

6 Versuchsergebnisse

6.1 Zundergesetz für kugelförmige Teilchen

Eine quantitative Beschreibung der Hochtemperaturkorrosion kugelförmiger Teilchen in oxidierenden Gasen steht bislang nicht zur Verfügung. Wie in Kap. 4 begründet wurde, sind bei kugelförmigen Teilchen stärkere korrosionsbedingte Werkstoffveränderungen als bei anderen geometrischen Formen zu erwarten. Das nachfolgend entwickelte Modell beschreibt die für das Rußfilter wichtige Kugelgeometrie. Für seine Herleitung werden umfangreiche TG-Messungen herangezogen. Aus Gründen meßtechnischer Genauigkeit und methodischer Eindeutigkeit wäre die Berücksichtigung der Schüttungsgeometrie der Pulverteilchen wichtig. Da jedoch Pulverschüttungen in der Literatur als isolierte Teilchen behandelt werden (Kap. 5.81) [149], darf man diesen Einflußfaktor bei thermogravimetrischen Analysen vernachlässigen.

Als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionssteilschritt der Korrosion wird die Diffusion des Sauerstoffs (eventuell in ionischer Form) oder der Metallkationen durch die gebildete Deckschicht angesehen. Die Herleitung eines Zundergesetzes basiert auf bekannten Voraussetzungen (Kap. 4.4). Dabei ergibt sich nach C. Wagner für die Geometrie der *ebenen Platte* (Blech) das wohl am meisten verwendete parabolische Zundergesetz, Gl. 6.1, [156]:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{k_p}{s} \left[\frac{m}{s} \right] \quad \text{Gl. 6.1}$$

mit: s = Oxidschichtdicke [m], k_p = parabolische Zunderkonstante [m^2/s] und t = Zeit [s]. Zur Herleitung einer Gesetzmäßigkeit für die *Kugelform* wird eine Oxidschicht als Kugelschale betrachtet [157]. Trotzdem darf man *kleine* Bereiche der Oxidschichten als eben annehmen [158, 159, 160]. Es gilt die Diffusionsgleichung, Gl. 2 [161, 162]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad \text{Gl. 6.2}$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient [m^2/s] und $c = c(r,t)$ [Teilchen/Teilchenkollektiv] die zeit- und ortsabhängige Konzentration. Diese inhomogene partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung ist unter den hier interessierenden Rand- und Anfangsbedingungen zu lösen. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 6.1 skizziert. Die Umwandlung

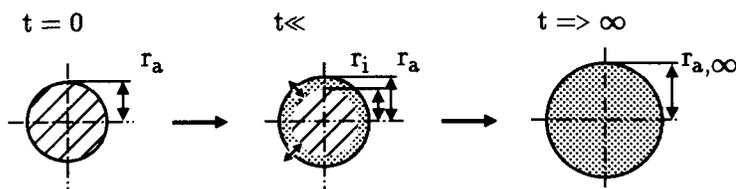


Abb. 6.1: Oxidation kugelförmiger Teilchen.

vom Metall zum Oxid ist mit einer Abnahme des metallischen und einer Zunahme des oxidischen Volumens verbunden. Anfangs ($t = 0$) liegt ausschließlich Metall, zu allen Zwischenzeiten ($t > 0$) eine Oxidschicht und im Grenzfall

völliger Oxidation ($t \Rightarrow \infty$) ein Verschwinden des metallischen Kerns vor. Dieser Zustand ($r_i \Rightarrow 0$, $t \Rightarrow \infty$) ist mathematisch gesehen eine Singularität. In dieser Situation verharrt das System, es verschwinden zeitliche Abhängigkeiten ($\delta c / \delta t = 0$).

Ein umfassendes Zundergesetz für alle Zeiten ist unbekannt. Es müßte aus werkstofflicher Sicht folgende Kriterien erfüllen:

- Die Beschreibung des Oxid-Metall-Grenzschicht-Wanderns.
- Die Gültigkeit muß für alle Zeiten gegeben sein, das heißt sowohl das Kurzzeit- als auch das Langzeitverhalten enthalten. Der erste Fall entspricht dem Grenzfall dünner, der zweite dem dicker Deckschichten.
- Das mathematische Modell darf für $r \Rightarrow 0$ keine Singularität aufweisen.

