

5.6 Chemische Eigenschaften

(Bearbeitet von P. Quirmbach, Bonn)

Die hervorragende chemische Beständigkeit keramischer Werkstoffe ist nicht zuletzt ein Grund für ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten bis hin zu höchsten Temperaturen. Dies ist bedingt durch die große thermodynamische Stabilität der wichtigsten keramischen Phasenbestandteile. Man kann anhand der thermodynamischen Daten, wie sie für einige Komponenten in Kapitel 3.1 angeführt sind, die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten berechnen. Dabei muß man jedoch berücksichtigen, daß man durch diese Rechnungen nur erkennen kann, in welcher Richtung eine Reaktion ablaufen wird, nicht aber, wie schnell oder auf welchem Wege das erfolgt. Es ist ein weiterer günstiger Umstand, daß meist auch die Reaktionsgeschwindigkeiten keramischer Werkstoffe in aggressiven Medien gering sind. Zu beachten ist aber ein oft vorhandener Gefügeeinfluß, indem ein angreifendes flüssiges oder gasförmiges Medium entlang der Poren oder der Korngrenzen in den Körper eindringt. Letzteres wird durch dort angereicherte Verunreinigungen oder Glasphase begünstigt. Zur Beschreibung dieser Vorgänge hat sich in Analogie zu den Metallen der Begriff der Korrosion durchgesetzt.

5.6.1 Grundlagen

Unter *Korrosion* versteht man die Überlagerung von zeitlich variablen, aber voneinander abhängig verlaufenden chemischen Reaktionen und Diffusionsprozessen, die von äußeren Faktoren beeinflusst werden und mit einer irreversiblen Änderung des chemischen als auch kristallinen Aufbaus einer Bauteiloberfläche und nachfolgend des Gefüges unter Bildung fester, gas- oder schmelzförmiger Reaktionsprodukte verbunden ist. Als äußere Faktoren gelten Systemvariablen der Umgebungsmedien, die entweder aus einer Atmosphäre, oder Festkörper(n), oder Schmelze(n) oder Flüssigkeit(en) oder einer Mischung derselben bestehen können. Die Systemvariablen sind Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Konzentration, chemisches Potential, usw. sowie deren zeit- und ortsabhängige Veränderung. Der Korrosionsverlauf wird durch Reaktionsraten bestimmt, deren Größe immer als „Resultierende“, d.h. als Summe sämtlicher Teilreaktionen definiert ist, die bis zur Erreichung eines endgültigen (stabilen) oder temporären (metastabilen) thermodynamischen Gleichgewichts ablaufen. Der Verlauf der Startreaktionen bei Korrosionsprozessen, die immer auf der Bauteiloberfläche beginnen, korrespondiert sehr stark mit den charakteristischen Oberflächeneigenschaften wie Planarität und Porosität. Folgende physikalisch-chemischen Größen oder Vorgänge beeinflussen im weiteren den Korrosionsverlauf: Oberflächenenergie, Benetzung, Löslichkeit, Absorption, Adsorption, Verdampfung und Kondensation. Als Folgeerscheinungen des Korrosionsreaktionsverlaufs stellen sich eine Änderung der Kornformen, die stoffliche und strukturelle Veränderung von Korngrenzenphasen, Phasenumwandlungen und Phasenneubildungen auch in Form von Reaktionsschichten ein. Die Reaktionsprodukte können während oder nach erfolgter Reaktion am Reaktionsort verbleiben, z.B. bei der Ausbildung von Oxidationsschutz-

schichten oder entfernt werden, wie z.B. bei einer Verdampfung der Reaktionsprodukte.

Die Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit keramischer Produkte durch Korrosion ist insbesondere im Bereich der Hochleistungskeramik, der technischen Keramik oder feuerfester Werkstoffe kritisch, da hier Bauteile unter höchsten Belastungen thermischer, chemischer und mechanischer Art eingesetzt werden.

Aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Prozesse bei der Korrosion und der Varianten keramischer Werkstoffe existiert kein umfassendes Modell, welches die Arten der Korrosion eindeutig charakterisiert und abgrenzt. Darüber hinaus bestimmen die Einflüsse der Werkstoffherstellung (Aufbereitung, Formgebung) das Eigenschaftsprofil keramischer Bauteile, so auch die Korrosionsbeständigkeit.

Die treibende Kraft bei der Korrosion ist die Verringerung der freien Enthalpie des gesamten Systems. Aus der Sicht der Thermodynamik ist der Reaktionsweg weniger entscheidend als Anfangs- und Endpunkt der Reaktionsabfolge. Bei praktischen Untersuchungen werden allerdings oftmals Zwischenprodukte oder metastabile Phasen identifiziert, die zeigen, daß sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat, z.B. bei einer zu langsamen Reaktionskinetik. Für den Fall der Gleichgewichtseinstellung sind Vorausberechnungen der Stabilität eines Werkstoffs auf Basis der Thermodynamik sowie die Modellierung der Reaktionsprodukte grundlegende Instrumente zur Beschreibung von Korrosionsverläufen.

Als Maß für die „Reaktionsfreudigkeit“ von Stoffen gilt die freie Enthalpie, die die Enthalpie und die Entropie miteinander verknüpft. Die Änderung der freien Enthalpie bei einer isothermen Reaktion bei konstantem Druck lautet:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (273)$$

wobei gilt, daß das System freiwillig in den Zustand minimaler freier Enthalpie übergeht, wenn ΔG negativ ist, d.h., die Reaktion läuft spontan ab. Tabellenwerke [716], [717] geben Zahlenwerte der temperaturabhängigen Größen ΔH und ΔS wieder, woraus sich dann unter der Berücksichtigung von

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta H_{\text{Produkte}} - \Delta H_{\text{Edukte}} \quad (274)$$

und

$$\Delta S_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta S_{\text{Produkte}} - \Delta S_{\text{Edukte}} \quad (275)$$

die Werte für ΔG_T bei der Temperatur T berechnen lassen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß sowohl Festkörper als auch Schmelzen bei mäßigen Drücken die Aktivität $a = 1$ besitzen, läßt sich jede beliebige chemische Reaktion in Abhängigkeit existenter Partialdrücke idealer Gasmischungen und einer Reaktionskonstante k ausdrücken, z.B. bei:



$$k = \frac{a_C^2}{a_A^4 \cdot p_B} \Rightarrow k = \frac{1}{p_B}. \quad (277)$$

Bei Betrachtung reiner Phasen im Gleichgewichtszustand $\Delta G = 0$ bei T wird aus:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln k$$

(278)

in diesem Fall:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln k.$$

(279)

Unter Berücksichtigung von (5) ergibt sich hieraus:

$$p_B = \exp \frac{\Delta G_T^0}{RT}.$$

(280)

