

Korrosion in heißen Gasen

- 1. Einleitung**
- 2. Thermodynamische Betrachtungen**
- 3. Kinetische Aspekte der Schichtbildung**
- 4. Legierungsverhalten und Werkstoffauswahl**

Spezielle Literatur

Fragen zum Stoff

1. Einleitung

1.1. Begriffsbestimmung

Begriff Heißgaskorrosion: (basierend auf DIN EN ISO 8044)

➤ Alle Formen der

Reaktion eines Werkstoffs

bei **erhöhten Temperaturen**

mit trockenen **Gas** als einzigem Korrosionsmedium,

d.h. bei **Fehlen einer flüssigen Phase** auf der OF

(z.B. wässrige Elektrolytmedien)

Achtung: „Hydrothermale Korrosion“ = Hochtemperatur +
wässrige Phase (d.h. verbunden mit erhöhtem Druck)!

1.2. Typische Befunde bei metallischen Werkstoffen

B₂O₃: 580°C
Ni/Ni₃S₂: 635°C
Cr₂O₃ > 1000°

**Oxide schmelzend
oder flüchtig**
.....

**Oxidbildung
mit hoher
Reaktionsgeschw.,
„Verbrennung“**
..... Mg (Pulver)

**keine
Oxidbildung,**
Metall „edel“
Au, Ag, Pt
.....

korrosionshemmende
Oxidschichtbildung,
„Verzunderung“
..... Cu, Fe, Al (kompakt)

***Bedeutung von Thermodynamik und Korrosionskinetik
(u.a.!) für Beständigkeit/ Eignung!***

1.3. Ziele für Werkstoffverhalten

Gesamtziel: optimale Korrosions- und mechanische Eigenschaften bei (sehr) hohen Temperaturen!

- **Metallverlust:** $k_d \leq \dots 0,1\text{mm (Fe)} \dots / a$ (entspricht $0,09 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)!

vgl. „**Zunderbeständigkeit**“ bei bestimmter T gegeben, falls:

$k_{m, Me} < 1 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 120 h mit vier Zwischenabkühlungen und

$k_{m, Me} < 2 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei $T + 50 \text{ K}$!!

⇒ **stabile,** schützende **KPS!**

passende thermodynamische und kinetische Eigenschaften,
..... ^{hohe} Haftfestigkeit, Schmelzpunkt, ^{geringer} Dampfdruck!

- **Mechanische Eigenschaften:** hohe Festigkeit/ Zähigkeiten, optimales Ermüdungsverhalten, passende Ausdehnungskoeff.!

1.4. Auftreten hoher Temperaturen

Energieumwandlung über Wärmekraftmaschinen

- **Wärme → mechanische Energie:** Strömungs-/ Kolbenmaschinen (Gasturbine, Dampfmaschine, Ottomotor, ...)
- **Medien:** Verbrennungsgase ($T_1 > 1000 \text{ °C}$), Aschen, Wasserdampf

----> Heißgaskorrosion!

- **Wirkungsgrad:** (Kreisprozess) $\eta_{\max} = \frac{A_{\max}}{Q_1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow \dots$

► Superlegierungen auf Basis von Nickel → derzeit Einsatztemperaturen **bis 1100°C**.
Ziel ist Einsatztemperatur von bis zu **1400°C** → Wirkungsgrad erheblich gesteigert!

Quelle: (pressebox) Magdeburg, 11.04.2007

Werkstoffver-/bearbeitung

- Ur-, Umformen
- Trennen, Fügen (Schweißen, Laserbearbeitung, Sintern ...)
- Glühen, Härten
- Heizwicklungen in Öfen

**Technologischer Bedarf
an hohen T!**

Chemische Verfahrenstechnik

- **Erdölverarbeitung: hohe Temperaturen** 400 - >900 °C!
- **Synthesegasherstellung**

1.5. Chemisch-korrosive Beanspruchungen bei HT

Chemische Einflüsse bei industriellen Prozessen

- Sauerstoff, Wasserdampf → ... Metal Dusting
- CO₂, CO, CH₄ → Aufkohlungseffekt ▶ Synthesegase
- N-haltige Komponenten → **Nitridierung** ▶ NH₃-Herst., -Oxidation
- S-, Cl-, F-haltige Komponenten → **Nicht-Oxid-KP**
▶ Erdölverarbeitung, PVC, TiO₂-Herst., Müllverbrennung, Kerntechnik
- Wasserstoff → **H-Versprödung** ▶ Cracken, ...NH₃ Herstellung
- Aschen → **Heißasche-K.** ▶ Öltraffination, Verbrennungsprozesse

Zusätzliche Belastungen

- Drücke ▶ Ammoniaksynth.: 400-650 °C, max. 50 MPa = 500 bar!
- Fliehkräfte ▶ Turbinen: Laufschaufeln: ca. 1000 °C, 200 MPa!
- abrasive Komponenten
- Warm-, Temperaturwechsel/festigkeit!

2. Thermodynamische Betrachtungen

2.1. Freie Reaktionsenthalpie und GG-Konstante

Nicht abgeschlossene Systeme, Grundlagen

ai: Aktivität
thermodyn.
wirksame Konz.

- **Energieaustausch möglich**, isobar-isotherm, T variabel
- **Zustandsgröße: freie Enthalpie G** (thermodyn. Pot., Gibbs-Energie)

- **Mischphasen: Addition der chem. Potentiale μ_i**

$$G = \sum v_i \mu_i \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Standardzustand (...⁰):
stabile Modifikation,
 $a = 1$, $p = 1$ bar, belieb.
 T ; $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- **Chem. Reaktion:** $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

**stöchiometrisch richtige
Bilanzierung der chemischen
Potentiale μ_i ($v_{C,D} > 0$, $v_{A,B} < 0$!)
= „Endprod.-Ausgangsprod.“**

$$\sum \dots v_i \mu_i \dots = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

a_i - Aktivitäten, $\Delta_r G$ - freie Reaktionsenthalpie,
 v_i - stöchiometrische Koeffizienten („ny“)

- **Chem. Gleichgewicht: kein Reaktionsumsatz, $dG = \sum v_i \mu_i = 0$**

$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

mit
$$K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

K_a - GG-Konstante
(MWG, *Guldberg & Waage*, 1867)

- **Freiwilligkeit: Abnahme von G , \rightarrow Min.; $\Delta G_r, \Delta G_r^0 < 0$! $K_a \gg 1$!**

2.1. Freie Reaktionsenthalpie und GG-Konstante

Berechnungswege für die freie Standardreaktionsenthalpie

- 1) aus chem. Standardpotenzialen μ_i^0 der End-/ Ausgangsprodukte i (für T , tabelliert)

$$\Delta_r G^0 = \sum v_i \mu_i^0$$

- 2) aus Standard-Reaktionsenthalpien und -entropien ΔH_r^0 , ΔS_r^0

$$\Delta_r G^0 = \dots \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \dots$$

mit

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i H_{f,i}^0 \quad \Delta_r S^0 = \sum v_i S_{f,i}^0$$

H_f^0 , S_f^0 – Standard**bildungs**enthalpien, -entropien der Reaktionsteilnehmer (für T , tabelliert)

- 3) aus GG-Konstanten K_a bzw. GG-Drücken p

2.2. Hochtemperatur-Korrosions-Reaktionen im GG*

Anwendung für typische korrosionsrelevante GG-Reaktionen



- freie Standardreaktionsenthalpien

$$\text{allg.: } \Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

$$\Delta_r G_1^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}_m \text{O}_n}}{a_{\text{Me}}^m \cdot p_{\text{O}_2}^{n/2}}$$

$$\Delta_r G_2^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}_m \text{O}_n} \cdot p_{\text{H}_2}^n}{a_{\text{Me}}^m \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^n}$$

Achtung: für reine feste Phasen $a_i = 1!$

- GG-Konstanten, GG-Drücke

$$K_{a,1} = \dots$$

$$\Delta_r G_1^0 = -RT \cdot \ln K_{a,1} = +\frac{n}{2} RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}$$

$$K_{a,2} = \dots$$

$$\Delta_r G_2^0 = -RT \cdot \ln K_{a,2} = -nRT \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

* Nicht abgeschlossenes System; isobar-isotherm, T var., "kein Reaktionsumsatz"

2.2. Hochtemperatur-Korrosions-Reaktionen im GG

Bsp. 1: Bildung von NiO bei $T = 1000$ K lt. $\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$

Tab.: $\mu^0(\text{Ni}) = -45$ kJ/mol, $\mu^0(\text{O}_2) = -220,8$ kJ/mol, $\mu^0(\text{NiO}) = -304,8$ kJ/mol

$\Delta_r G^0 = \dots -150$ kJ/mol.....; $\lg K_a = -\Delta_r G^0/2,3RT = \dots$; $K_a = \dots$

Bsp. 2: Bildung von Cu_2O , CuO und Cr_2O_3 (O_2 ; H_2O) sowie von Fe_2O_3 (CO_2 !)

KP	Gl.	T K	$\Delta_r H^0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r S^0$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r G^0$ * kJ mol ⁻¹	$\lg K_a$	$\lg(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$	$\lg(p_{\text{H}_2}/\text{bar})$
Cu₂O	(1)	1200	-167	-71	-81	3,5	-7,0	
CuO	(1)	1200	-149	-82	-50	2,2	-4,5	
.....								
Cu₂O	(2)	1200	+82	-16	+101	-4,4		-4,4
⇒ ...								
Cr₂O₃	(1)	1200	-1128	-252	-826	36	-24	
⇒ ...								
2Fe+3CO₂→Fe₂O₃+CO			+35,3	+7,2	+26,7	-1,2		
⇒ ...								