Die Formulierung der Diffusionsgleichung Gl. 6.2 legt drei Grenzfälle nahe. Der akademische erste Fall liegt vor, wenn quasistationäre Verhältnisse d. h. $\delta c/\delta t = 0$ herrschen. Der zweite Fall mit $\delta c/\delta t \neq 0$, erfordert die explizite Lösung der inhomogenen Differentialgleichung. Der technisch uninteressante Grenzfall vollständiger Oxidation (ebenfalls $\delta c/\delta t = 0$) wird ergänzend als dritter Fall angesprochen.

1) *Der stationäre Fall* $\frac{dc}{dt} \approx 0 = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right]$ besitzt die allgemeine Lösung $C(r) = B + A/r$. Da der zweite Term für $r \Rightarrow 0$ eine Singularität aufweist, können nur Kugelschalen mit $r_1 > 0$ modelliert werden (Abb. 6.2). Die Diffusionskonstante D geht in die Gleichung nicht ein. Wird die Innenfläche einer Hohlkugel (mit $r_1 < r \leq r_2$) bei einer Konzentration von C_1 und die äußere Oberflächenkonzentration bei C_2 gehalten, findet man Gl. 6.3 [163]:

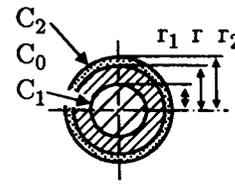


Abb. 6.2: Diffusion in Kugelschalen.

$$C(r) = \frac{r_1 C_1 (r_2 - r) + r_2 C_2 (r - r_1)}{r(r_2 - r_1)} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad \text{Gl. 6.3}$$

Der Teilchenfluß $J(r)$ [Stoffmenge/Fläche] über die innere Kugelfläche $4\pi r_1^2$ ist gleich dem Fluß über die äußere Kugelfläche $A = 4\pi r_a^2$:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{Gl. 6.4}$$

Der Gesamtstrom Q_t [Stoffmenge/Zeit] der diffundierenden Sauerstoff-Teilchen über die gesamte Versuchszeit t beträgt:

$$Q_t(t) = 4\pi D t \frac{r_1 r_a}{r_a - r_1} (C_2 - C_1) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad \text{Gl. 6.5}$$

Die Stoffmenge, die über eine Kugelfläche fließt, ist das Produkt aus Teilchenfluß J und dieser Kugelfläche. Differenziert man die Konzentrationsgleichung $C(r)$ Gl. 6.3 nach dem Radius und multipliziert mit der jeweiligen Kugelfläche (r_a oder r_i), folgt die Massenerhaltung. Die Konzentrationsflüsse J_a/J_i verhalten sich umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Radien r_i^2/r_a^2 . Integration über die ganze Kugelschale zwischen Innenradius r_i und Außenradius r_a liefert die Gesamtteilchenzahl Γ innerhalb der Oxidschicht (Gl. 6.6):

$$\Gamma = 4\pi \int_{r_i}^{r_a} C(r)r dr = 4\pi \int_{r_i}^{r_a} \left(B + \frac{A}{r}\right)r dr \quad \text{Gl. 6.6}$$

Die nach dem Innenradius r_i abgeleitete Formel ist identisch Null $\frac{d\Gamma}{dr_i} = 0$. Damit muß die Teilchenzahl in der Kugelschale unabhängig vom Radius konstant und die obige Bilanzgleichung korrekt sein. Aus dem Teilchenfluß $J(r)$ ergibt sich durch Multiplikation mit der durchströmten Kugelfläche $A = 4\pi r_a^2$.

$$\frac{dC(r)}{dr} = \frac{r_a r_i (C_2 - C_1)}{r^2 (r_a - r_i)} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^4} \right] \quad \text{Gl. 6.7}$$

Das Produkt von Teilchenstromfluß J und der Kugelfläche A ergibt den Massenstromfluß. Am Außenradius strömen $4\pi r_a^2 * J_a$ Teilchen ein. Setzt man den obigen Zusammenhang für J ein, folgt Gl. 6.8:

$$J_a = -4\pi DC_0 \left[\frac{r_a r_b}{r_a - r_b} \right] \quad \text{Gl. 6.8}$$

2) Die mathematisch aufwendigere Lösung des *zeitabhängigen* Problems wird unterschiedlich behandelt. Man kann aus Massenzunahmen die zeitliche Entwicklung der Oxidschichtdicke herleiten (Gl. 6.9), [164].