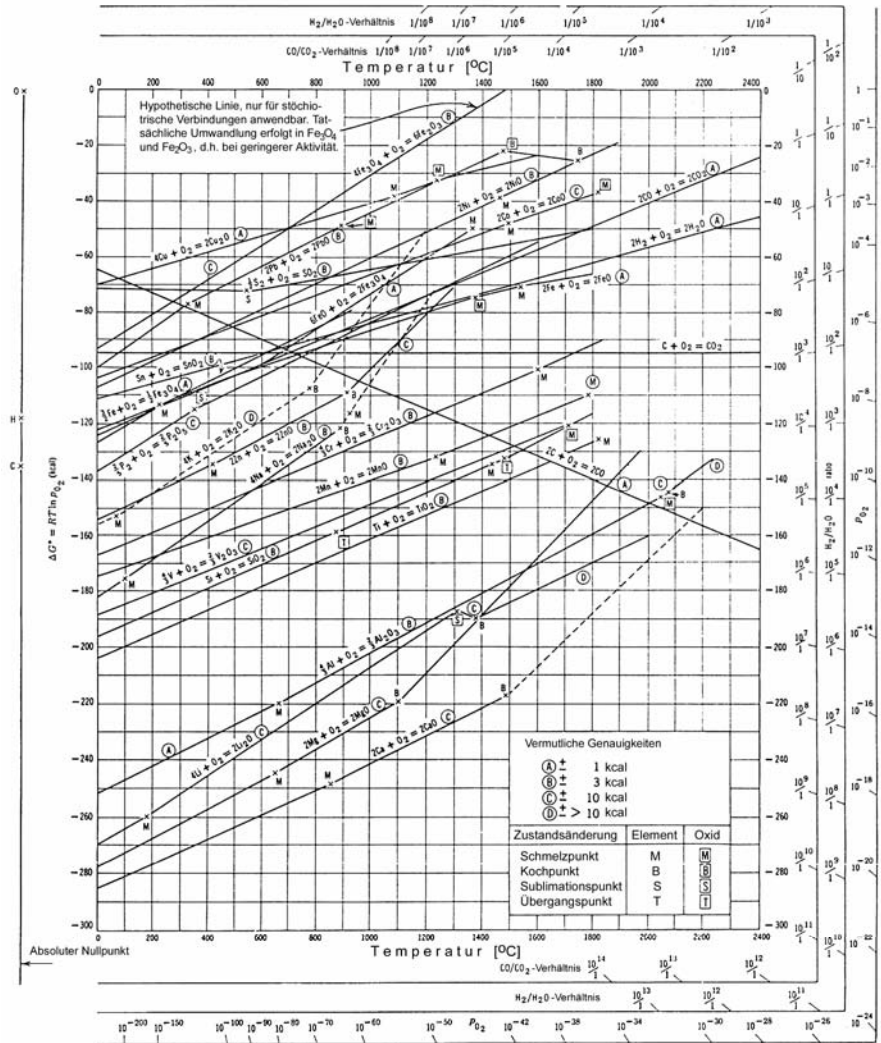


Bild 277: Jeffes-Richardson-Diagramm

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen den Größen p , T und ΔG_T^0 wieder, was zeichnerisch in der Form von sogenannten *Jeffes-Richardson-Diagrammen* (Bild 277) dargestellt wird. Aus diesen Grafiken lässt sich direkt die z.B. thermodynamische Stabilität von Oxiden sowie die Triebkraft zu ihrer Entstehung, auch gegenüber anderen Oxiden, ablesen.

Für die Darstellung von Reaktionen zwischen keramischen Werkstoffen und Umgebungsmedien (fest, flüssig, gasförmig) eignen sich Stabilitätsdiagramme. Die bekannteste Form wäre ein Zustandsdiagramm, welches z.B. die thermodynamische Stabilität der unterschiedlichen Phasen (fest $\leftrightarrow$ flüssig $\leftrightarrow$ gasförmig) zweier Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur und des Mischungsverhältnisses wiedergibt (siehe Kapitel 3.2). Hierbei stellt die Soliduslinie im Hinblick auf Korrosionseinflüsse den Übergang zwischen einem „intakten“ und einem sich infolge Aufschmelzung „zersetzenden“ Werkstoff dar.

Der Übergang zwischen Festphasen in Abhängigkeit von Umgebungspartialdrücken wurde zuerst für die Darstellung von Oxiden aus ihren Metallen in Abhängigkeit von T und $p[\text{O}_2]$ beschrieben. Durch eine Modifizierung des Diagrammtyps (Bild 277) wird die Oxidstabilität auch in Abhängigkeit von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - bzw. CO/CO_2 -Verhältnissen einfach wiedergegeben, was speziell für die Verwendung von oxidkeramischen Werkstoffen innerhalb der anwendungsrelevanten Umgebungsatmosphären (Ofenatmosphären beim Sintern oder Einsatz innerhalb von Verbrennungsräumen) wichtige Hinweise bei der Bewertung der Stabilität gibt.

Ergeben sich z.B. bei einer Gaskorrosion gasförmige Reaktionsprodukte, so wird durch das *Kellogg-Diagramm* die Stabilität fester Phasen in Abhängigkeit der an der Reaktion beteiligten Gasphasen mittels einer T - p -Darstellung wiedergegeben. Hierdurch können die Einsatzgrenzen z.B. oxidkeramischer Feuerfestwerkstoffe in stark reduzierenden Umgebungen gut verdeutlicht werden.

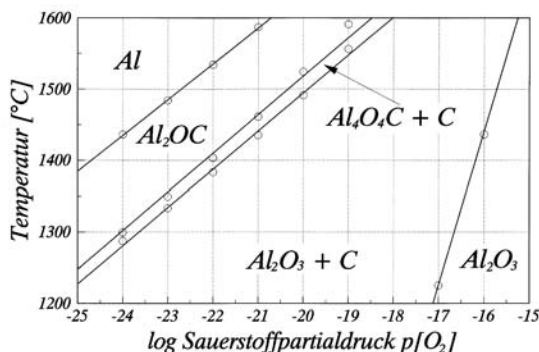


Bild 278: Berechnetes Stabilitätsdiagramm der festen Phasen im System Al_2O_3 - Al_4C_3 nach [718]

Darüber hinaus werden andere Diagrammvarianten (*Pourbaix-Diagramm* für die Darstellung des Redox-Potentials gegenüber dem pH -Wert) bzw. Kombinationen

oder Modifikationen der oben beschriebenen Typen zur Beschreibung komplexer korrosiver Reaktionen verwendet.

Die Einbeziehung der Kinetik in die Beschreibung von Korrosionsreaktionen basiert auf der Forderung von Anwendern keramischer Werkstoffe, die Lebensdauer von Bauteilen zuverlässig vorauszuberechnen. Die Schwierigkeit hierbei besteht darin, Beeinträchtigungen der Kinetik durch z.B. die Ausbildung von Diffusionsbarrieren, metastabilen Phasen, Änderungen im kristallinen Aufbau des Materials u.ä. so zu erfassen, daß Voraussagen zum Langzeitverhalten möglich werden. Durch die Ermittlung von Reaktionsraten bzw. -konstanten soll der zeitliche Verlauf der Korrosionsreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Aktivierungsenergie nach der Gleichung

$$k = A \cdot \exp^{-Q/RT} \quad (281)$$

beschrieben werden.