2.2. Hochtemperatur-Korrosions-Reaktionen im GG

- **Bewertung**

⇒ **Triebkraft/ GG-Lage/ Stabilität** charakterisierbar durch $\Delta_r G^0$, $[\lg]K_a$ oder $[\lg]p(\text{O}_2)$ bzw. $[\lg]p(\text{H}_2)$!



Für freiwillige Reaktionen mit GG stark auf rechter Seite ...

$\Delta_r G^0$	<0	<0
$\lg K_a$	>0	>0
K_a	>1	>1
$\lg p(\text{O}_2)$	<0	-
$p(\text{O}_2)$	<1	-
$\lg(p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}))$	-	>0
$p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$	-	>1

2.3. Temperaturabhängigkeit

GG-Lage bei beliebiger Temperatur: Daten nicht tabelliert!

van't Hoffsche Reaktionsisobare

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- $\Delta_r H^0 = f(T)$: (C_p - Molwärme für konst. Druck)

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad \Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \Delta \int_{T_1}^{T_2} C_p / T \, dT$$

- $\Delta_r H^0 \approx \text{konst.}$:

$$\ln K_a(T_2) = \ln K_a(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K_a -Daten von $T_1 \rightarrow T_2$!

Für $T_2 > T_1$:

2.3. Temperaturabhängigkeit

Beispiel 1: Temperaturabhängigkeit der GG-Konstanten bei Oxidation zu Cr_2O_3 ; grafische Darstellung

Prod. Gl.	T K	$\Delta_r H^0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r S^0$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r G^0$ kJ mol ⁻¹	$\lg K_a$	$\lg(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$
Cr_2O_3 (1)	298	-1141	-274	-1059	186	-124
	400	-1139	-268	-1032	135	-89,8
	800	-1132	-256	-927	60	-40,4
	1200	-1128	-252	-826	36	-24
	⇒ ...					

$$\lg K_a = A - \Delta H^0/RT = -1135 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = f(T)???$$

2.3. Temperaturabhängigkeit

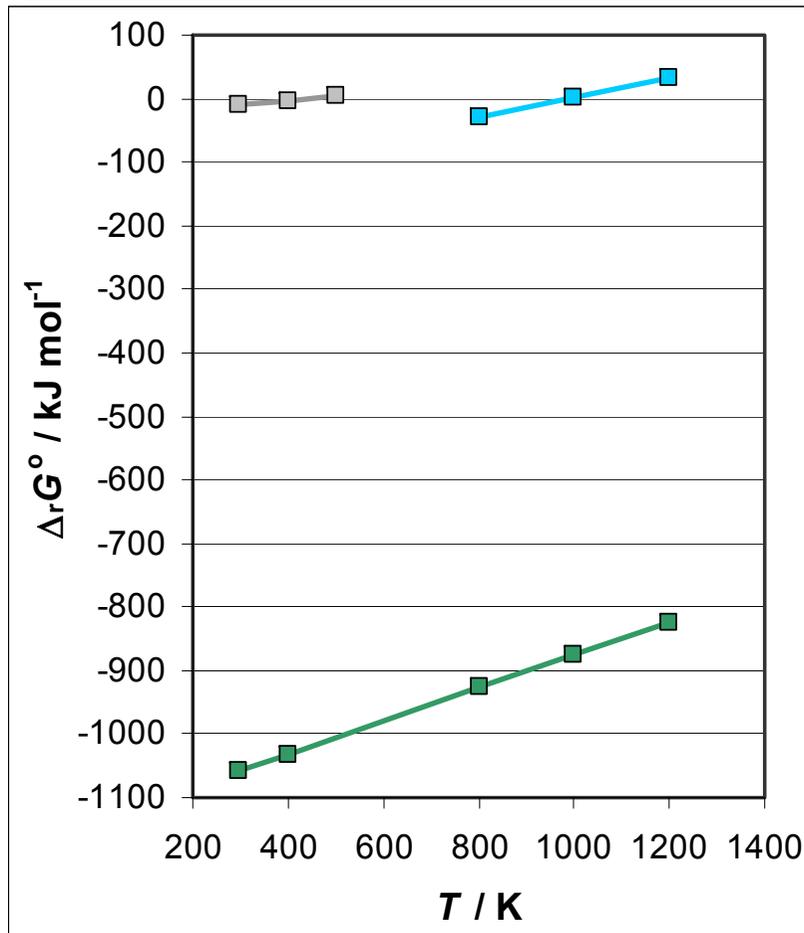
Beispiele 2, 3: Temperaturabhängigkeit der Oxidation zu Ag_2O sowie der Oxidation von Fe durch CO zu FeO

Gl.	T K	$\Delta_r H^0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r S^0$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r G^0$ kJ mol ⁻¹	$\lg K_a$	$\lg(p_{\text{O}_2, \text{CO}}/\text{bar})$	
$2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$	298	-30,9	-67,4	-10,8	1,9	-3,8	
	400	-30,5	-66,4	-3,9	0,5	-1,0	
	460 (van't Hoff, $T_1=400\text{K}$)			0,02	-0,003	0,005	
→							
$\text{Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{FeO} + \text{C}$	800	-153	-155	-29,0	+1,89	-1,89	freiwillig
	1000	-153	-155	1,94	-0,101	0,101	
	1200	-154	-156	+32,9	-1,43	+1,43	nicht freiwillig
→							

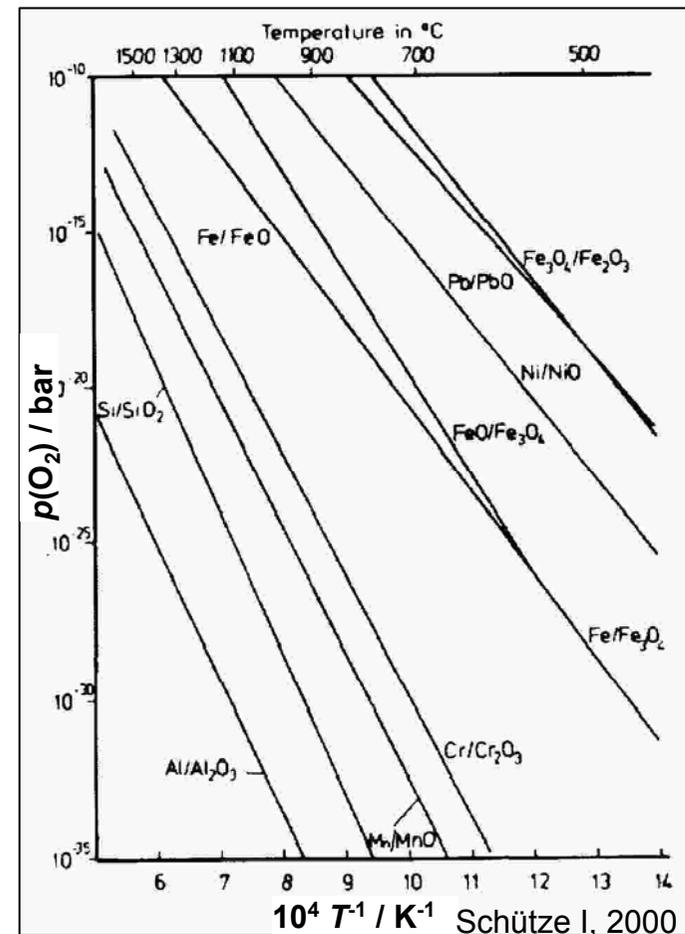
2.3. Temperaturabhängigkeit

Grafische Darstellungen

$\Delta_r G^0$ vs. T , Ellingham-Diagramm



GG-O₂-Drücke als $\lg p(\text{O}_2)$ vs. $1/T$



2.4. KP-Stabilität bei unterschiedlichen Oxiden

Fall A: *Welche Phase* ist bei *gleicher stöchiometrischer KP-Zusammensetzung stabil*?

▶ TiO₂ als Modifikation Rutil

$\Delta_r G^0 = -763,2 \text{ kJ/mol}$

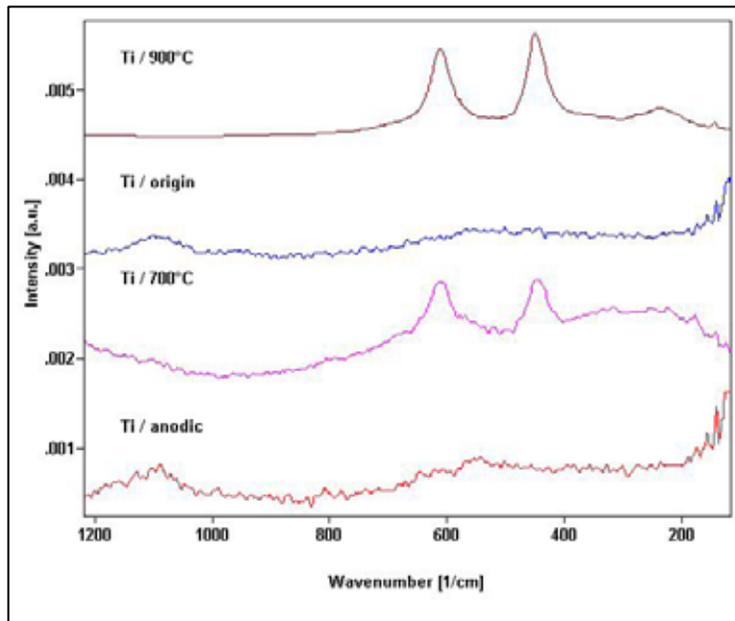
⇒ eigentlich stabil,

oder TiO₂ Anatas

$= -759,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1000 K)}$



aber sehr geringe Differenz in Triebkraft!