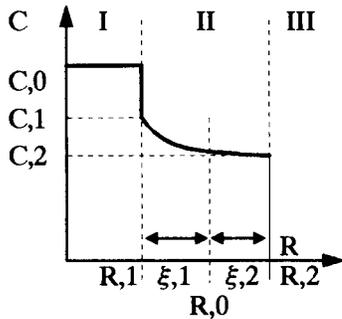


Abb. 6.3: Modell n. E. Y. Zamalin.

$$\frac{r_t}{r_0} = \sqrt[3]{1 + \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \frac{x \mu_M}{y \mu_0} \right) \frac{\Delta m}{m}} - \sqrt[3]{1 - \left(\frac{x \mu_M}{y \mu_0} \right) \frac{\Delta m}{m}}$$

Gl. 6.9 z.B.: $\frac{\Delta m}{m} \leq \frac{y \mu_0}{x \mu_M} = \frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 52} \approx 0.46$ (Cr-Oxidation)

Die angegebene Lösung soll für alle Zeiten gültig sein. Sie versagt jedoch, wenn der zweite Radikand ≤ 0 wird bzw. wenn der TG-Meßwert $\Delta m/m_0$ die Gültigkeitsgrenze übersteigt. Die für Chrom resultierende

Gültigkeitsgrenze beträgt nur 0.46 % relative Massenzunahme (Zahlenbeispiel in Gl. 6.9). Dies entspricht dem Anfangszustand der Oxidation. Eigentliches Ziel der Arbeit E. Y. Zamalins ist die Ermittlung der Diffusionskonstanten D aus thermogravimetrischen Messungen. Die zeitliche Abhängigkeit der oben angedeuteten Grenzschicht-Bewegung wird unter der Bedingung formuliert, daß sich die Grenzschichten Metall-Oxid- und Oxid-Atmosphäre nach einem parabolischen Zeitgesetz bewegen: $\xi_1 = 2\beta_1 \sqrt{Dt}$, $\xi_2 = 2\beta_2 \sqrt{Dt}$.

Auf dem Weg über eine komplexe Lösungsformel für $c(r,t)$ wird β_1 hergeleitet, um die gesuchte Diffusionskonstante D angeben zu können (Gl. 6.10). Sie beträgt:

$$D = \frac{\xi_1^2}{4\beta_1^2 t} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad \text{Gl. 6.10}$$

mit dem Wert für β_1 :

$$\beta_1 = \left[\frac{\xi_1^2}{(\xi_2^2 - \xi_1^2)} \left[\ln \left(\frac{c_0 - c_1}{c_2} \right) - 3 \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 6.11}$$

Um einen Gradienten zwischen Teilchenkern und einer Diffusionsrandschicht zu bestimmen, sind prinzipiell wenigstens drei Konzentrationsbestimmungen nötig. Deswegen müssen ξ_1 und ξ_2 aus metallographischen Schlibbildern ermittelt werden. Dies ist vor allem

bei kleinen Teilchen schwierig. Deshalb können nach dieser Methode mit der Mikrosonde nur Teilchen mit Durchmessern $\gtrsim 2 * (3 * \text{Meßfleck-}\varnothing) = 70 \mu\text{m } \varnothing$ analysiert werden. Die Diffusionskonstante *kleinerer* Teilchen ist so nicht zu gewinnen. Dann erst wären β_1 und β_2 mit gegebenen Konzentrationen c_0, c_1 und c_2 angebbbar.