Oftmals wird bei der grafischen Wiedergabe von Gl. (281) eine *Arrhenius-Darstellung* der Form $\ln k / \ln 1/T$ gewählt. Darüber hinaus ist unabhängig von der Art der Korrosion zu unterscheiden, ob es sich um ein geschlossenes, zyklisches oder offenes System handelt (Bild 279).

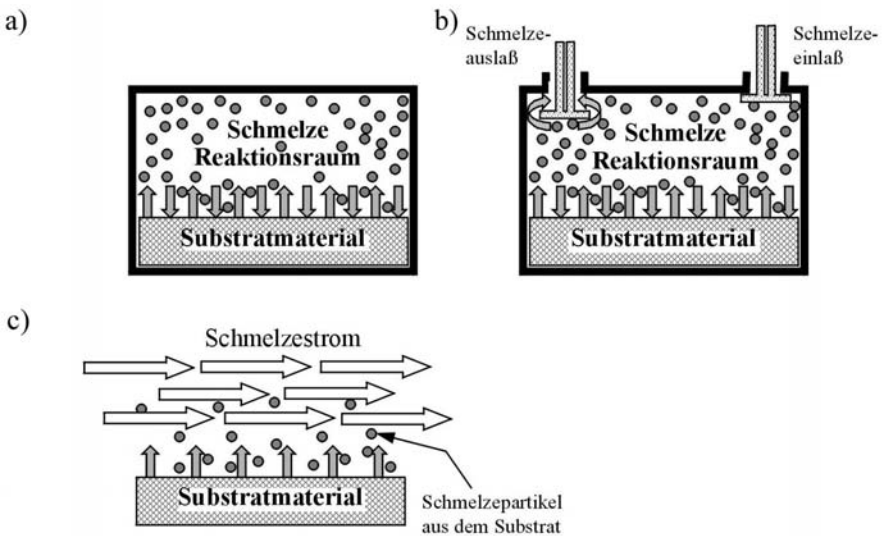


Bild 279: Prinzipskizze eines geschlossenen (a), zyklischen (b) und offenen Systems (c)

Die Zeitabhängigkeit bei Reaktionsabfolgen wird bestimmt durch den langsamsten aller Teilschritte. Mit Hilfe von Zeitgesetzen ist es möglich, Korrosionsvorgänge, die sowohl von chemischen Oberflächenreaktionen als auch von Transportvorgängen bestimmt werden, kinetisch zu beschreiben.

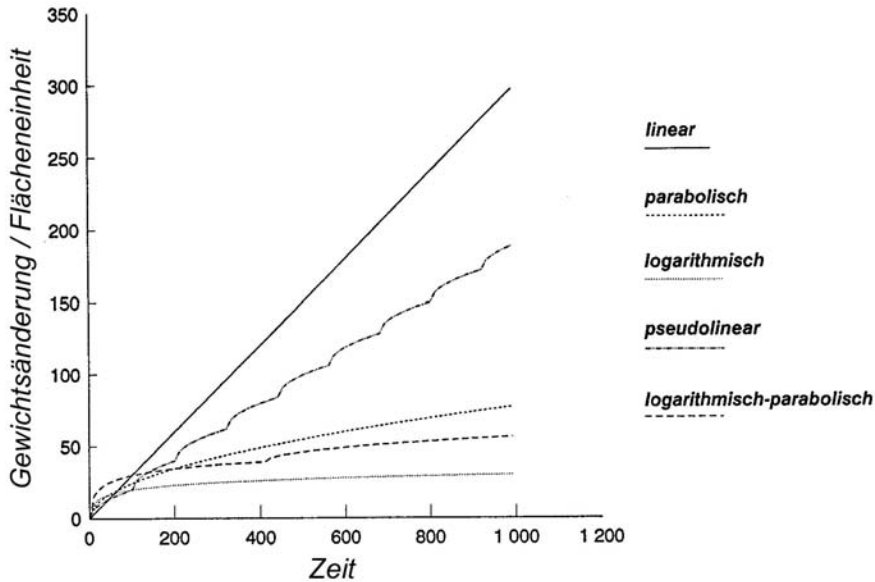


Bild 280: Schematische Darstellung einiger Zeitgesetze [719]

Zwischen den in Bild 280 dokumentierten einfachen Fällen einer Abhängigkeit der Massenänderung von der Zeit können bei komplizierten, zeitlich veränderlichen Systemen gekoppelte Verläufe bzw. Überlagerungen nachgewiesen werden. Dies ist u.a. der Fall, wenn oberflächlich gewachsene Oxidschutzschichten Risse bekommen und somit ihre passivierende, d.h. diffusionshemmende Wirkung verlieren. Die Umgebungsatmosphäre kann nun direkt, d.h. rein reaktionsgesteuert mit der Bauteiloberfläche reagieren, bis sich nach einer definierten Zeit die Schicht aufgrund der Entstehung neuer fester Reaktionsprodukte wieder regeneriert hat. Ein weiterer Aspekt ist das zeitlich indifferente Kristallisationsverhalten innerhalb der Oxidschicht, da sich entweder, bedingt durch entgegengerichtete Diffusionsströme, kristalline Substanzen bilden oder sich Teilbereiche in der Oxidschicht zu Gläsern umwandeln. In den Fällen solchen Materialverhaltens können Zeitgesetze nur auf der Basis intensiver experimenteller Arbeiten erfaßt und verifiziert werden.

Da die Korrosion keramischer Werkstoffe ihren Anfang immer auf der Bauteiloberfläche nimmt, hängt ihre Intensität von der spezifischen Oberfläche ab. Porosität und Dichte sowie die Rauigkeit oder Krümmung der Oberfläche bestimmen die Ausprägung und Art der Korrosion. Hiermit verbunden ist der Einfluß der Oberflächenenergie, die ihrerseits in Abhängigkeit von der Porosität Benetzungs- oder Infiltrationsprozesse wie z.B. bei der Schmelzkorrosion von Metallen oder Schlacken gegenüber feuerfesten Keramiken entscheidend bestimmt. Nach der *Young-Dupré-Gleichung* (Kapitel 2.5.3) gilt für den Benetzungswinkel ϕ

$$\cos \phi = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / (\gamma_g). \quad (282)$$

Bei Unterschreiten des Grenzwerts $\phi = 90^\circ$ tritt eine Infiltration von Poren oder Kapillaren ein, indem z.B. die Schmelze unter Austausch des in den Poren vor-

handenen Gases ohne die Einwirkung äußerer Kräfte in die Kavitäten infiltriert. Im Bereich $\phi \geq 90^\circ$ ist eine, dem Porenradius äquivalente äußere Kraft erforderlich, um eine Infiltration zu ermöglichen. Darüber hinaus besitzt die bereits erwähnte Benetzung, speziell in der Wechselwirkung zwischen Korngrenzen und korrosiven Schmelzen, eine Schlüsselrolle. Bei $\gamma_{ss} \geq 2 \gamma_{sl}$ tritt eine Infiltration der Korngrenzen ein. Der Benetzungswinkel ϕ nimmt ebenso wie die Viskosität mit steigender Temperatur ab, vorausgesetzt, es treten keine stofflichen Änderungen ein. Weitere Einzelheiten sind dem Kapitel 2.5.3 zu entnehmen.