Beispiel: *Ramanspektrometrische Messungen an oxidiertem Ti;*

Indikation von Rutil nach *thermischer Oxidation* bzw. amorphem Oxid nach *anodischer Oxidation*

Quelle: Thieme & Born, 2004

2.4. KP-Stabilität bei unterschiedlichen Oxiden

Fall B: *Welches KP Me_mO_n ist stabil gegenüber O_2 bei Vorliegen unterschiedlicher Wertigkeiten* (unterschiedliche stöchiometrische KP-Zusammensetzungen/ Gleichungen)?



Antwort: Normierung von $\Delta_r G^0$ durch Bezug auf **1 Grammatom Me** → $\Delta_r G^0/m$; das Oxid mit negativstem Wert ist stabil!

(1) 1x Cu in Gleichungen!

pro Formeleinheit

$$\frac{1}{2} \Delta_r G^0(2Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Cu_2O, 1200 K) = -40,5 \text{ kJ FU}^{-1} >$$

$$\Delta_r G^0(Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO, 1200 K) = -49,9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ negativer!}$$

⇒ **im Kontakt mit O_2 ist** CuO stabil

Probe: $\Delta_r G^0(\frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow CuO, 1200 K) = -9,4 \text{ kJ FU}^{-1}$ –
Reaktion freiwillig!

Aber: **Welches Oxid ist im Kontakt mit dem Metall stabil?**

(1) $\Delta_r G^0(CuO + Cu \rightarrow Cu_2O, 1200 K) = -31,1 \text{ kJ FU}^{-1} \Rightarrow \dots Cu_2O$

2.4. KP-Stabilität bei unterschiedlichen Oxiden

Fall C: *Wie sind die wechselseitigen Reduzierbarkeitseigenschaften* bei Vorliegen von *Metall und KP verschiedener Elemente?*

▶ CuO durch Cr reduzierbar **oder:** Cr₂O₃ durch Cu (1)

▶ Fe₂O₃ durch Al **oder:** Al₂O₃ durch Fe (2)

▶ CO durch Fe **oder:** Fe₂O₃ durch C reduzierbar (3)



Antwort: Normierung von $\Delta_r G^0$ durch Bezug auf **1 Mol O₂**

(in Redoxreaktion austauschbar) $\rightarrow \Delta_r G^0/(n/2)$: Je negativer der Wert, umso größer ist die Fähigkeit eines Metalls, andere Oxide zu reduzieren, bzw. umso höher ist die Stabilität des entsprechenden Oxids gegenüber einer Reduktion!

(1) $2 \Delta G_r^0(\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}, 1200 \text{ K}) = 2 * (-50 \text{ kJ mol}^{-1}) >$

$\frac{2}{3} \Delta G_r^0(2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3, 1200 \text{ K}) = \frac{2}{3} * (-826 \text{ kJ mol}^{-1})$ wahrscheinlicher

\Rightarrow Wert für $\frac{2}{3}$ Cr₂O₃ geringer, d.h. CuO durch Cr reduzierbar!

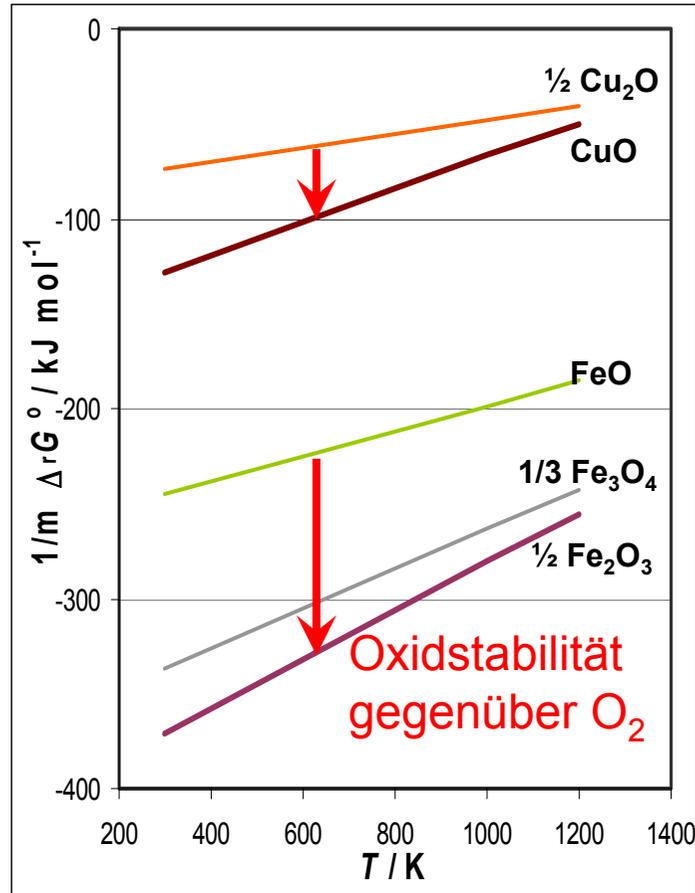
vgl. $\Delta G_r^0(\frac{4}{3}\text{Cr} + 2\text{CuO} \rightarrow \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Cu}, 1200 \text{ K}) = -451 \text{ kJ FU}^{-1}$

(2) Aluminothermisches Schweißen (Fe-Oxide + Al)

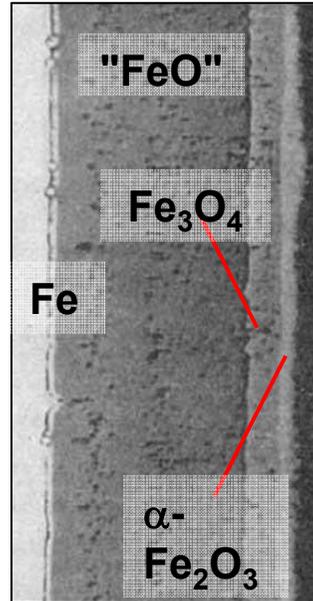
Vorlesung Werkstoffwissenschaft - Thema Heißgas-Korrosion (Dr. M. Thieme) - WS 2010/11

2.4. KP-Stabilität bei unterschiedlichen Oxiden

Ellingham-Diagramme $\Delta_r G^0$ vs. T für Stabilitätsvergleiche

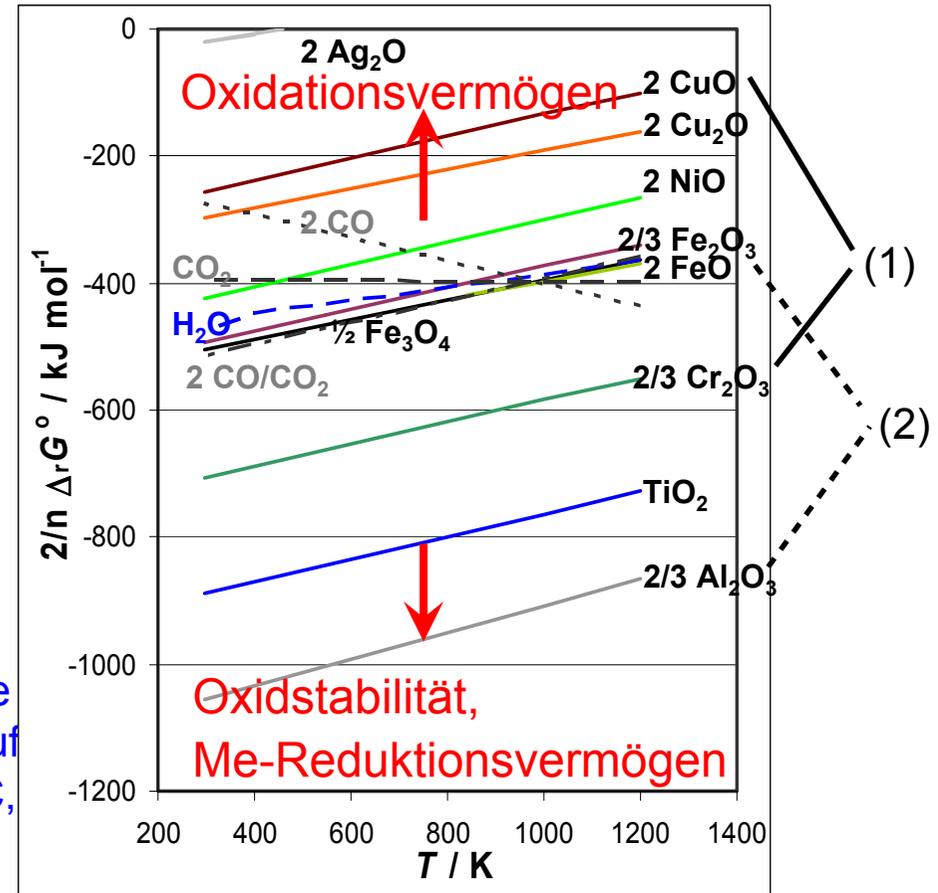


Rohdaten: KKH, 1991



Bsp.: Schnitt durch mehrlagige Zunderschicht auf Fe; Luft, 1000 °C, 5 h

Quelle: Lexikon der Korrosion, 1970



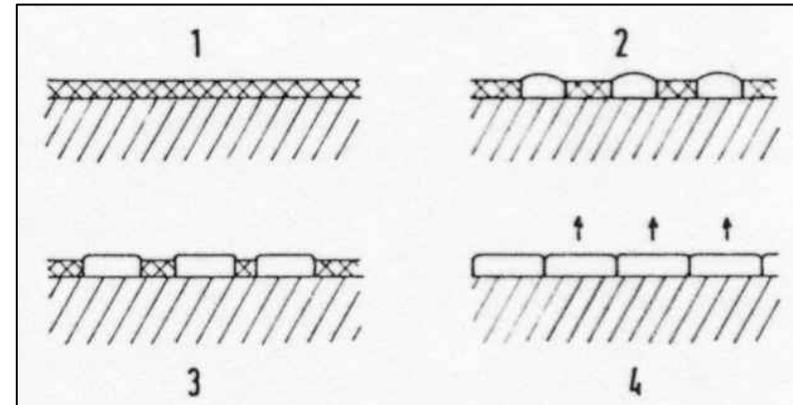
3. Kinetische Aspekte der Schichtbildung