A. I. Raichenko et al. lösen die Diffusionsgleichung Gl. 6.2 direkt für die Kugelschale (Abb. 6.4) [165]. Er unterscheidet ebenfalls den Innen- r_1 und Außenradius r_2 dieser Schale. Die Lösung als Reihenentwicklung beinhaltet den Fall eines verschwindenden Kerns $r_1 \Rightarrow 0$. Somit kann man die Oxidation von Teilchen bis zur *vollständigen* Umsetzung beschreiben, Gl. 6.12:

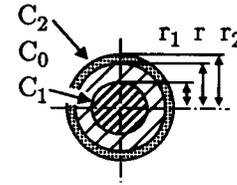


Abb. 6.4: Diffusion in Kugelschalen.

$$c = c_0 + \frac{(c_1 - c_0)(r_2 - r)r_1 + (c_2 - c_0)(r - r_1)r_2}{r(r_2 - r_1)} + \dots$$

$$\dots \frac{2(c_1 - c_0)r_1}{\pi r} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin\left(\frac{r_2 - r}{r_2 - r_1} n \pi\right) n \pi \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{(r_2 - r_1)^2}\right) + \dots$$

$$\dots \frac{2(c_2 - c_0)r_2}{\pi r} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin\left(\frac{r - r_1}{r_2 - r_1} n \pi\right) n \pi \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{(r_2 - r_1)^2}\right)$$

Gl. 6.12

D ist der Diffusionskoeffizient; der Spezialfall $r = r_1$ führt zu Gl. 6.13:

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin n \pi \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{(r_2 - r_1)^2}\right)$$

Gl. 6.13

Diese Gleichung entspricht der Form nach weitgehend der bei J. Crank als Gl. 6.18 mitgeteilten Formulierung Gl. 6.14 [166]:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n \pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right)$$

Gl. 6.14

wobei J. Crank das Kugellinnere ($r \Rightarrow 0$) getrennt behandelt (Gl. 6.15):

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right)$$

Gl. 6.15

Die Lösungen der Gl. 6.14/6.15 sind in Abb. 6.5 dargestellt. Dabei sind die Konzentrationen $C(r)$ dimensionslos über den bezogenen Radien r/a aufgetragen.

Die bis zur Zeit t insgesamt eindiffundierte Stoffmenge M_t ergibt sich nach Gl. 6.16:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right)$$

Gl. 6.16

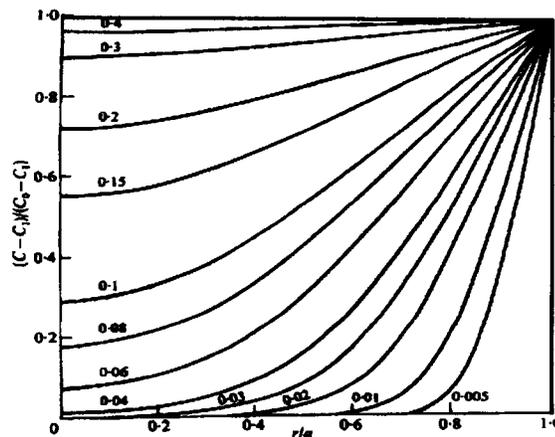


Abb. 6.5: Dimensionslose Lösung von Gl. 6.14.

Mit Gl. 6.16 ließe sich für bekannte und meßbare Rand- und Anfangsbedingungen eine Korrelation zu thermogravimetrischen Meßwerten herstellen. Die gesamte aufgenommene

Stoffmenge beträgt (Gl. 6.17), [167]:

$$M(t) = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} c(r,t)r^2 dr = \quad \text{Gl. 6.17}$$

$$M(t) = 2\pi r_1 r_2 (r_1 + r_2) (c_1 - c_2) + \frac{4\pi (c_2 r_2 - c_1 r_1) (r_1^2 + r_2 r_1 + r_2^2)}{3} - \dots$$

$$\dots - \frac{8(r_2 - r_1)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{[r_2 c_2 (-1)^n - r_1 c_1] [r_2 (-1)^n - r_1]}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{(r_2 - r_1)^2}\right) \right] [g]$$

Das Wandern der Grenzschicht Metall-Oxid ist in diesem Ansatz nicht enthalten, da eine Zusatzbedingung über die fließenden Stoffströme eingearbeitet werden müßte.