5.6.2 Medienkorrosion

In Abhängigkeit des korrosiven Mediums ergeben sich unterschiedliche Erscheinungs- und Verlaufsformen der Korrosion. Dies sind die Gas-, Flüssigkeits-, Schmelz-, Salzschnmelzen- als auch Festkörperkorrosion. In den jeweils unterschiedlichen technologischen Anwendungsfällen können diese Typen entweder alleine oder in Überlagerungen auftreten.

5.6.2.1 Gaskorrosion

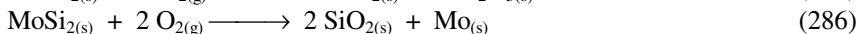
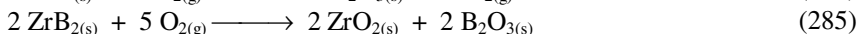
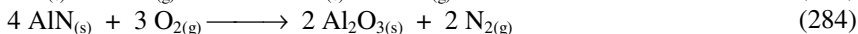
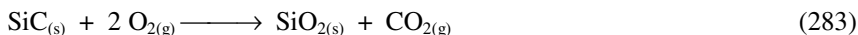
Die Korrosion hierbei wird durch die Reaktion des keramischen Materials mit mindestens einem gasförmigen Reaktionspartner hervorgerufen. Diese Vorgänge laufen ab in Aggregaten, in denen reaktive bzw. aggressive Gase transportiert bzw. gelagert werden oder in denen solche Gase infolge vorangegangener Prozesse (z.B. Verbrennungen) entstanden sind. Als häufige Vertreter solcher Gaspezies treten einzeln oder als Mischung auf: CO-CO₂, H₂-H₂O, SO₃-SO₂ oder H₂SO₄, Halogene (F- oder Cl-Verbindungen, z.B. HF, HCl), gasförmige Säuren und Laugen sowie Alkalimetalle (aus einer vorangegangenen Verdampfung von Salzen, z.B. NaCl).

Speziell bei Anwendungen im Bereich der technischen Keramiken werden nichtoxidische Materialien aus den Gruppen der Nitride, Carbide, Boride und Silicide eingesetzt. Bei der Korrosion solcher Nichtoxide stellt die Oxidation einen „Zwischenschritt“ beim Zerstörungsprozeß dar. Hierbei wird unter dem Begriff der Oxidation nicht, wie z.B. in der Chemie, der Wertigkeitswechsel von Ionen zu höheren Stufen hin verstanden, sondern die reine Überführung eines Nichttoxids in ein Oxid. Dies bedeutet, daß der Sauerstoffpartialdruck $p[\text{O}_2]$ am Reaktionsort entscheidend den Verlauf der Oxidation bestimmt.

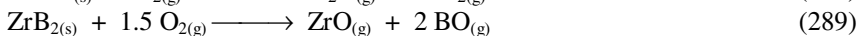
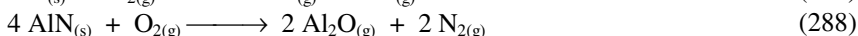
Es existieren zwei unterschiedliche Stadien der Oxidation, die passive und die aktive Form. Der Übergang zwischen beiden Formen ist festgelegt durch die Ausbildung der Reaktionsprodukte. Bei der *passiven Oxidation* bilden sich vorzugsweise feste oder flüssige oxidische Reaktionsprodukte im Unterschied zur *aktiven Oxidation*, bei der die Entstehung gasförmiger Reaktionsprodukte dominiert und damit immer neue Angriffsflächen für die weitere Oxidation zur Verfügung steht. Reaktionen, bei denen ein keramischer Werkstoff kongruent in die Gasphase überführt wird, werden als *Sublimation* bezeichnet. Inkongruentes Verhalten resultiert bei einer teilweisen Verdampfung und gleichzeitiger Entstehung einer neuartigen

kondensierten Phase. In multikomponentigen Materialzusammensetzungen kommt es oftmals zu einer selektiven Verdampfung, entsprechend den unterschiedlichen Verdampfungswärmen der einzelnen Komponenten.

Beispiele für passive Oxidation (z.B. bei 1000°C) sind:



Aktive Oxidation tritt jedoch bei sehr hohen Temperaturen $T > 2000^\circ\text{C}$ und geringen Sauerstoffpartialdrücken ein:



Der den Reaktionsverlauf bestimmende Sauerstoffpartialdruck $p[\text{O}_2]$ ist festgelegt durch die Umgebungsatmosphäre, in der das keramische Bauteil unter den jeweiligen technologischen Bedingungen eingesetzt wird, z.B. innerhalb von Ofenatmosphären, bei Sekundärlufteinpeisungen oder bei Zersetzungsreaktionen anderer Reaktionspartner. Verbrennungs- oder Schmelzvorgänge und deren begleitende Prozesse können oftmals nur bei einem definierten $p[\text{O}_2]$ ablaufen. Hieraus ergeben sich direkt die Einsatzbereiche keramischer Bauteile.

Der komplexe Zusammenhang zwischen der Einwirkung gasförmiger Korrosionsmedien und Bauteiloberflächen wurde modellhaft für den Fall rein passiver Oxidation [720], rein aktiver Oxidation [721] und dem Übergang zwischen beiden Formen [722] durch verschiedene Autoren grundlegend beschrieben, sowie im nachfolgenden durch eine Vielzahl von Untersuchungen experimentell überprüft und ggf. modifiziert [723]-[728].

Die eigentliche Gaskorrosion verläuft in den meisten Fällen nach folgendem Schema:

1. Transport gasförmiger Reaktanden aus der Umgebung hin zur Bauteiloberfläche;
2. Adsorption dieser Reaktionspartner;
3. Chemische Reaktion zwischen den ggf. aggressiven Gasen und den Komponenten des keramischen Gefüges (Körner, Korngrenzen- oder Sekundärphasen, Poren) unter Bildung entweder gas-, schmelzförmiger oder fester Reaktionsprodukte;
4. Desorption eines Teils der Reaktionsprodukte;
5. Voranschreitende Diffusion eines weiteren Teils der korrosiven Gase hinein ins keramische Gefüge.

Sämtliche dieser Schritte besitzen eine eigene Reaktionsgeschwindigkeit und tragen ihren Teil zur Gesamtkinetik des Korrosionsvorgangs bei. Nach einer kur-

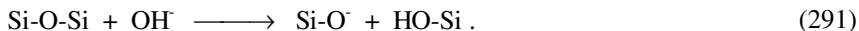
zen Anfangsperiode laufen sämtliche Schritte nebeneinander ab, wobei der langsamste dieser Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend ist.

5.6.2.2 Flüssigkeitskorrosion

Bei dieser Form der Korrosion kommt es zu einem direkten Kontakt zwischen einer umhüllenden Flüssigkeit und einer keramischen Bauteiloberfläche. Typische technologische Anwendungen sind: Lagerungsgefäße, Pumpenkomponenten wie z.B. Gehäuse, Lager oder Laufräder, Ventile, Dichtungen, Armaturen oder auch Laborausstattungen wie z.B. Waschtische, Abdeckflächen oder Tiegel. Als Flüssigkeiten kommen in Betracht: Wasser (normal oder hydrothermal, chemisch rein oder mineralisch verunreinigt), Säuren oder Laugen. Die am häufigsten in diesen Anwendungsfeldern verwendeten Werkstoffe sind chemisch-technisches Porzellan, Steinzeug, Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , usw.

