

## THERMOGRAVIMETRISCHE OXYDATIONSVERSUCHE AN KUPFERLEGIERUNGEN MIT SELTENEN ERDEN\*

W. KRAJEWSKI, M. KUSI-MENSAH UND H. WINTERHAGER

*Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen (B.R.D.)*

### ABSTRACT

The oxidation constants,  $k$  ( $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$ ), of copper, and alloys of copper and some rare earth elements (La, Ce, Pr, Ns, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Yb) were determined by thermogravimetric methods. The oxidation experiments, carried out in a thermobalance, lasted twenty hours. The concentrations of the rare earth metals in the alloys were dependent on their solubility: 0.02 to 0.06 weight percent for those which are insoluble and 0.1 to 0.5 weight percent for those which are weakly soluble.

When oxidation in air and pure oxygen at 700, 800 and 900°C are considered, the addition of ca. 0.1 weight percent of Tb, Dy, Ho, Er, and particularly Yb, to pure copper leads to a value for the resistance to oxidation which is almost twice that of copper itself. La, Ce and Nd increase the oxidation velocity at temperatures above 800°C.

### ZUSAMMENFASSUNG

Thermogravimetrisch wurden anhand von Oxydationsversuchen in einer Thermowaage im 20-Stunden-Versuch die Zunderkonstanten,  $k$  ( $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ), von Kupfer und binären Kupferlegierungen mit Seltenen Erden (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) bestimmt. Die Konzentrationen an Legierungselement lagen im Hinblick auf die vorliegenden Löslichkeitsverhältnisse bei 0,02 bis 0,06% bzw. 0,1 bis 0,5%. Gegenüber Reinkupfer führen Zusätze von Tb, Dy, Ho, Er in Konzentrationen um 0,1% und vor allem Yb bis zu etwa doppeltem Oxydationswiderstand bei Oxydation in Luft und reinem Sauerstoff bei 700°C, 800°C bzw. 900°C. Vor allem La, Ce und Nd führen ab 800°C zu starker Verschlechterung der Oxydationsfestigkeit. Der Zusatz von Seltenen Erden erhöht weitgehend die Oxidhaftfestigkeit am Metall.

\* Vorgetragen am 2. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 5.-6. Juli, 1976 an der Konstanz Universität.

## EINLEITUNG

Zur Erhöhung des Oxydationswiderstandes von Kupfer wurden Metalle der Seltenen Erden in Konzentrationen von ca. 0,02 bis 0,06 bzw. 0,1 bis 0,5 Massen-% mit handelsüblichem Elektrolytkupfer vakuum-schmelztechnisch legiert.

Zur Verbesserung der Oxydationsfestigkeit von Kupfer durch Legierungselemente wurden bereits vielseitige, mehr oder weniger erfolgreiche Untersuchungen vorgenommen<sup>1-15</sup>, wobei der Einfluss der Legierungselemente auf die übrigen Gebrauchseigenschaften des Kupfers weitgehend erfolgbestimmend ist. Die Möglichkeit, durch Zusatz von Seltenen Erden (S.E.) in geringer Konzentration die Oxydationsfestigkeit von Metallen und Legierungen zu erhöhen, ist bereits mehrfach beschrieben worden<sup>16-18</sup>. Bei Kobaltlegierungen führt der Zusatz von S.E. zur Erhöhung der Dichte sowie Verminderung der Rissneigung des schützenden Oxids, zu einer Erhöhung der Haftfestigkeit am Metall<sup>19, 20</sup> wie auch zu erhöhtem Oxydationswiderstand. Gleichzeitig können Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften des Metalls erreicht werden<sup>16-18, 21</sup>.

Den Reindarstellungsschwierigkeiten sowie Kostenfragen entsprechend fanden bisher nur einige "leichtere" S.E., wie Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und vor allem Cer-Mischmetall technische Verwendung in der Legierungstechnik<sup>1, 18, 19</sup>.