3) *Nach langen Zeiten* ($t \Rightarrow \infty$) tritt eine vollständige Oxidation der Metallteilchen ein. Eigene diesbezügliche Messungen an W.Nr. 14841 werden in Kap. 5.8.1 angeführt. Bekannt ist eine Herleitung zwischen dem Chemismus einfacher Oxidationsreaktionen und der Teilchengröße [168]. In der dort bei E. Y. Zamalin et al angegebenen Gl. (6) sind jedoch irrtümlicherweise die Koeffizienten x und y vertauscht.

$$\frac{r_{\infty}}{r_0} = \sqrt[3]{\left(1 + \frac{y \mu_O}{x \mu_M}\right) \frac{\rho_1}{\rho_2}} \quad (\text{korrigiert}) \quad \text{Gl. 6.18}$$

Gemäß der Bruttoreaktion $x\text{Cr} + y\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_x\text{O}_y$ sind μ_O und μ_M die Atomgewichte von Sauerstoff und Metall, x und y die stöchiometrischen Koeffizienten [169]. Die Oxidation von Chrom ist mit Gl. 6.18 berechenbar:

$$\frac{r_{\infty}}{r_0} = \sqrt[3]{\left(1 + \frac{y \mu_O}{x \mu_M}\right) \frac{\rho_1}{\rho_2}} = \sqrt[3]{\left(1 + \frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 52}\right) \frac{7.8}{5.2}} = 1.30 \quad \text{Gl. 6.19}$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten $x = 2$, $y = 3$, μ_O und $\mu_M =$ den Atomgewichten von Chrom (52 g/Mol)/Sauerstoff (16 g/Mol), ρ_1 und ρ_2 den Dichten von Metall (7.8 g/cm³) und Oxid (5.21 g/cm³). Einige geometrische Relationen nach vollständiger Oxidation von Metallteilchen sind in Tab. 6.1 angegeben; die beiden rechten Spalten ermöglichen den Schluß von der Ebene (Schliffbild) auf räumliche Anordnungen [170].

Tab. 6.1: Sammlung geometr. Beziehungen zwischen Metall und Oxid (Gl. 6.18/19).

Relation \Rightarrow	ρ_{Me} u. ρ_{Ox} [g/cm ³]	$\frac{r_{\text{Ox}}}{r_{\text{Me}}} = \frac{\vartheta_{\text{Ox}}}{\vartheta_{\text{Me}}} = \frac{U_{\text{Ox}}}{U_{\text{Me}}}$	$\frac{A_{\text{Ox}}}{A_{\text{Me}}}$	$\frac{V_{\text{Ox}}}{V_{\text{Me}}}$
\Downarrow Metall				
Al	7.8 u. 3.97	1.40 (= 140 %)	1.96	2.74
Cr	7.8 u. 5.21	1.30 (= 130 %)	1.69	2.20

Anmerkungen:

- Bei Aluminiumoxid wird die Dichte ρ von NiAl (AMPERSINT) zugrundegelegt.
- Al reagiert nach derselben stöchiometrischen Bruttoreaktion wie Cr, Gl. 6.19 [171].
- Die Dichte der beiden Oxide ist [96] entnommen.
- Der Wert 2.20 entspricht mit 2.07 dem PBR von Chromoxid/Chrom [172].

Ableitung eines Zundergesetzes für kugelförmige Teilchen

Eine oxidierende Metallkugel wird mit dem Koordinatensystem der Abb. 6.6 beschrieben. Der Ausgangsradius des Kugelteilchens ist r_1 , die Zunahme des Durchmessers beträgt $\Delta r = r_2 - r_1$, das Volumen der Kugel $V = 4/3\pi r^3$ und die Kugeloberfläche $A = dV/dr = 4\pi r^2$.

Gesucht ist die zeitliche Abhängigkeit des Teilchenvolumens $V = V[r(t)]$. Eine formale Umformung mit Hilfe der Kettenregel liefert Gl. 6.20:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} \quad \text{Gl. 6.20}$$

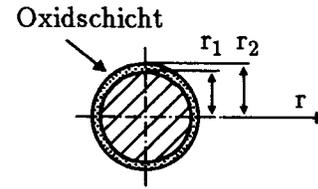


Abb. 6.6: Geometrie oxidierender Metallkugeln.