3.1. Teilschritte

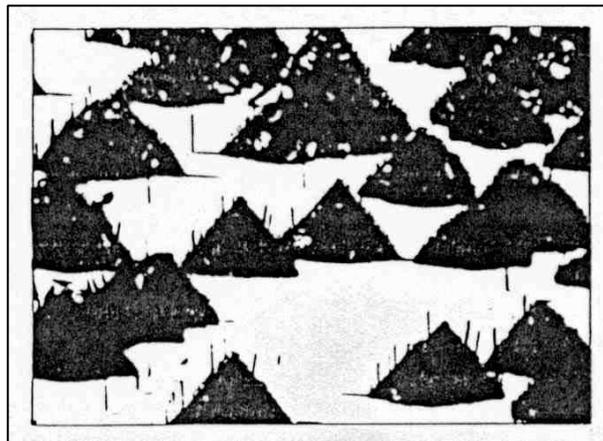
Anlaufperiode

Adsorption / Dissoziation gasförmiger Reaktionspartner

- polykristalliner Primärfilm (1)
- epitaktische Keime (2)
- Ausbreitungswachstum der Keime, OF-Diffusion (3)
- ..Dicken.....wachstum (4)



Quelle: Bénard, 1962, 1964 in: Leistikow, 1983



Beispiel: Cr_2O_3 -Keime auf Cr,
 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$

Quelle: Bénard, in: Leistikow, 1983

3.1. Teilschritte

Aspekte des Dickenwachstums

- Konversion Metall → KPS
- **Zeit**abhängigkeiten → 3.3.
-Temperatur.....abhängigkeit → 3.4.
- **mechanische Spannungen** → 3.2.
Einflüsse von Schichtwachstum, Temperaturwechsel, OF-
Geometrie, äußeren Spannungen
→ Rissbildung, Abplatzen →Schutzfunktion der KPS!?
- Transport- und Wachstums**mechanismen** → 3.5.
- Einfluss von Änderungen der **Zusammensetzung** von Fest-
und Gasphase)

3.2. Mechanische Spannungen

Volumenpassung: Missfit bei KPS-Bildung aus Me

⇒ Verhältnis der **Molvolumina** V_M von Me und $Me_m X_n$?

- **Pilling-Bedworth-Verhältnis**
(Pilling & Bedworth, 1923)

$$r = \frac{V_{M,KP}}{m \cdot V_{M,Me}} = \frac{M_{KP} \cdot \rho_{...Me}}{m \cdot M_{Me} \cdot \rho_{...KP}}$$

$-r < 1 \rightarrow$ Zug.....**spannung** \rightarrow Risse, Poren \rightarrow kein Schutz!

$-r > 1 \rightarrow$ Druck.....**spannung** \rightarrow KPS dicht \rightarrow Schutz!
Delamination?

- **Achtung: strenge Anwendung nur für ausschließliche Schichtbildung an (innerer) Me/Me_mX_n-Grenzfläche** mit O²⁻-Überföhrungszahl $t(O^{2-}) = 1$;
- **eingeschränkte Relevanz** falls $t(O^{2-}) < 1$ und Leerstellenbildung!

<u>Bsp.:</u>	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeS
ρ_{Me}/ρ_{KP}	0,47	0,45	0,69	1,18	1,38	1,50	1,62
PBR r	0,79	0,64	1,60	2,00	2,14	2,56

3.2. Mechanische Spannungen

Thermische Ausdehnung: Spannungsaufbau durch *unterschiedliche Ausdehnung* KPS – Metallsubstrat (inkl. Phasenumwandlungen!)

⇒ *thermische/ mechanische Parameter?*

- **Spannungsaufbau in KPS** Tien & Davidson, 1975

$$\sigma_{\text{KP,therm}} = \frac{E_{\text{KP}} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{KP}})}{\frac{E_{\text{KP}}}{E_{\text{Me}}} \cdot \frac{x_{\text{KP}}}{x_{\text{Me}}} \cdot (1 - \nu_{\text{Me}}) + (1 - \nu_{\text{KP}})}$$

$$\approx \frac{E_{\text{KP}} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{KP}})}{(1 - \nu_{\text{KP}})}$$

E – E-Modul
 α – Ausdehn.koeff.
 (0,1-1,8·10⁻⁵ K⁻¹)
 ν – Poisson-Zahl
 x – Dicke
 ($x_{\text{KP}} \ll x_{\text{Me}}$!)

- **Einfluss der Ausdehnungskoeffizienten α bei Abkühlung nach Oxidation ($\Delta T < 0$):**

▶ $\alpha_{\text{Fe}} > \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, $\alpha_{\text{Ti}} < \alpha_{\text{TiO}_2}$

$(\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{KP}}) > 0 \rightarrow \sigma_{\text{KP,therm}} < 0$, d.h. *Druckspannung* *in KPS*

$(\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{KP}}) < 0 \rightarrow \sigma_{\text{KP,therm}} > 0$, *Zugspannung*

3.3. Zeitgesetze für Schichtdickenwachstum

Geschw.-
bestimmende
Schritt

Lineares Zeitgesetz

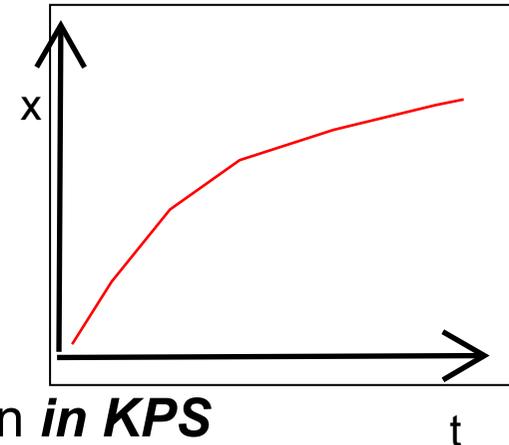
- GBS = konstante Reaktionsgeschwindigkeit des Reaktanten **an GF** (Me/Medium)
- **poröse** KP-Schichten ($r < 1$)

$$\frac{dx}{dt} = k_1$$

$$x = k_1 \cdot t + k'$$

Parabolisches Zeitgesetz (Tammann, 1919)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad x = \sqrt{2 \cdot k_p \cdot t + \text{konst.}}$$



- GBS = „**Diffusion**“ von Reaktionsteilnehmern **in KPS**
- **dichte** KP-Schichten ($r > 1$)

Achtung: Dimensionierung von k_p !