Das Verhalten silicatkeramischer Werkstoffe ist gekennzeichnet durch die Hydrolyse von Si-O-Bindungen. Berechnungen haben ergeben, daß die Adsorption des Wassers an Si-OH- (Silanol-) Endgruppen stabiler ist als an Si-O...H-Brückengruppen. Bei einer thermischen Behandlung wandeln sich diese Wasserstoffbrückengruppen um in Si-O-Si- (Siloxan-) Gruppen, was zu einer Hydrophobierung der Bauteiloberfläche führt. Das Auslaugungsverhalten eines silicatkeramischen Bauteils wird ferner bestimmt durch den Anteil weiterer Oxide wie die der Alkali- oder Erdalkalimetalle (z.B. Na_2O , MgO) oder die der Übergangsmetalle. Hierbei ist entscheidend, wie die Metallionen über die Anzahl und Art der Bindungen im Si-O-Tetraedernetzwerk verankert sind. Schwach gebundene Kationen werden schnell aus dem Verbund herausgelöst, während sich Kationen mit einem hohen Vernetzungsgrad stabiler verhalten. Bei einer Mischung mehrerer Oxidtypen kommt es zu einer selektiven Korrosion, d.h., die bestimmten Ionen gehen bevorzugt in Lösung.

Innerhalb der amorphen Phase des silicatkeramischen Gefüges, welche besonders korrosionsanfällig ist, verhält sich diese bei der Korrosion entsprechend wie ein Glas in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads der SiO_4 -Tetraeder. Bei einem Säureangriff dominiert der Ionenaustausch, d.h. $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$ -Ionen tauschen sich mit den mobilsten Kationen des Silicatglases aus. Dies sind hauptsächlich die als Netzwerkwandler fungierenden Na^+ -Ionen. Dieser Prozeß verläuft nach den Gesetzmäßigkeiten der Diffusion, d.h., die Kinetik entspricht einem Wurzel-Zeitgesetz. Bei einem Laugenangriff spalten OH-Ionen direkt die Struktureinheiten der Silicatgläser. Hierdurch werden die Siloxanbrücken zerstört und in der Folge das gesamte Glasnetzwerk, wobei die Kinetik reaktionsbedingt nach einem linearen Zeitgesetz verläuft:



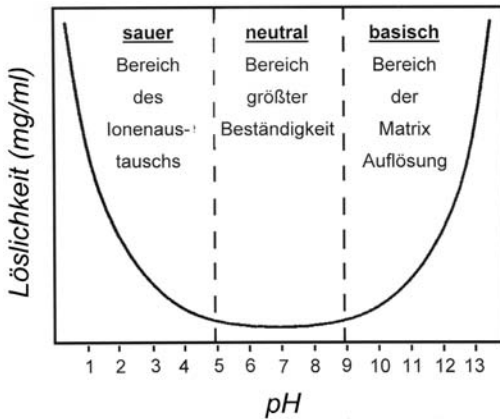


Bild 281: Einfluß des pH-Werts auf die Löslichkeit der amorphen Sekundärphase im keramischen Gefüge [731]

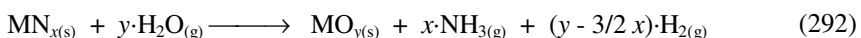
Der Wasserangriff verläuft nach einem kombinierten Mechanismus, wobei zunächst der Ionenaustausch mit dem Netzwerk eintritt, was zu einer Erhöhung der OH-Ionenkonzentration im Wasser führt. Hierdurch wird im folgenden der Laugenangriff verstärkt eingeleitet, so daß die Kinetik des Wasserangriffs eine Kombination aus beiden oben erwähnten Fällen darstellt.

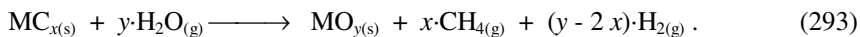
Der Einbau höherwertiger Ionen in ein Si-O-Netzwerk, z.B. von dreibindigem Stickstoff, führt zu einer „Verfestigung“ des Netzwerks und somit zu einer Steigerung der Hydrolysebeständigkeit.

Das Verhalten oxidkeramischer Werkstoffe unter Flüssigkeitskorrosion wird beeinträchtigt durch die für die Herstellung technischer Keramiken notwendige Dotierung mit weiteren Oxiden oder durch die ungewollte Verunreinigung bei der Produktion. Ein sehr kritisches Oxid ist hierbei das SiO₂, welches schon in geringsten Mengen (ca. 500 ppm) z.B. auf Al₂O₃-Körnern einen Korngrenzphasenfilm bildet, in dem sich die übrigen Verunreinigungsanteile des Gefüges sammeln. Das SiO₂ alleine ist bereits um einige Größenordnungen korrosionsanfälliger als Al₂O₃. Hat es aber mit z.B. in geringen Mengen an Na₂O aus dem Bayer-Prozess eine Mischoxidphase gebildet, so ist diese noch unbeständiger, was einer durch Korngrenzentransport voranschreitenden Korrosion Vorschub leistet und bei einem Laugenangriff zum Herauslösen ganzer Kornbereiche und nachfolgend zu einer starken Porositätssteigerung führt.

Beim Einsatz von ZrO₂-Bauteilen kann bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C speziell beim TZP durch einen Wasserangriff die metastabile tetragonale Phase in die monokline umgewandelt werden, was zu einer katastrophalen Bauteilzerstörung führt.

Bei Nichtoxidkeramiken ruft die Einbringung in Wasser bzw. Wasserdampf bei hohen Temperaturen eine eigene Form der Korrosion hervor, die *hydrothermale Korrosion*. Es entstehen hierbei speziell bei den Nitriden (MN) und Carbiden (MC) im Gegensatz zur Oxidation in Sauerstoff Ammoniak und Methan:





Das Korrosionsschema bei den technischen Werkstoffen, die speziell im Falle des Si_3N_4 (und dort je nach Produktionsweg) mit mehr oder weniger großen Anteilen an Sinteradditiven (Oxiden) versetzt sind, wird durch das Korrosionsverhalten der Sekundär- oder Glasphase bestimmt. Hier ist entscheidend, welche Oxide, sei es in kristalliner oder amorpher Form vorliegen. Über Hydrolyse und der damit verbundenen Aufweitung bzw. Zerstörung des Sekundärphasennetzwerks kommt es zum reaktionsgesteuerten Fortschreiten der Korrosionsfront ins Gefüge. Bei der Anwendung von Si_3N_4 -Werkstoffen in Säuren wurde experimentell bestimmt, daß sich in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad der Korngrenzenphase eine selektive Korrosion unterschiedlicher Metallionen ergibt.