## DIE VERWENDETEN LEGIERUNGSELEMENTE

*Elektrolytkupfer*

Als Basismetall dient vakuumgeschmolzenes Kathodenkupfer der Norddeutschen Affinerie (>99,99% Cu; 9,3 ppm Ag; 3,9 ppm As; 1,9 ppm Sb; 1,4 ppm Pb; 0,5 ppm Al; 5 ppm S; 40-50 ppm Sauerstoff)\*. Einige Eigenschaften des Kupfers sind in Tabelle 1 angeführt.

*Seltene Erden*

Die S.E. gehören zu den Elementen der Gruppe III A des Periodensystems (Fig. 1). Es sind 15 Elemente mit den Ordnungszahlen (O.Z.) 57 bis 71. Die Besonderheit dieser Elemente liegt im Aufbau der Elektronenkonfigurationen, wobei die 4f-Elektronen successiv zur Lanthan-Elektronenkonfiguration zunehmen<sup>22</sup>. Im chemischen Verhalten besteht starke Ähnlichkeit der S.E. untereinander.

*Legierungen Kupfer-Seltene Erden*

Es wurden Legierungen von Kupfer mit Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er) und Ytterbium (Yb) untersucht. Einige Eigenschaften der verwendeten Legierungselemente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

\* Analyse durch Herrn Dr. rer. nat. P. Winkler im institutseigenen Festkörper-Massenspektrometer, Typ SM-1 AF, der Fa. Varian-M.A.T., Bremen.

TABELLE I

PHYSIKALISCHE DATEN VON KUPFER UND SELTENEN ERDEN SOWIE DEN OXIDEN

| Metall     | Ordnungs-<br>zahl | Atom-<br>gewicht<br>( <i>A</i> ) | Dichte<br>R.T.<br>( $g\ cm^{-3}$ ) | Kristall-<br>system | Atomradius<br>( <i>A</i> ) | Schmelz-<br>temp.<br>( $^{\circ}C$ ) | Stiele-<br>temp.<br>( $^{\circ}C$ ) | Oxid   | Kristall-<br>system | Dichte<br>R.T.<br>( $g\ cm^{-3}$ ) | Schmelz-<br>temp.<br>( $^{\circ}C$ ) |
|------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Kupfer     | Cu                | 29                               | 63,54                              | 8,9                 | kfz                        | 1,22                                 | 1083                                | Cu <sub>2</sub> O<br>CuO                           | kub.<br>monokl.     | 6,14<br>6,48                       | 1236<br>1336                         |
| Lanthan    | La                | 57                               | 138,92                             | 6,2                 | hex/kfz                    | 1,88/1,87                            | 920                                 | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | hex                 | 6,51                               | 2300                                 |
| Cer        | Co                | 58                               | 140,13                             | 6,7                 | kfz/kfz                    | 1,82/1,83                            | 797                                 | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | hex                 | 6,86                               | 1690                                 |
| Praseodym  | Pr                | 59                               | 140,92                             | 6,8                 | hex/kfz                    | 1,83/1,84                            | 935                                 | CeO <sub>2</sub><br>Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | kfz<br>kfz          | 7,2<br>7,1                         | 1950<br>2200                         |
| Neodym     | Nd                | 60                               | 144,27                             | 7,0                 | hex/kfz                    | 1,82/1,84                            | 1020                                | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | hex                 | 7,24                               | 2270                                 |
| Samarium   | Sm                | 62                               | 150,35                             | 7,54                | rh/kfz                     | 1,80/1,81                            | 1072                                | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | monokl              | 7,43                               | 2030                                 |
| Gadolinium | Gd                | 64                               | 157,26                             | 7,9                 | hex/kfz                    | 1,80/—                               | 1312                                | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | kub<br>monokl       | 7,62<br>—                          | 2350<br>2350                         |
| Terbium    | Tb                | 65                               | 158,93                             | 8,3                 | hex                        | 1,78                                 | 1356                                | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | kub                 | 7,41                               | —                                    |
| Dysprosium | Dy                | 66                               | 162,51                             | 8,6                 | hex                        | 1,77                                 | 1407/1500                           | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | krz                 | 7,81                               | 2390                                 |
| Holmium    | Ho                | 67                               | 164,94                             | 8,8                 | hex                        | 1,76                                 | 1461                                | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | krz                 | 7,81                               | 2340                                 |
| Erbium     | Er                | 68                               | 167,27                             | 9,1                 | hex                        | 1,75                                 | 1497                                | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | krz                 | 8,36                               | 2390                                 |
| Ytterbium  | Yb                | 70                               | 173,04                             | 6,9                 | kfz/kfz                    | 1,94/1,98                            | 824                                 | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | krz                 | 8,64<br>9,2                        | 2400<br>2350                         |