Da im geometrischen Sinne dünne Schichten (Beschränkung vgl. Kap. 4.) vorliegen, kann im Differentiellen die Krümmung eines Oberflächenbereiches vernachlässigt werden. Deshalb wird das parabolische Zundergesetz $dx/dt = k/x$ für ebene Platten anstelle des Termes dr/dt eingesetzt. Damit folgt mit $dV/dt = 4\pi rk$ und dem Kugelvolumen nach Integration:

$$r_a^3 - r_i^3 = r_i \cdot 3 \cdot k_{\text{Kugel}} (t_2 - t_1) \quad [\text{m}^3] \quad \text{Gl. 6.21}$$

Die Auflösung nach $s = \Delta r = r_a - r_1$ ergibt eine (einzige) reellwertige Lösung:

$$s = \Delta r = -r_i + \sqrt[3]{\frac{81k_{\text{Kugel}}r_i(t_2 - t_1) + 27r_i^3}{3}} \quad [\text{m}] \quad \text{Gl. 6.22}$$

TG-Meßwerte MW ($MW := \Delta m/m_0$) sind unter Bezug auf \emptyset_i (anstelle r_i) in eine äquivalente Kugelschicht der Dicke s umzurechnen:

$$s = -r_i + \sqrt[3]{\frac{81MWm_0}{4\pi\rho} + 27r_i^3} \cdot \frac{1}{3} = -\frac{\emptyset_i}{2} + \sqrt[3]{\frac{(\frac{\emptyset_i}{4} \cdot \frac{\Delta m}{\pi\rho} + \emptyset_i^3)}{3}} \quad [\text{m}] \quad \text{Gl. 6.23}$$

Die Gleichungen Gl. 6.22 und Gl. 6.23 liefern durch Koeffizientenvergleich die Zunderkonstante k_{Kugel} (Gl. 6.24):

$$k_{\text{Kugel},A} = \frac{k_{\text{Kugel}}}{A_{\text{Kugel}}} = \frac{1}{16\pi^2 r_i^3 \rho} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \sim \left[\left(\frac{1}{r_i^3} \right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right) \right] \left[\frac{1}{s} \right] \quad \text{Gl. 6.24}$$

Sie wird mit Gl. 6.24 auf eine Abhängigkeit von Radius und zeitbezogenem Massenzuwachs zurückgeführt und ist als Produkt eines *radienabhängigen* Vorfaktors und der Sekante an thermogravimetrische Meßkurven zu gewinnen. Sie ähnelt in dieser Hinsicht einer Integralen Flächenbezogenen Massenverlustrate v_{int} nach DIN 50905 [173]. Veränderliche Innenradien r_i sind berücksichtigt, erfordern aber metallographische Schichtdicken-Bestimmungen (Bemerkg. zur Meßproblematik bei Gl. 6.10/11). Zunderkonstanten werden meist gemäß spezieller Fragestellungen gemessen und angegeben [174]. Den gängigen Bildungen ist ein Bezug auf *ebene* Körper eigen. Die Übertragung auf die *Kugelform* verursacht je nach Definition zusätzlich abweichende Dimensionen. Die hier abgeleitete Zun-

derkonstante k_{Kugel} besitzt eine einer Diffusionskonstanten vergleichbare Dimension [m^2/s] und bei Bezug auf die *Kugelfläche* ($k_{\text{Kugel,A}}$, [$1/\text{m}$], Gl. 6.25):

$$k_{\text{Kugel,A}} = \frac{k_{\text{Kugel}}}{A_{\text{Kugel}}} = \frac{1}{16\pi^2 r_i^3 \rho} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \sim \left[\left(\frac{1}{r_i^3} \right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right) \right] \left[\frac{1}{s} \right] \quad \text{Gl. 6.25}$$

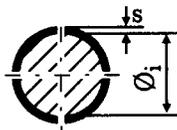
Beispiel: $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.97 \text{ g/cm}^3$, $r_i = 10 \mu\text{m}$, $\Delta m = 3 \text{ mg}$ (entspr. 10 % rel. Massenzun.), $\Delta t = 900 \text{ min}$. Damit wird $k_{\text{Kugel}} = 1.114 \cdot 10^{-10} \text{ [m}^2/\text{s]}$ bzw. $k_{\text{Kugel,A}} = 8.8 \cdot 10^{-2} \text{ [1/s]}$. Durch Bezug auf die jeweiligen Extremwerte erfolgt eine konservative Abschätzung.