$$k_{p,m} = \rho^2 \cdot k_{p,d}$$

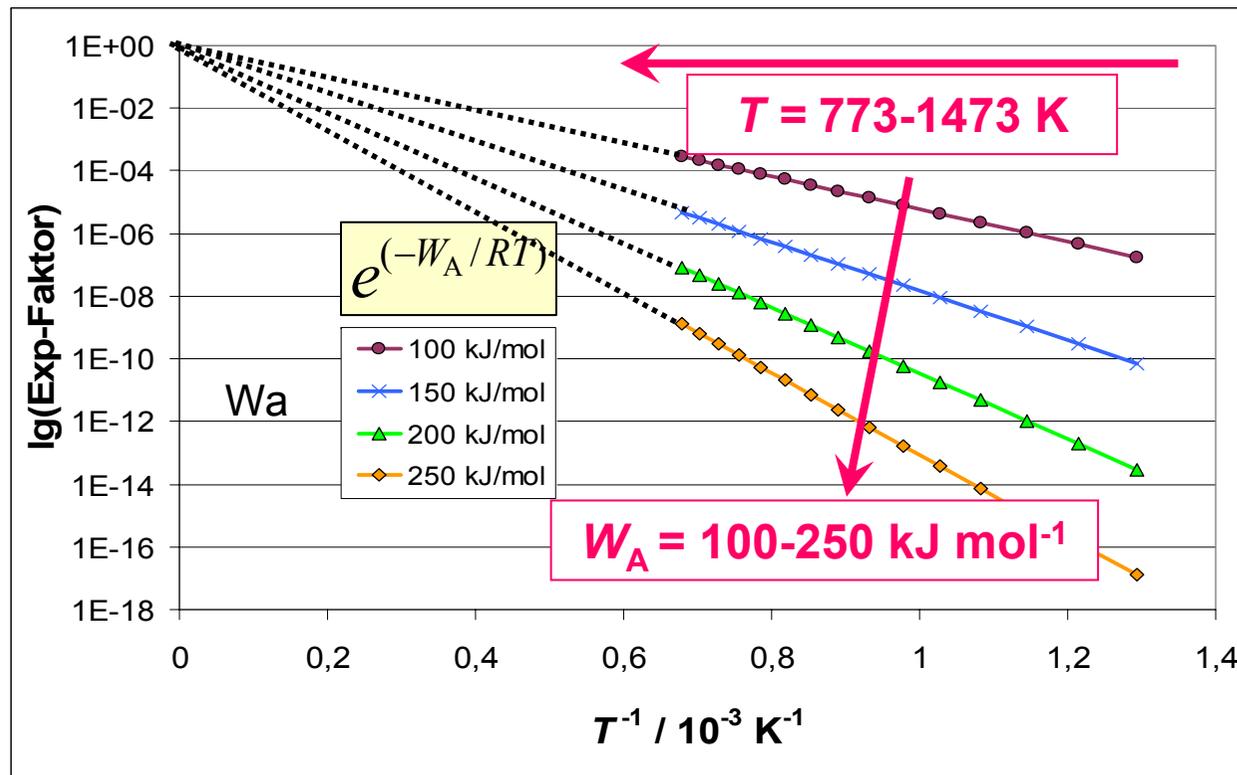
- Bezug auf Schichtdicke x (" $k_{p,d}$ ") oder Flächendichte m_{ox}/A (" $k_{p,m}$ ")
- Maßeinheiten z.B. $\mu\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ bzw. $\text{g}^2 \text{cm}^4 \text{s}^{-1}$

3.4. Temperaturabhängigkeit

Variation der Temperatur

(1)

- „Thermisch angeregte“ Prozesse: Anteil der reaktionsfähigen Teilchen $\sim \exp(-W_A / RT)$ (W_A – Aktivierungsenergie)



T hoch - Anteil reaktionsfähiger Teilchen hoch

.....
 Wa hoch - Temperaturabhängigkeit hoch

3.4. Temperaturabhängigkeit

Variation der Temperatur (2)

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante: *exp. Fkt.* von T , W_A

Arrhenius-Fkt. $k = k_0 \exp(-W_A / RT)$

- grafische Bestimmung von W_A ...; für Diffusion $W_A \approx \dots\dots\dots$ kJ mol⁻¹
- zum Vgl.: T -Abh. der **GG-Konst.**

Bestimmung von Aktivierungsenergien

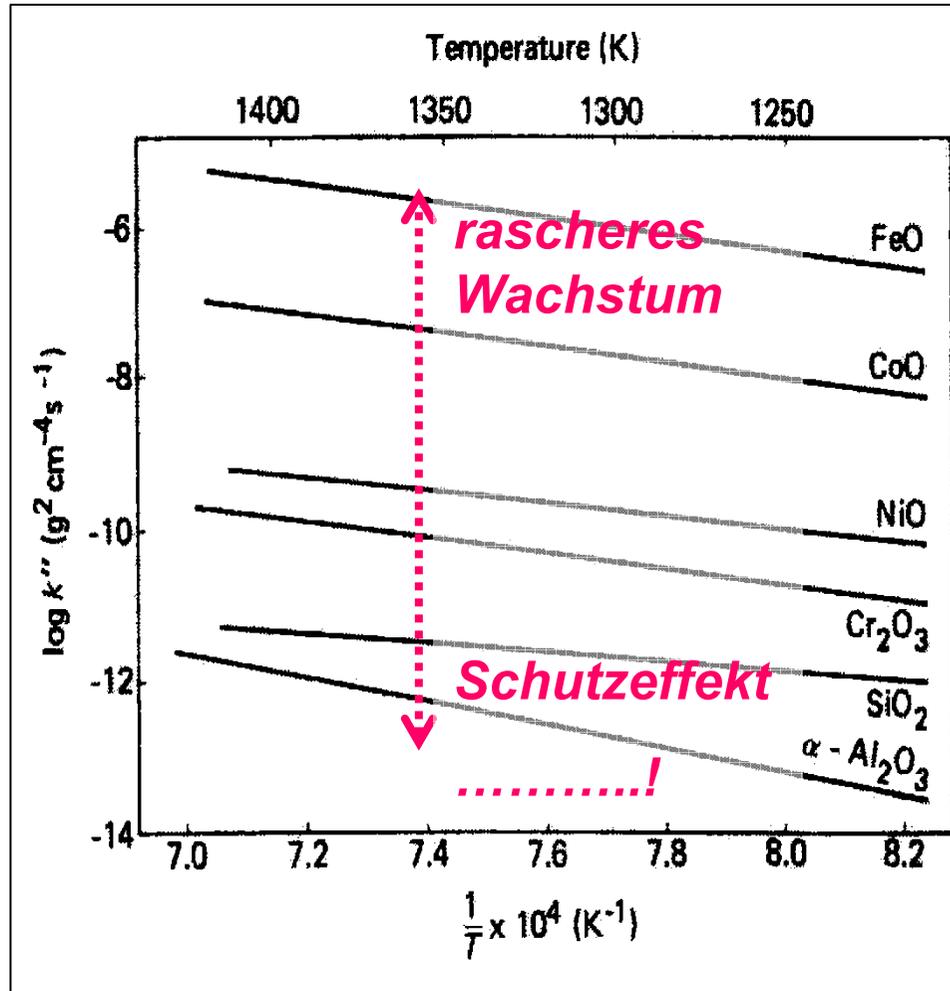
- Messung der Geschwindigkeitskonstanten (spez. k_p) unter **isothermen Bedingungen** (T_1, T_2, T_3, \dots)

- Auftrag $\lg k - \dots\dots\dots$ gemäß *Arrhenius-Funktion*

$$\lg k = \text{konst.} - \frac{W_A}{2,303 \cdot RT}$$

- Steigung \rightarrow Aktivierungsenergie

3.4. Temperaturabhängigkeit



Beispiel: Höhe und T -Abh. von Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher $\text{Me}/\text{Me}_m\text{O}_n$ -Systeme, $T = 950\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$;

FeO : $W_a = 225\text{ kJ mol}^{-1}$

Quelle: Birks & Meier, 1983, in: Schütze I, 2000

3.5. Transport- und Wachstumsmechanismen

Befund: Kein Reaktionsstillstand

⇔ **Mobilität** von Spezies der Reaktanten in KP-Schicht!

Kationen-Auswärtsdiffusion

- gekoppelte Bewegung von Metallionen und Elektronen (!) von innerer an äußere Grenzfläche
- Dissoziation von O_2 an äußerer GF und Reduktion zu O^{2-}
- Oxidwachstumaußen.....

Anionen-Einwärtsdiffusion

- Reduktion von O_2 an äußerer Grenzfläche und O^{2-} -Bewegung an innere Grenzfläche
- Oxidwachstum **innen**

Realverhalten: **Überlagerung beider Grenzfälle**, d.h. Diffusion von Kationen **und** Anionen

- vorzugsweiseKationen.....diffusion: Cu, Fe, Ni, Co, Zn / Luft
- vorzugsweiseAnionen.....diffusion: Ti, Zr

3.5. Transport- und Wachstumsmechanismen

Nachweis des Schichtbildungsmechanismus durch

xe Implantation
+ Tiefenprofil-
analyse (SIMS)

- Analyse von Teilschichten ...Ag, Ag₂S
- Elektroneutrale Marker

²²²Ru+
alpha Spektroskopie

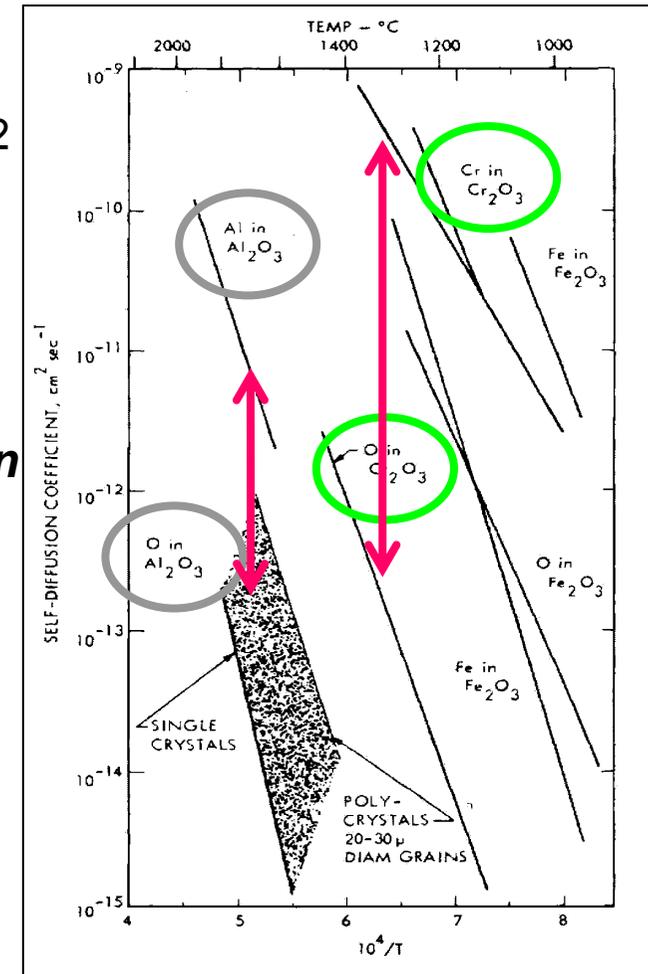
- Isotope in Edukten primär ¹⁶O₂, sekundär ¹⁸O₂