| Periode                     | Gruppe   |          |      |     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-----------------------------|----------|----------|------|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                             | Ia       | IIa      | IIIa | IVa | Va       | VIa      | VIIa     | VIII     |          |          | Ib       | IIb      | IIIb     | IVb      | Vb       | VIb      | VIIb     |
| 1<br>1s                     | 1<br>H   |          |      |     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 1<br>H   |
| 2<br>2s2p                   | 3<br>Li  | 4<br>Be  |      |     |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 6<br>C   | 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   |
| 3<br>3s3p                   | 11<br>Na | 12<br>Mg |      |     |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl |
| 4<br>4s3d<br>4p             | 19<br>K  | 20<br>Ca |      |     | 23<br>V  | 24<br>Cr | 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br |
| 5<br>5s4d<br>5p             | 37<br>Rb | 38<br>Sr |      |     | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 43<br>Tc | 44<br>Ru | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  |
| 6<br>6s<br>(4f)<br>5d<br>6p | 55<br>Cs | 56<br>Ba |      |     | 73<br>Ta | 74<br>W  | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At |
| 7<br>7s<br>(5f)<br>6d       | 87<br>Fr | 88<br>Ra |      |     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

|               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| * Lanthaniden | 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |
| ** Actiniden  | 90<br>Th | 91<br>Pa | 92<br>U  | 93<br>Np | 94<br>Pu | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |

Fig. 1. Periodensystem der Elemente.

Es sind bisher nur wenige binäre Systeme Cu-S.E. bekannt<sup>22-25</sup>. Den vorliegenden Daten ist zu entnehmen, dass keine<sup>23</sup> oder nur äusserst geringe<sup>26</sup> Löslichkeit in festem Kupfer vorliegen. Im Konzentrationsbereich von 15 Atom-% S.E. tritt Verbindungsbildung Cu<sub>6</sub>S.E. auf. Da die S.E. hohe Sauerstoffaffinität aufweisen,

