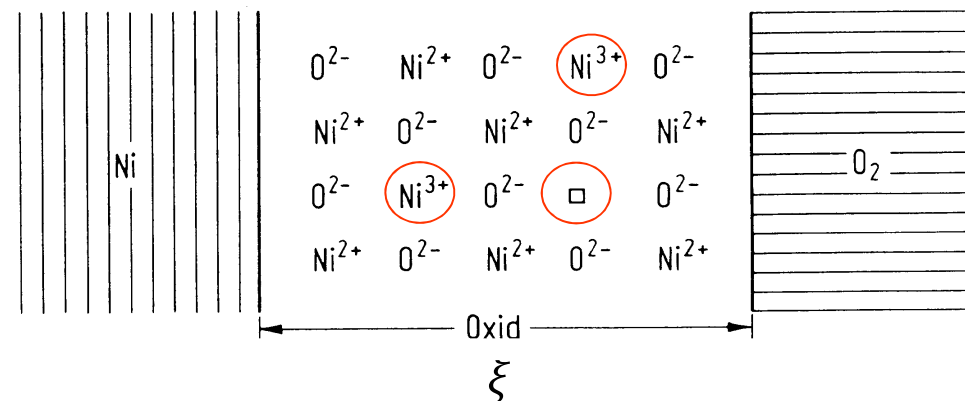


- Ist die Deckschicht ohne Risse und Poren, so kann ein Transport durch das Oxid (Ionenbindung!) nur durch Diffusion von Ionen über Punktdefekte (z.B. Leerstellen) erfolgen.

Stofftransport im Festkörper



Beispiel für die Fehlordnung in Oxiden:



NiO besitzt Leerstellen im Kationengitter, deren fehlende Ladung (Elektroneutralitätsbedingung!) durch dreifach positiv geladenen Kationen kompensiert wird.

Vereinfachte Herleitung des parabolischen Zundergesetzes

Betrachtet wird eine Oxidschicht mit der Dicke ξ . An der Grenzfläche Oxid/Gas liege eine konstante Konzentration $c_{\text{Me}^{z+}}^{\text{außen}}$ vor, an der Grenzfläche Metall/Oxid entsprechend $c_{\text{Me}^{z+}}^{\text{innen}}$.

Gemäß dem 1. Fickschen Gesetz gilt:

$$\frac{d\xi}{dt} \propto j_{\text{Me}^{z+}} = -D_{\text{Me}^{z+}} \cdot \text{grad}c_{\text{Me}^{z+}} = D_{\text{Me}^{z+}} \cdot \frac{c_{\text{Me}^{z+}}^{\text{innen}} - c_{\text{Me}^{z+}}^{\text{außen}}}{\xi}$$

Somit folgt:

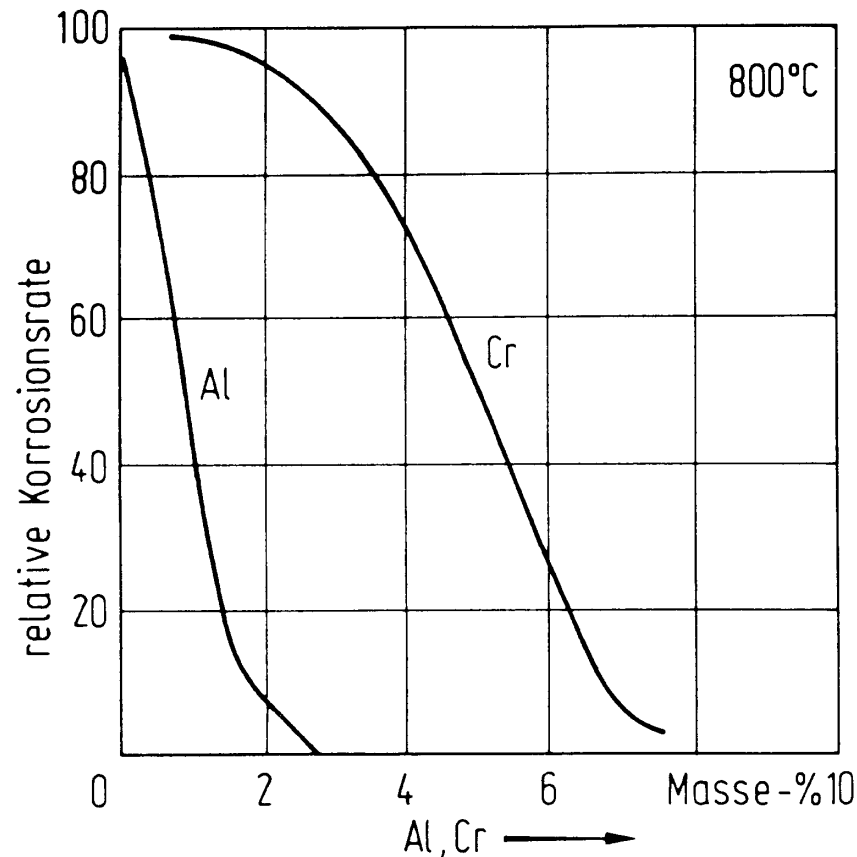
$$\frac{d\xi}{dt} \propto \frac{1}{\xi} \Rightarrow \xi \cdot d\xi = k_p \cdot dt$$