Selbstdiffusionskoeffizienten

- Kationen-Diffusionskoeffizienten >>
Anionen-Diffusionskoeffizienten
korreliert mit **bevorzugter Kationendiffusion
in wachsenden KPS!**
- „Ionenbeweglichkeiten“
in Al₂O₃-Oxidfestkörper << Cr₂O₃
↔ **Geschwindigkeitskonstanten bei KPS**

Bsp.: Ionen-Selbstdiffusionskoeffizienten in Fe₂O₃, Cr₂O₃ und Al₂O₃

Quelle: Birchenall, 1967, in: Schütze I, 2000



3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Systematik nulldimensionaler Fehlorderungen in Oxiden

1) intrinsisch (thermisch)

- a) Elektronen + Löcher (Halbleitung; Bändermodell!)
- b) Kationenfehlstelle + Zwischengitterplatz („Frenkel“)
- c) Kationen- + Anionenfehlstellen in äquivalenten Konzentrationen („Schottky“)

2) *extrinsische Verunreinigungen abweichender Valenz*

3) *KP mit Abweichungen von „regulärer“ Valenz/Stöchiometrie*

→ Konsequenzen für Fehlordnung (= ionische Defekte) + elektronische Eigenschaften (Elektronen-/ Löcherleitung)

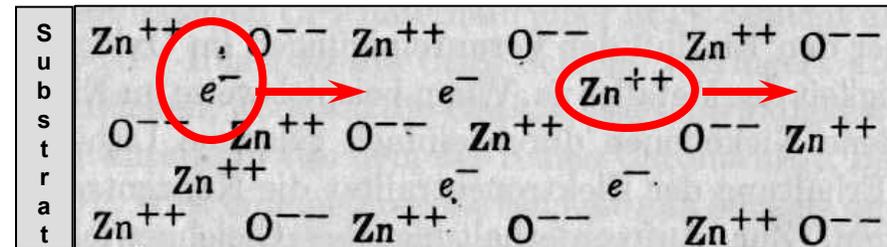
Achtung: *Ladungskompensation* (.....)!
Elektroneutralität

3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Oxidische n-Halbleiter: "Reduktions-HL" $\text{Me}_{1+\delta}\text{O}$

Oxid mit Metallionen auf Zwischengitterplätzen
+ freie Elektronen

► $\text{Be}_{1+\delta}\text{O}$, $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$, $\text{Cd}_{1+\delta}\text{O}$, $\text{Cd}_{1+\delta}\text{S}$



Beispiel: $\text{Zn} / \text{Zn}_{1+\delta}\text{O} / \text{O}_2$



Ladungskennzeichnung: (Kröger und Vink)

→ Ladung mit Bezug auf Verhältnisse im ungestörten Zustand der Teilgitter!

- regulärer Zustand = Me_{Me}^x , O_o^x
- Metallionen auf Zwischengitterplätzen („interstitials“) = Me_i^z .

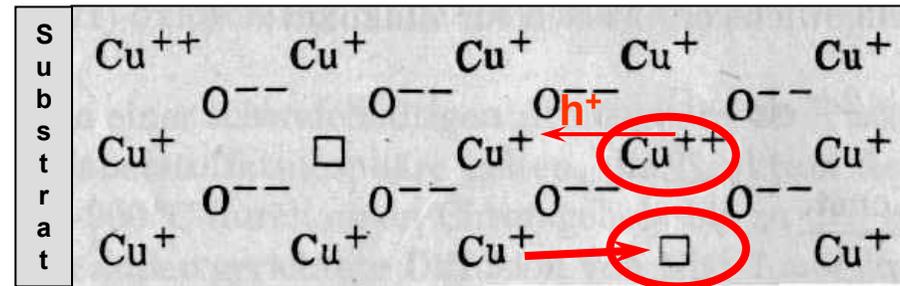
3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Oxidische p-Halbleiter: „Oxidations-HL“, $Me_{m-\delta}O_n$ (1)

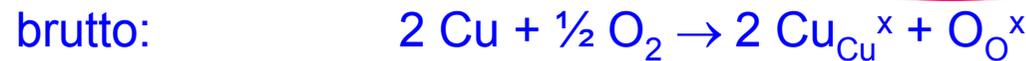
Fehlstellen im Kationengitter (δ) + Kationen erhöhter Wertigkeit

▶ $Cu_{2-\delta}O$, $Fe_{1-\delta}O$, $Ni_{1-\delta}O$

Achtung: Me^{z+1} entspricht h^+



Beispiel: Cu / $Cu_{2-\delta}O$ / O_2



Ladungskennzeichnung: (Kröger und Vink)

- Fehlstellen im Kationengitter = $\square_{Me}^{2'}$
- höherwertiges Kation auf Kationenplatz = Me_{Me}^{\cdot}

für Ionen- / El.transport!

3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Oxidische p-Halbleiter: (2)

- **Einfluss des Sauerstoffdruckes bei Oxidations-HL**

GG an äußerer Grenzfläche $\text{Me}_{m-\delta}\text{O} / \text{O}_2$ eingestellt!

Beispiel: $\text{Cu} / \text{Cu}_{2-\delta}\text{O} / \text{O}_2$

GG an äußerer GF: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 4 \text{Cu}_{\text{Cu}}^{\times} \leftrightarrow 2 \square_{\text{Cu}}' + 2 \text{Cu}_{\text{Cu}}^{\cdot} + 2 \text{Cu}_{\text{Cu}}^{\times} + \text{O}_{\text{O}}^{\times}$

GG-Konst. mit $c(\square_{\text{Cu}}') \approx c(\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\cdot})$:

$$c(\square_{\text{Cu}}') \sim p(\text{O}_2)^{1/8}$$

Generell gilt:

Erhöhung von $p(\text{O}_2)$

→ **Anstieg** der Konzentrationen von Fehlstellen im Oxidations-HL und Löchern gemäß $c(\square_{\text{Kation}}^{z'}) \sim p_{\text{O}_2}^{1/x}$

→ **Anstieg** der Diffusionsgeschwindigkeit

→ **Anstieg**

3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Oxidische p-Halbleiter:

(3)

- **Korrelation zur Schichtwachstumskinetik**

Gradient im Sauerstoffdruck in KPS (außen, innen):

$$p(O_2)_a \gg p(O_2)_i \text{ (= GG-Druck!)}$$

→ **Fehlstellen-Gradient** in $Me_{m-\delta}O$

mit $c(\square_{Me})_a \dots\dots\dots c(\square_{Me})_i$
(Fehlstellen-GG lokal eingestellt!)

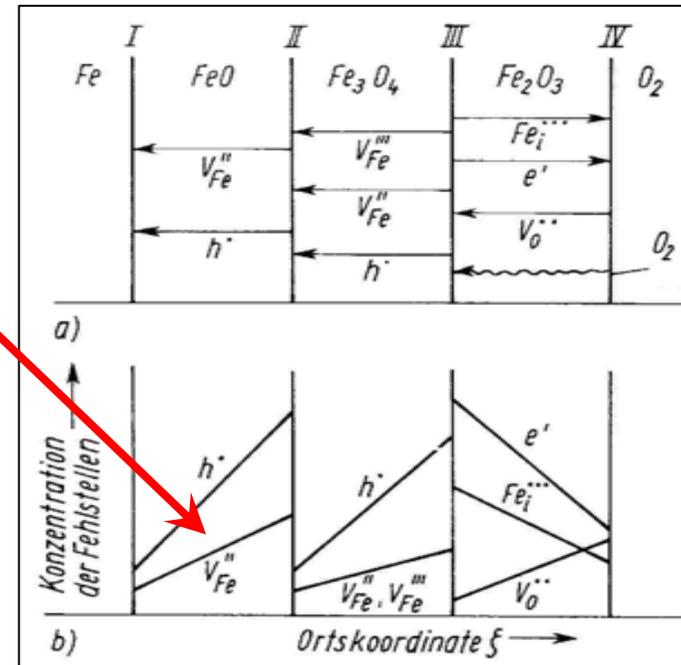
→ \square_{Me} -**Diffusion** (außen → innen)

$$j = \frac{dx}{dt} = A \cdot D \cdot \frac{c_{\square,a} - c_{\square,i}}{x}$$

Integration ($t = 0: \Delta x = 0$):

$$x^2 = 2A \cdot D \cdot c_{\square,0} \cdot t = 2 \cdot k_p \cdot t$$

parabolisches Zeitgesetz!



Bsp.: Fehlstellengradienten in KPS bei HTK von Fe in O₂

(>843 K) Quelle: Rahmel & Schwenk, 1977, in: Schatt & Worch, 1996

3.6. Berücksichtigung der Fehlordnung

Bedeutung der Fehlordnungsbetrachtungen

- **Aussagen über *atomistischen Mechanismus*** der Schichtbildung
- **Aussagen über *Einfluss des O-Partialdrucks*** auf Verzunderung (Deutung/ Vorhersage!)
- **Aussagen über *Einfluss von Legierungselementen*** (...)
- ***Verknüpfung mit phänomenologischer Betrachtung*** (Bestätigung des parabolischen Zeitgesetzes)

4. Legierungsverhalten und Werkstoffauswahl

4.1. Zielstellung der Legierungsbildung

Korrosionsspezifische Zielstellung

stabile, schützende KPS!