Die Zunderkonstante ist bei einer Kugel im Gegensatz zu anderen Körpern zeit- und radienabhängig. Leitet man Gl. 6.22 in Umkehrung der Herleitung nach dr ab, folgt anstelle des eingesetzten *parabolischen* Zundergesetzes Gl. 6.1 ein Zundergesetz für Kugeln:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{r_i k_{\text{Kugel}}}{(3k_{\text{Kugel}} r_i t + r_i)^{\frac{2}{3}}} = \frac{r_i}{(s+r_i)^2} k_{\text{Kugel}} = \frac{r_i}{r_a^2} k_{\text{Kugel}} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad \text{Gl. 6.26}$$

Da diese mathematische Modellbildung auf den Stoffbilanzen des Oxides und nicht des Metalles beruht, bleibt sie für verschwindende Innendurchmesser ($\emptyset_i \Rightarrow 0$) gültig; dies ist auch mit einer Taylorentwicklung am Nullpunkt formal belegbar. Aus physikalischen Gründen entspricht eine verschwindende Schichtdicke s gleichzeitig einem ebensolchen Meßwert und einer verschwindenden Zeitdifferenz.

Modellverifikation: Zwischen dem Volumen V_{Oxid} der durch die Oxidation gebildeten Kugelschale und ihrer Schichtdicke s besteht in Abhängigkeit vom Innendurchmesser \emptyset_i die einfache geometrische Beziehung Gl. 6.17 (Abb. 6.7):



$$V_{\text{Oxid}} = \frac{\pi}{6} \left[(\emptyset_i + 2s)^3 - \emptyset_i^3 \right] \text{ [m}^3] \quad \text{Gl. 6.27}$$

Abb. 6.7: Kugelmodell für Verifikation.

Legt man die thermogravimetrisch gemessene relative Massenänderung zugrunde, läßt sich Gl. 6.27 unter Zuhilfenahme von $V_{\text{Oxid}} = \Delta m / \rho_{\text{Oxid}}$ (Oxidvolumen m_0 zu Beginn der Glühung $\equiv 0$) zur Gleichung Gl. 6.28 umformen:

$$\left[(\emptyset_i^3 + 2s)^3 - \emptyset_i^3 \right] - \frac{6}{\pi \rho} \Delta m = 0 \quad \text{Gl. 6.28}$$

Diese in s implizite Gleichung dritten Grades entspricht Gl. 6.23 und liefert für die Schichtdicke die Lösung:

$$s = \frac{1}{2} \left[\left(\emptyset_i^3 + \frac{6}{\pi \rho} \Delta m \right)^{\frac{1}{3}} - \emptyset_i \right] = -\frac{\emptyset_i}{2} + \frac{\left(\frac{61}{4} \cdot \frac{\Delta m}{\pi \rho} + \emptyset_i^3 \right)^{\frac{1}{3}}}{3} \text{ [m]} \quad \text{Gl. 6.29}$$

Die nach 15stündigen Glühungen von NiAl (AMPERSINT) auftretenden Werkstoffveränderungen genügten für metallographische und thermogravimetrische Messungen. Die relativen Massenzunahmen können mit Gl. 6.29 in äquivalente Schichtdicken s_{ber} umgerechnet ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.97 \text{ [g/cm}^3]$) und gemeinsam in ein Diagramm eingetragen werden (Abb. 6.8). Beide Größen korrelieren sehr gut, und bestätigen damit die oben beschriebene

Modellbildung der (beliebig dicken) Kugelschale. Zudem zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Kurven die Bildung eines Oxides, dessen Dichte mit der des Aluminiumoxides Al_2O_3 übereinstimmt. Die systematische Abweichung der beiden Kurven s_{ber} von s_{gem} um + 9 % ist auf den (willkürlichen) Bezug der Schichtdicke s_{gem} auf TG-Werte in Abb. 6.8 zurückzuführen. Die Massenzunahmen liegen prinzipiell wesentlich über den bei üblichen Probengeometrien auftretenden Werten. In Tab. 6.2 sind zur Orientierung die flächenbezogene Massenverlustrate v und die Dickenabnahme Δs nach DIN 50905 [175] für die kleinste und größte Pulverfraktion (10 u. 160 μm \varnothing) bei vier Temperaturen angeführt.