5.6.2.3 Schmelzkorrosion und Salzschnmelzkorrosion („Hot-Corrosion“)

Diese Art der Korrosion findet zwischen keramischen Materialien und schmelzförmigen Medien, vorzugsweise Metall- oder Glasschmelzen statt, z.B. bei feuerfesten Auskleidungen von Schmelzaggregaten. Neuerdings spielt auch die Belastung schmelzförmiger Partikel sowie deren Schlackenbildung bei der thermischen Abfallentsorgung eine immer größere Rolle. Eine spezielle Art der Schmelzkorrosion stellt die Salzschnmelzkorrosion oder die im internationalen Sprachgebrauch sogenannte „Hot-Corrosion“ dar, bei der z.B. infolge einer Verbrennung entstandene gasförmige Reaktionsprodukte in kälteren Bereichen eines Aggregats als schmelzförmiges Salz kondensieren und äußerst korrosiv auf die keramische Bauteiloberfläche einwirken.

Bei der Schmelzkorrosion laufen die Transportvorgänge bei den Lösungs- und Infiltrationsprozessen diffusionsgesteuert bei gleichzeitiger Überlagerung eines Strömungsfeldes ab. Die Kinetik der Korrosion wird bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen Diffusion und Konvektion (darin enthalten die Strömungsfeldgeschwindigkeit), die ihrerseits den Konzentrationsverlauf der Reaktionspartner in der Grenzschicht Schmelze-Keramikoberfläche bedingt. Es bilden sich charakteristische Grenzschichtphänomene aus wie z.B. die *Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht*, die den örtlichen Konzentrationsgradienten der beteiligten Reaktionspartner beschreibt genauso wie die *Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht*, die das örtliche Geschwindigkeitsgefälle wiedergibt (Bild 282).

Hierbei spielt die Viskosität der Schmelze eine entscheidende Rolle. Die Phänomene der *Grenzflächenkonvektion* (*Marangoni-Konvektion*) treten immer dann auf, wenn drei Phasen aufeinandertreffen und an den Kontaktflächen die Grenzflächenenergien minimieren wollen. Hierbei werden sowohl in vertikaler (*Lochfraß*, *Lochbohren*) als auch horizontaler Richtung (*Spülkantenbildung*) charakteristische Schadensbilder aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenspannungen ausgeprägt.

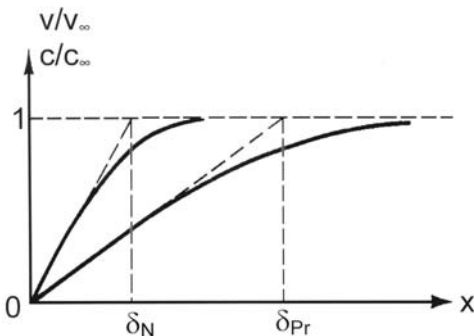


Bild 282: Verlauf der Nernst’schen Diffusionsgrenzschicht und Definition von δ_N , Verlauf der Prandtl’schen Strömungsgrenzschicht und Definition von δ_{Pr} durch lineare Extrapolation. x = Abstand von Festkörperoberfläche [729]

In Bild 283 nach [892] ist dieser Vorgang verdeutlicht. Die Oberfläche der Schmelze S_1 benetzt zunächst den Festkörper F (hier z.B. eine feuerfeste Ausmauerung einer Glaswanne) und bildet dann eine Dreiphasengrenze fest-flüssig-gasförmig mit der Atmosphäre G (Bilder links). Dabei löst die Schmelze Bestandteile aus dem Feststoff und verändert ihre chemische Zusammensetzung zu S_2 . Die verschiedenen Schmelzezusammensetzungen führen zu unterschiedlichen Oberflächenspannungen σ_1 und σ_2 mit $\sigma_1 > \sigma_2$.

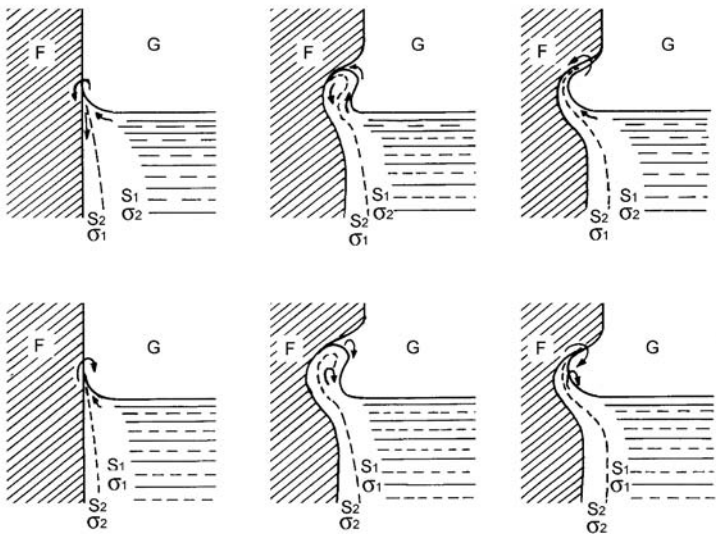


Bild 283: Schematische Darstellung der bevorzugten Korrosion durch Grenzflächenkonvektion in horizontaler Richtung in drei von links nach rechts zunehmenden Zeitstadien; nach [892].

Die Bildreihen oben und unten unterscheiden sich durch die umgekehrte Zuordnung der Oberflächenspannungen zu den Schmelzen. Sind die Differenz und der Gradient der Grenzflächenspannung genügend groß, kommt es an der Dreistoffgrenze zur Grenzflächenkonvektion (Bilder Mitte). Dadurch wird die Nernst'sche Diffusionsschicht (gestrichelt) dünner und die Auflösungsgeschwindigkeit schneller. Durch die veränderte Dichte der Lösung S_2 sinkt diese ab, neue Schmelze S_1 wird herangeführt und der Vorgang beginnt erneut (Bilder rechts). In der oberen Bildfolge ergibt sich aufgrund der Oberflächenspannungsverhältnisse ein Wirbel mit negativem Drehsinn, unten mit positivem. Entsprechendes gilt für das sog. *Blasenbohren* bzw. *Tropfenbohren* (Bild 284 unten), das ebenfalls in Glaswannen an den randlichen Palisadensteinen oder in den Böden beobachtet wird.

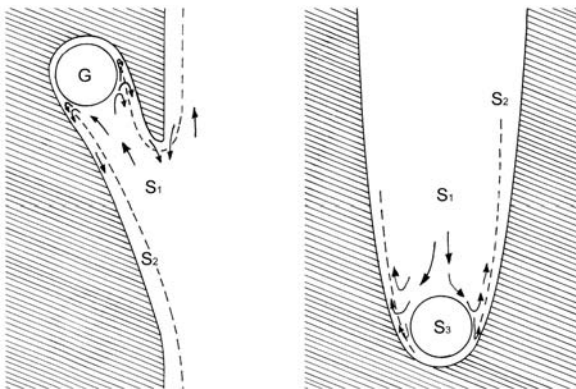


Bild 284: Links: Blasenbohren. Rechts Tropfenbohren

Bild 285 zeigt eine REM-Aufnahme eines Anschliffes aus dem Bodenbereich einer Rubinglaswanne. Der durch Koagulation von kolloidalem Gold entstandene Goldtropfen bohrt sich unter Schlierenbildung (rechts: EDX-Analysen für Na, Al, Au, Pb und K) in einen Mullitstein. Für Al_2O_3 -Feuerbeton in Stahl-Kontakt sowie für Glas-Kontakt geben Pötschke u. M. Formeln zur Abschätzung des Verschleißfortschrittes durch Marangoni-Konvektion an [2245], [2246].