► DFG-SPP

Dies bedingt: thermodynamische und kinetische Eigenschaften,
Haftfestigkeit, Schmelzpunkt, Dampfdruck!

⇒ **Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , REE_2O_3** REE = Rare earth elements (La, Y, Ce, ...)

⇒ entsprechende ***Legierungselementauswahl!***

4.2. Legierungsspezifische Verhaltensweisen bei Heißgas-K.

Ausgangssituation

- *hom. Mischkristalle*, *Gefügeanteile* (Ausscheidungen, IMP)
- *unterschiedliches thermodyn. Verhalten* der Leg.komponenten ▶ #1
- *unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Spezies* in Legierung bzw. KPS

Verhalten bei Heißgas-Korrosion

- KPS mit *untersch. rel. Zusammensetzung* vs. Legierung ▶ #2
- KPS mit *unerwarteten Schutzeigenschaften* ▶ #3
- *unterschiedliche KP-Phasen* (geschichtet, andere Verteilung) mit *unterschiedlichen rel. Volumina* und *therm. Ausdehnungskoeffizienten* ▶ #4
- ungleichmäßige Schichtbildung
- KPS mit *wechselseitigen Löslichkeiten*, *ternäre* Verbindungen
- *innere Oxidation* (keine schützende KPS, O in Legierung löslich und mit rel. hoher Diffusionsgeschwindigkeit → disperses Oxid der reaktiveren Komponente); *Pesterscheinungen*
- *Abweichungen von einfachen Zeitgesetzen!*

4.2. Legierungsspezifische Verhaltensweisen bei Heißgas-K.

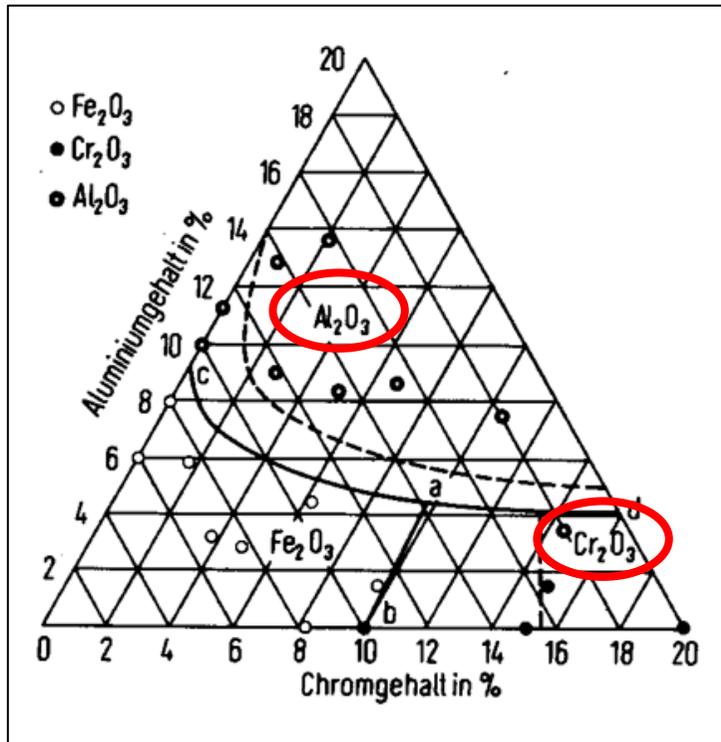
Bsp. 1: Triebkräfte bei Oxidbildung auf Fe, Al, Cr und Ni
(Legierungselemente)

$m \text{ Me} + n/2 \text{ O}_2$ $\rightarrow \text{Me}_m \text{O}_n, 1200 \text{ K}$	$\Delta_r G^0 /$ kJ mol^{-1}	$1/m \cdot \Delta_r G^0 /$ kJ mol^{-1}	$\lg(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$
FeO	-185	-185	-16,1
Fe ₃ O ₄	-729	-243	-15,9
Fe ₂ O ₃	-510	-255	-14,8
Al ₂ O ₃	-1296	-648	-37,6
Cr ₂ O ₃	-826	-413	-24,0
NiO	-132	-132	-11,5

- Triebkraft zur KP-Bildung stark unterschiedlich!**

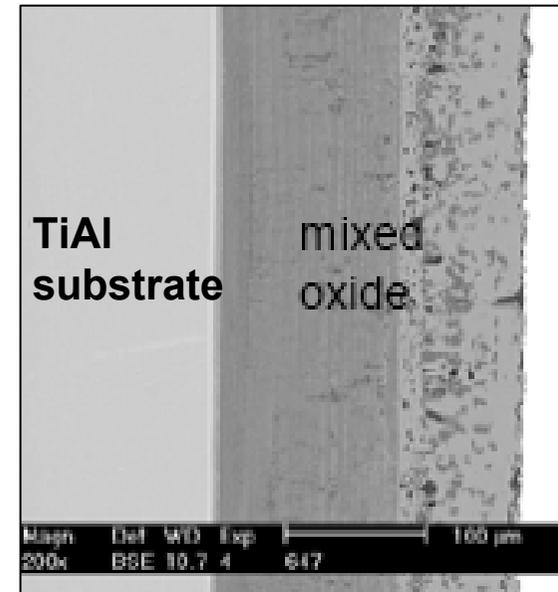
hier: Reihung der $|1/m \cdot \Delta_r G^0|$ für Me: > Fe > Ni !

4.2. Legierungsspezifische Verhaltensweisen bei Heißgas-K.



Bsp. 2: Einfluss der Zusammensetzung von Fe-Cr-Al-Legierungen auf die Zunderzusammensetzung (1000 °C)

Quellen: Rahmel & Schwenk, 1977



Bsp. 4: Geschichtete Deckschichtausbildung bei Heißgas-Korrosion von TiAl in Luft (900°, 1000 h, post-breakaway) (REM)

Quelle: Schütze, 2004

4.2. Legierungsspezifische Verhaltensweisen bei Heißgas-K.

Bsp. 3: Schichtbildung auf Ni-Cr-Legierung mit Cr < 10 %
(„Negativbeispiel“ für Cr!!)

KP Ni_{2-δ}O mit partiellem Ersatz von Ni²⁺ durch Cr³⁺

→ Konzentrations**abfall** von Ni³⁺ = ...

→ Konzentrations**anstieg** von □_{Ni}^{2'}, da

$$c(\square_{\text{Ni}}^{2'}) \cdot c(\text{h}\cdot)^2 = \text{konst.} \cdot p(\text{O}_2)^{1/n}$$

→ **Anstieg** der Diffusionsgeschwindigkeit

→

c(Cr) / %	10 ¹⁰ k _p / g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹
0	3,1
0,3	14
1,0	26
3,0	31
10,0	1,5

k_p für Ni-Cr-Legierungen, 1 bar O₂, 1000 °C
Quelle: Uhlig, 1975

- **Existenz von Regeln für Konz.abhängigkeiten bei Dotierungselementen abweichender Wertigkeit!**

4.3. Geeignete Werkstoffgruppen

Werkstoffgruppen

- **Cr-** bzw. **Cr-Ni-Stähle** (ferritisch/ austenitisch)
- Stähle mit- bzw. **SiO₂**-bildenden Elementen
- **Ni-Cr-Legierungen (Ni-Basis-Legierungen)**
- **Co-Cr-Legierungen**
- **Al-Legierungen mit hoch schmelzenden Metallen**
- **Intermetallische Phasen mit Al**
- **Keramische Werkstoffe**

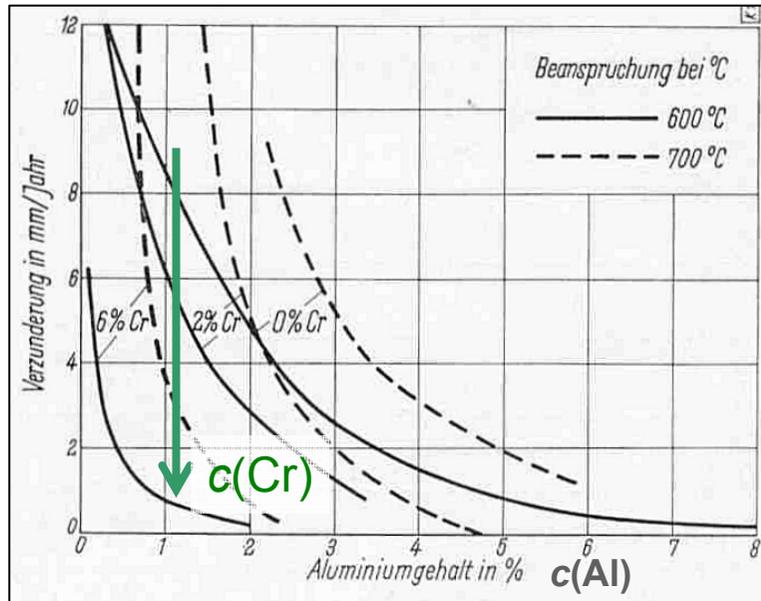
4.3. Geeignete Werkstoffgruppen

Stähle (+ Cr, Si, Al, Ni, REE; ferritisch, austenitisch)