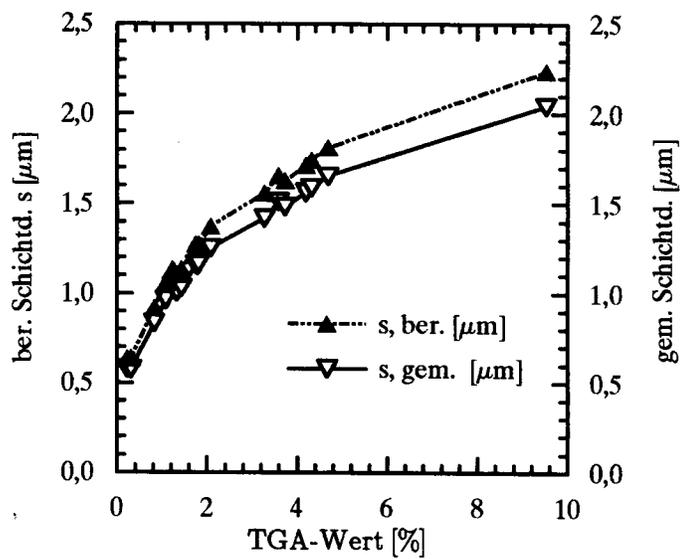


Abb. 6.8: Korrelation der Schichtdicken s_{gem} u. s_{ber} und Bestätigung des Kugelmodells.

Tab. 6.2: Korrosion bei Metallpulver nach DIN 50905 [175].

Metallpulver (Metalldrähte: Tab. 6.8)				
Glühtemp. [K]	Oberfläche $A = \pi \varnothing^2$ [m^2]	Δm [g]	$v = \Delta m /A \cdot t$ [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]	$\Delta s = \Delta m /A \cdot \rho$ [mm]
973	$3.142 \cdot 10^{-10}$ (10 μm \varnothing)	$2.467 \cdot 10^{-4}$	52000	100
	$8.042 \cdot 10^{-8}$ (160 μm \varnothing)	$6.160 \cdot 10^{-5}$	51	0.1
1073	dto.	$7.620 \cdot 10^{-4}$	160000	310
		$1.660 \cdot 10^{-4}$	140	0.26
1173	dto.	$9.955 \cdot 10^{-4}$	210000	410
		$2.981 \cdot 10^{-4}$	250	0.48
1273	dto.	$1.872 \cdot 10^{-3}$	400000	760
		$2.755 \cdot 10^{-4}$	230	0.40

Anmerkung: a) Kugeliges NiAl-Pulver, $\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$, 36/160 μm \varnothing , O_2 , iso, 900 min.

b) Die Werte von Δs übersteigen den ursprüngliche Teilchendurchmesser r_i .

Es wird eine Gesetzmäßigkeit vorgestellt, die das Oxidationsverhalten kugelförmiger Teilchen phänomenologisch beschreibt. Diese Gesetzmäßigkeit beruht mit Ausnahme der Kugelgeometrie auf denselben Voraussetzungen wie das parabolische Zundergesetz für ebene Platten (Bleche). Die abgeleitete Zunderkonstante ist aber zu jedem Zeitpunkt zusätzlich vom momentanen Teilchendurchmesser \varnothing_i abhängig. Zunahmen der spezifischen Oberfläche korrelieren mit metallographisch bestimmten Schichtdicken und aus Gewichtsänderungen berechneten gut. Zahlenmäßige Ergebnisse der flächenbezogenen Massenverlustrate v und der Dickenabnahme Δs sind groß.