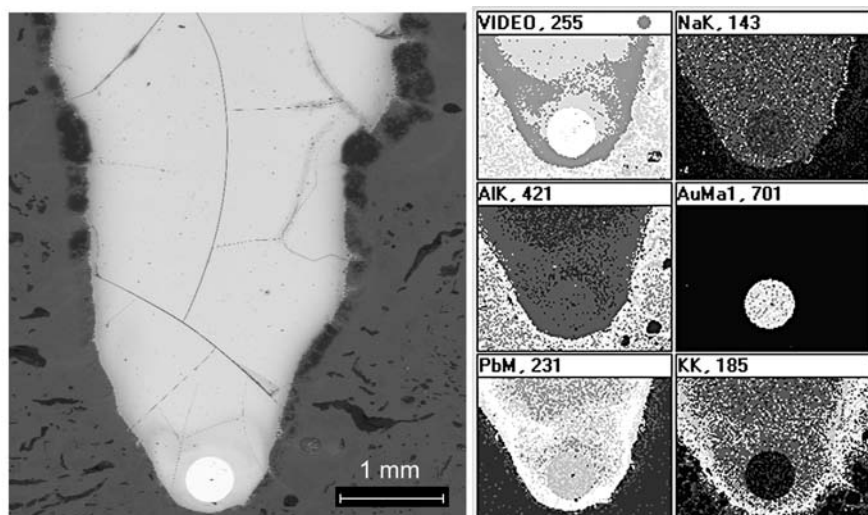


Bild 285: REM-Aufnahme und EDX-Flächenanalysen der Umgebung eines Goldtropfens am Kontakt zwischen Rubinglas und Mullitstein (Quelle: Telle/Thönnißen, RWTH Aachen).

In Bild 286 sind die vorherrschenden Strömungen als Funktion des Wandabstands dargestellt.

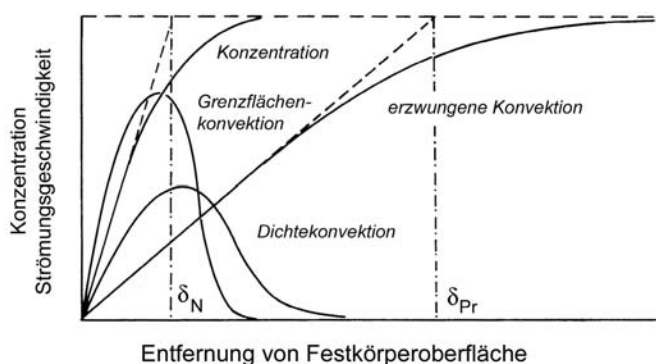


Bild 286: Wirkungsweise der einzelnen Teilprozesse bei der Schmelzkorrosion [729]

Im Bereich der Salzschnmelzenkorrosion oder „Hot Corrosion“ kommt es nach folgendem Schema zu z.T. überlagerten Prozeßabläufen:

1. Ablagerung einer Salzschnmelze zwischen dem Schmelzpunkt und dem Taupunkt
2. Reaktion zwischen der Salzablagerung und der Keramikoberfläche;
3. Diffusionsvorgänge durch die korrosive Salzschnmelzenablagerung;
4. Reaktionen zwischen der Umgebungsatmosphäre und der Salzschnmelze.

Exemplarisch sei hier die Reaktionsabfolge zwischen einem Sulfat



und der SiO_2 -Oxidschicht auf der Oberfläche einer SiC-Keramik dargestellt. Anstelle des Sulfats als Rückstand der Verbrennung eines fossilen Brennstoffs könnten hier gleichermaßen Carbonate, Vanadate o.ä. eingesetzt werden. Andererseits könnten sämtliche anderen keramischen Materialien ebenfalls als Grundwerkstoff verwendet werden. Das Kochsalz NaCl kommt als Verunreinigung in der Luft immer vor, in Meeresnähe besonders stark:

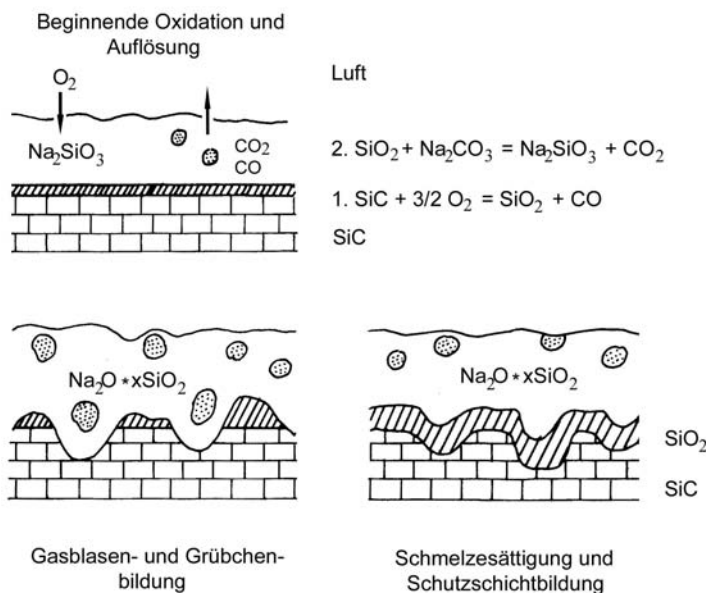
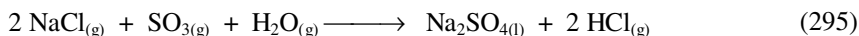


Bild 287: Mechanismus bei der SiC-Pit-Bildung [732]

Entscheidend für diesen korrosiven Vorgang (Bild 287) ist die Säure/Base-Reaktion zwischen dem basischen $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{l})}$ und dem sauren $\text{SiO}_{2(\text{s})}$. Die Basizität des $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{l})}$ ist als Aktivität des $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{s})}$ aus Gl. (296) definiert, wobei diese direkt mit dem SO_3 -Partialdruck $p[\text{SO}_3]$ im Zusammenhang steht. Die Auflösung des $\text{SiO}_{2(\text{s})}$ aus Gl. (297) tritt bei Überschreitung eines temperaturabhängigen Grenzwerts für $a[\text{Na}_2\text{O}_{(\text{s})}]$ bzw. $p[\text{SO}_3]$ ein. Somit beinhaltet Gl. (298) das Kriterium, ob die stabile $\text{SiO}_{2(\text{s})}$ -Oxidschicht weiter existiert oder in ein schmelzförmiges Na-Silicat überführt wird. Dabei entstehen zunächst kleine *Grübchen* (sog. *Pits*) auf

den Keramikoberflächen, später regelrechte Auswaschungen z.B. an Fugen feuerfester Steine.