- **4-30 % Cr:** bereits bei wenigen % Cr/ Al **KG ↓!** ▶ #1
 - ▶ X12CrNi25-21 (1.4861, Cronifer 2520 nv, alloy 310 H)
--> Erdölverarb., Dampfturbinen, Feuerungsanlagen
- **+ Cr + Ni** (meist austenitisch):
 - **Mechanische Eigenschaften** ↑ (Zähigkeit, HT-Festigkeit, Kriechverhalten, Umformbarkeit)
 - **Korrosionsgeschwindigkeit** ↓ (Cr im inneren Teil der KPS!)
 - ▶ X12CrNi25-21 (1.4861, Cronifer 2520 nv, alloy 310 H), vgl. #2
--> Erdölverarbeitung, Dampfturbinen, Feuerungsanlagen
- **WS aus der Praxis mit Al_2O_3 -/ SiO_2 -Bildung**
 - ▶ Fe Cr21Al5,5Y0,1 (1.4767, Aluchrom Y)
-->
 - ▶ X10NiCrAlTi32-20 (1.4876, Nicrofer 3220 H, alloy 800 H)
--> Cracken
 - ▶ X8NiCrSi38-18 (1.4864, Nicrofer 3718 So, alloy DS)
--> Verbrennungsanlagen

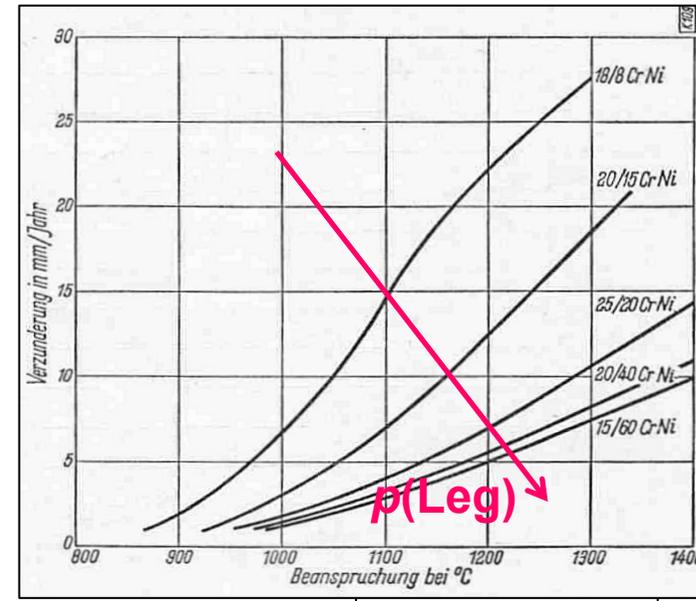
max. Einsatz-
temperatur nur
650-1100 °C

4.3. Geeignete Werkstoffgruppen



Bsp. 1: Einfluss der Zusammensetzung von Fe-Cr-Al-Legierungen auf die Heißgas-Korrosionskinetik (Luft, 120 h, T var.)

Quellen: Rahmel & Schwenk, 1977; Lexikon der Korrosion, 1970



Bsp. 2: KG $k_d = f(T)$ für unterschiedliche austenitische Cr-Ni-Stähle und Ni-Basis-WS ($p(\text{Cr}) = 15\text{-}25\%$, $p(\text{Ni}) = 8\text{-}60\%$)

Quelle: Lexikon der Korrosion, 1970

4.3. Geeignete Werkstoffgruppen

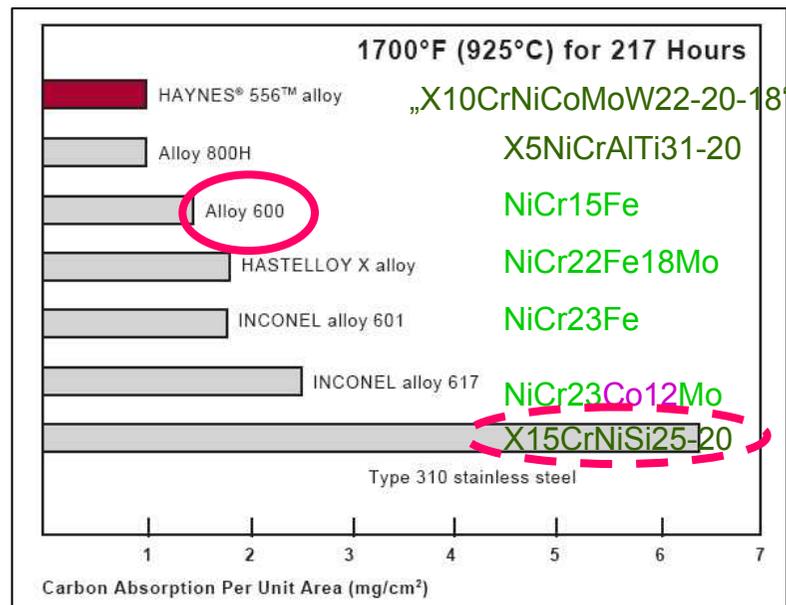
Ni-Cr-Legierungen **keine S-haltigen Medien (Korngrenzanfälligkeit)!**

- ▶ NiCr15Fe (2.4816, Nicrofer 7216 (H) - alloy (H), „Inconel“) --> nitrierende Atmosphären, Vinylchlorid
- ▶ NiCr28Fe23Si3Ce (Nicrofer 45 TM – alloy 45 TM) --> Müllverbrennung, Öfen (extreme Korrosivität)

Bsp.: Aufkohlungsverhalten von Ni-Basislegierungen und Stählen in Heißgas (H₂, CH₄, CO je 5 Vol.%, Rest Ar)

Quelle:

<http://www.haynesintl.com/pdf/h3013.pdf>, 05/05



Co-Cr-Legierungen: 20-25 % Cr + 10-20 % Ni + 7-15 % W

- ▶ CoCr22NiW14 („Alloy 188“) --> Prozesse mit H₂S-haltigen Heißgasen
- ▶ CoCr26Ni11W8 („Stellite 31“) --> Gasturbinenschaufeln

4.3. Geeignete Werkstoffgruppen

Al-Legierungen mit hoch schmelzenden Metallen

- ▶ Al Mo35 (Kombination Oxidations- und Sulfidbeständigkeit; außen Al_2S_3 , innen MoO_2 !)

Intermetallische Phasen mit Al

→ Al_2O_3 ! – erst in F/E!

- ▶ Ni_3Al , NiAl (Schmelzpt. $T_m = \dots\dots\dots$ °C! 😊, vgl. Al 660 °C, Ni 1455°C)
- ▶ Fe_3Al , FeAl
- ▶ TiAl ($T_m \approx \dots\dots\dots$ °C!)

Keramische Werkstoffe (Carbide, Nitride, Boride) – *in Entwickl.!*

- ▶ SiC, HfC, ZrC; Si_3N_4 , AlN, BN

Spezielle Literatur

<http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmekraftmaschine#Wirkungsgrad> u.a.m.

- R. Bürgel, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, 2. Aufl., Braunschweig: Vieweg 2001.
- O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann (Eds.), Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin, ...: Springer 1991.
- S. Leistikow, Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung, in: A. Rahmel (Hrsg.), Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung, Oberursel: Metallkunde 1983.
- A. Rahmel, W. Schwenk; Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen; Weinheim, New York: Verlag Chemie 1977.
- H. Schmalzried, Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes, Berlin: Akademie-V. 1973; u.a.
- M. Schütze; Fundamentals of High Temperature Corrosion;
B. Gleeson; High-Temperature Corrosion of Metallic Alloys and Coatings;
M. P. Brady et al.; High-Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics; sämtlich in: M. Schütze (Ed.); Corrosion and Environmental Degradation (Vols. I, II); Weinheim, ...: Wiley-VCH 2000.
- Zeitschriftenartikel, Patente, z.B. Kolitsch, A.; Yankov, R.; Donchev, A.; Schütze, M.: Erhöhung der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen und daraus bestehenden Bauteilen durch PI3, DE102008028990A1, 11.02.2010

Fragen zum Stoff

- Wie lassen sich Triebkräfte bei chemischen Reaktionen und die Lage von chemischen Gleichgewichten beschreiben? Welche Bedingungen gelten in nicht abgeschlossenen, isobar-isothermen Systemen für freiwillige und nicht-freiwillige Abläufe?
- Vergleichen Sie die Temperaturabhängigkeiten von $\Delta_r G^0$, K_a und Geschwindigkeitskonstante k ! Versuchen Sie, aus der *van't Hoff*schen Reaktionsisobare eine entsprechende Ableitung vorzunehmen!
- Welche Oxidationsreaktionen und -produkte sind für Cu an Luft mgl., welche thermodynamischen Vorhersagen zu Stabilitätsfragen existieren, und welche Größen nehmen die *Pilling-Bedworth*-Verhältnisse hier an?
- Welche wichtigen Zeitgesetze kennen Sie?
- Welche Rolle spielen Fehlorderungen beim Schichtwachstum, und welche Bedeutung hat eine solche Betrachtungsweise?
- Welche Ziele und grundsätzlichen Strategien verfolgt man bei der Werkstoffentwicklung für den Heißgas-Einsatz?
- Nennen Sie die wichtigsten Werkstoffgruppen für den HGK-Einsatz!