Integration nach Einführung der parabolischen Zunderkonstante k_p und Separation der Variablen:

$$\int_{\xi=0}^{\xi(t)} \xi \cdot d\xi = \int_{t=0}^t k_p \cdot dt$$

$$\xi^2(t) = 2 \cdot k_p \cdot t$$

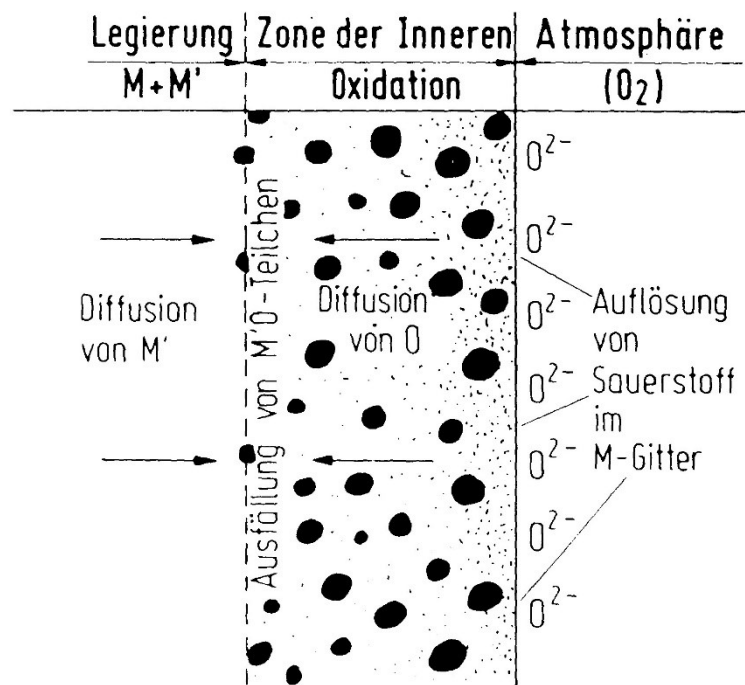
Einfluss von Legierungselementen



Einfluss von Chrom und Aluminium auf die
Oxidationsbeständigkeit von Stahl bei 800°C

- In der technischen Praxis erhält man zunderfeste Legierungen durch Zulegierung von Elementen, die langsam wachsende und mechanisch gut beständige Oxide bilden.
- Bei niedrigen Legierungselementkonzentrationen kommt es zur Bildung von Mischoxiden bis schließlich bei ausreichend hoher Chrom- bzw. Aluminiumkonzentration die wenig fehlgeordneten Oxide Chromoxid Cr_2O_3 bzw. Aluminiumoxid Al_2O_3 als "Schutzschicht" entstehen, was zu einer deutlichen Reduktion der Korrosionsrate führt.

Innere Oxidation

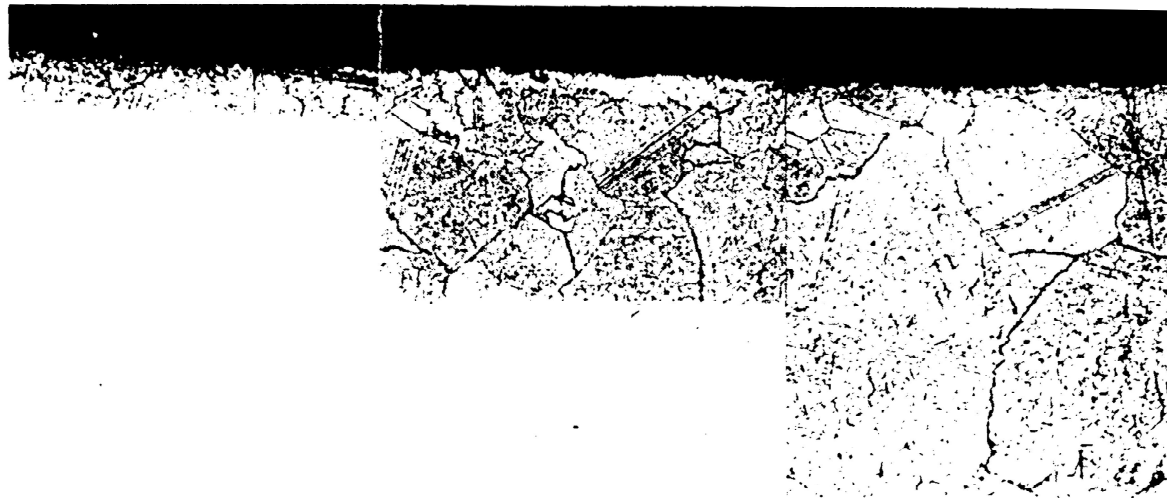


Schematische Darstellung des Vorganges der inneren Oxidation:
Der Vorgang ist diffusionskontrolliert und gehorcht einem parabolischen Zeitgesetz.

Enthält eine Legierung eine geringe Konzentration eines Legierungselementes, welches mit Sauerstoff ein sehr stabiles Oxid bildet (hohe Triebkraft), dann kann unter bestimmten Umständen die Oxidbildung im Werkstoffinneren in Form einer Oxidausscheidungsreaktion stattfinden. Analoge Vorgänge werden beim Angriff von C, N, S,... beobachtet.

Innere Oxidation

Für die technische Praxis ist die innere Oxidation gefährlich, da die Zone der inneren Oxidation relativ rasch in den Werkstoff vordringt und die Werkstoffeigenschaften verschlechtert (Versprödung).



Querschliffe von AgCd9-Bleichen nach 0,36h, 7,3h und 20,3h an Luft bei 600°C