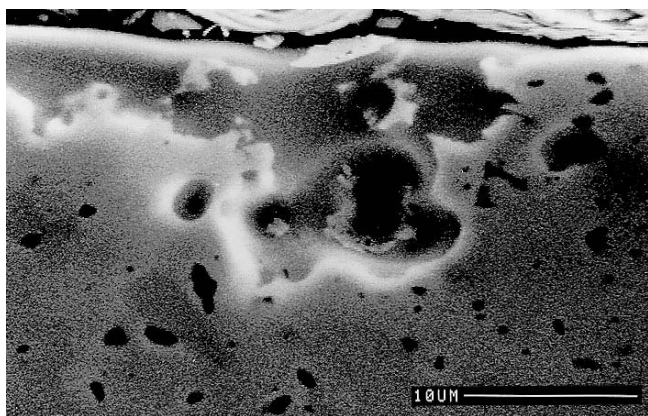


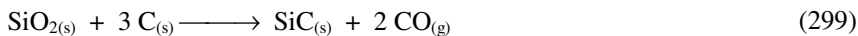
Bild 288: Pit-Bildung auf der Oberfläche eines SiC-Bauteils infolge der Einwirkung einer H_2/O_2 -Atmosphäre bei $T = 1950^\circ\text{C}$ [730]

5.6.2.4 Korrosion durch Festkörperkontakt

Diese Art der Korrosion ist bestimmt durch den direkten physikalischen Kontakt zweier Festkörper. Auch hier wird durch die chemische Reaktion beider Partner und die Bildung fester, gas- oder schmelzförmiger Reaktionsprodukte eine Zerstörung technischer Keramiken bewirkt. Die zeitliche und örtliche Veränderung der Reaktionspartner wird je nach Form durch Diffusionsgleichungen der Selbst- oder Interdiffusion beschrieben.

Hier treten alle bereits beschriebenen Formen der Volumen-, Korngrenzen- und Oberflächendiffusion auf, wenn die Temperaturen hoch genug sind. Bei der Beteiligung flüssiger und/oder gasförmiger Phasen verlaufen die Reaktionen z.T. um Größenordnungen schneller, da hier ein beschleunigter Materialfluß stattfindet.

Als Beispiel für die Korrosion durch einen Festkörper kann die Zersetzung von $\text{SiO}_{2(s)}$ durch anwesenden Kohlenstoff angeführt werden, wobei im Reaktionsablauf zwischenzeitlich SiC als intermediäre Phase gebildet wird:



Dieses Fallbeispiel ist typisch für Anwendungen von feuerfesten Steinen in Bereiche der Verbrennung fossiler Brennstoffe und läuft vorzugsweise im Temperaturbereich $T \approx 1000^\circ\text{C}$ ab.

5.6.3 Einfluß der Korrosion auf mechanische Eigenschaften

Da der Verlauf der Korrosion zeitabhängig vonstatten geht, rufen sämtliche Stadien gleichermaßen eine charakteristische Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften hervor. Hierbei ist entscheidend, daß die Korrosion eine Prozeßabfolge ist, die ursprünglich auf der Oberfläche des Bauteils beginnt und dort die größten Schadensbilder hervorruft. Da sich bei Zug- oder Biegebeanspruchungen die maximale Belastung des Bauteils ebenfalls auf der Oberfläche wirkt, ist ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Belastungsformen gegeben. Zwei „Schadensbilder“ der Korrosion sind in diesem Zusammenhang besonders zu erwähnen [730].

Die Grübchen- oder Pit-Bildung bewirkt auf der Bauteiloberfläche flächig tiefere, bis zu einigen Kornabständen ins Gefüge hineingehende Krater und ist somit Ausgangspunkt für eine Rißbildung unter mechanischer Belastung. Zum zweiten ist die Schädigung der Korngrenzenphase eine wesentliche Erscheinungsform, da in ihr die Transportprozesse zwischen Hineindiffusion des korrosiven Mediums und der Herausdiffusion der Reaktionsprodukte stattfindet. Dies bedeutet, daß die strukturelle Festigkeit eines Werkstoffes durch die über die Korrosion hervorgerufene Veränderung der Korngrenzenphase (Bildung von Poren bzw. Gasblasen, Bildung schmelzförmiger Reaktionsprodukte, Amorphisierung kristalliner Phasen, Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse) entscheidend verringert wird. Ein extremes Beispiel ist eine Al_2O_3 -Keramik, die makroskopisch nach einem längeren Säureangriff keine Veränderung aufzeigte (augenscheinlich intakte Bauteiloberfläche, keine sichtbaren Anomalien), nach Biegebruchtests allerdings nur noch 10 % der ursprünglichen Biegefestigkeit aufwies. Die Korngrenzenphase des Bauteils war durch selektive Korrosion derart minimiert, daß ein Rißfortschritt durch das Bauteilgefüge problemlos möglich war.

5.6.4 Experimentelle Untersuchungsmöglichkeiten

In Feldversuchen können verschiedene potentielle Materialalternativen, deren Eignung in vorausgegangenen Auswahltests bestätigt wurde, innerhalb von aggressiven Umgebungen getestet werden, die dem später dauerhaften technologischen Einsatz entsprechen. Hierbei ist entscheidend, daß die gesamten Parameter, die auf ein Bauteil einwirken, als Datenbasis erfaßt werden, um negative Faktoren genau festzulegen.

Der Einfluß dieser Faktoren kann einzeln in parallelen Labortests erprobt, ausgewertet und dokumentiert werden. Dies ist z.T. möglich durch den Einsatz konventioneller Prüfapparaturen wie z.B. der Differentialthermoanalyse mit regelbaren Gasflüssen und eventueller Kopplung mit einem Massenspektrometer, von Autoklaven oder Schmelzöfen mit einer Einrichtung für Fingertests. Darüber hinaus empfiehlt es sich bei speziellen Anforderungen eine eigene Testeinrichtung wie z.B. einen Brennerstand aufzubauen.

Nach solchen Feldversuchen oder Labortests können eine Vielzahl analytischer, röntgenographischer sowie optischer Untersuchungen durchgeführt werden mit

dem Hauptziel, chemische und kristallographische Veränderungen des Keramikgefüges zu identifizieren.

Im Bereich der Analytik werden physikalische Untersuchungen zur Dichte und Oberflächenbeschaffenheit der Bauteile bzw. deren Veränderungen genauso wie chemische Untersuchungen zur Charakterisierung der Ausgangszusammensetzungen von Bauteilen (gesamt oder selektiv) und Korrosionsmedien als auch deren Veränderungen durchgeführt.

Die Auswertung experimenteller Untersuchung wird neuerdings mit Hilfe computerunterstützter Modellierungen erweitert, indem z.B. thermochemische Abläufe während der Korrosionsvorgänge vorausberechnet [718] und grafisch dargestellt werden können, siehe auch Kapitel 3.2.3.

Keramik

Salmang, H.; Scholze, H. - Telle, R. (Hrsg.)

2007, XX, 1148 S. 551 Abb. Mit eingedrucktem

Periodensystem., Hardcover

ISBN: 978-3-540-63273-3