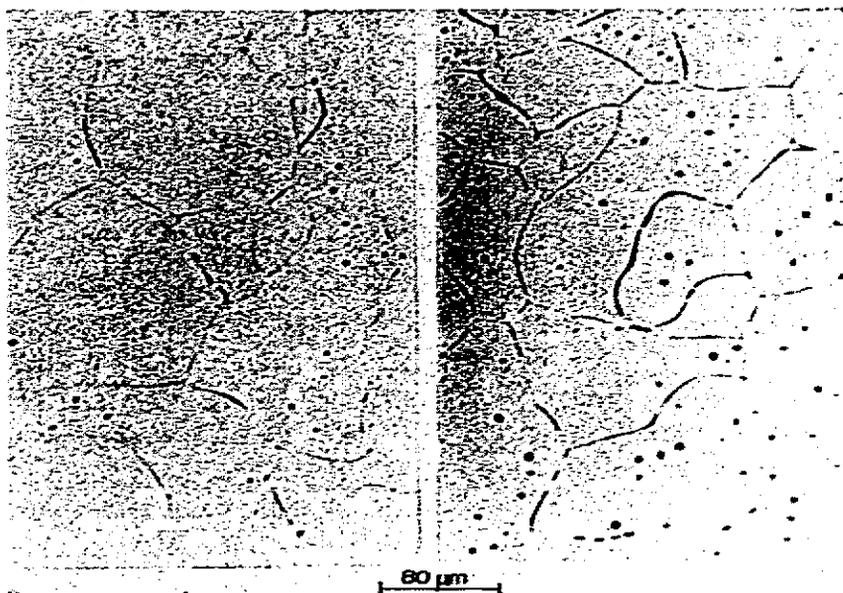


Fig. 2. Elektrowischpolierte Anschliffe von Cu-S.E.-Legierungen. Links: Cu-0,05 Pr; rechts: Cu-0,44 Pr.

wobei die freien Reaktionsenthalpien der Oxidbildung bei 1200°C etwa  $-1260$  bis  $-1680$  kJ/mol betragen gegenüber  $-61,74$  kJ/mol der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung<sup>27</sup>, ist bei der Oxydation von Cu-S.E.-Legierungen bevorzugte Oxydation der S.E. zu erwarten. Bereits beim Herstellungs-Schmelzprozess der Legierungen tritt gute Desoxydationswirkung durch den S.E.-Zusatz auf. Bei den eigenen Untersuchungen wurde beim Vakuumschmelzen (Restgasdruck  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa) der Legierungen der Sauerstoffgehalt durch den Zusatz der S.E. von 40 bis 50 ppm auf  $< 10$  ppm gesenkt. Um den Abbrand der teuren S.E. in Grenzen zu halten, sind ein sauerstoffarmer Kupfereinsatz sowie ein Vakuumschmelzprozess notwendig.

Entsprechend der weitgehenden Unlöslichkeit der S.E. im Kupfer und der demzufolge auftretenden starken Entmischung der Legierungen beim Erstarren können nur geringe Konzentrationen an Legierungselement zweckdienlich sein, weshalb für die vorliegenden Untersuchungen nur einige 1/100 bzw. 1/10 Massen-% dem Kupfer zulegiert wurden. Das Erscheinungsbild der Legierungen ist im Anschliff nahezu in allen untersuchten Fällen gleich (Fig. 2). Die S.E., in Form von  $\text{Cu}_6\text{S.E.}$ , werden in nur wenig unterschiedlichem Masse sowohl auf den Korngrenzen als auch globulitisch im Korninneren ausgeschieden.

Die starke Sauerstoffaffinität der S.E. lässt bei ausreichender Diffusion zur Oxydations-Phasengrenze und bei Ausbilden einer weitgehend stöchiometrisch zusammengesetzten, geschlossenen und gut am Metall anhaftenden Oxidschicht einen gegenüber Reinkupfer verbesserten Oxydationswiderstand erwarten.

## EIGENE VERSUCHE

*Versuchsdurchführung*

Thermogravimetrisch wurde die "Tammann-Wagnersche Zunderkonstante" anhand von Thermowaagenversuchen bestimmt. Die Grundlagen zu dieser Oxydations-Kenngrösse sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden<sup>28</sup>. Die Oxydationsversuche wurden anhand von kontinuierlichen 20-h-Versuchen in einer elektronischen Thermowaage, Typ 419, der Fa. Netzsch Gerätebau, Selb, im Luft- bzw. Sauerstoffgasstrom von  $150 \text{ ml min}^{-1}$  durchgeführt. Die Versuchsanordnung wurde bereits ausführlich beschrieben<sup>28, 29</sup>. Im Reaktionsgasstrom wurden die Proben ( $5 \text{ mm } \varnothing$ ,  $15 \text{ mm}$  Länge) innerhalb von 15 bis 20 min auf die jeweilige Versuchstemperatur ( $700, 800$  bzw.  $900^\circ\text{C}$ ) aufgeheizt, wobei je nach Versuchsbedingungen bereits unterschiedlich starke Voroxydation (Gewichtszunahme: 2 bis 7 mg) auftrat. Die Zunderkonstanten,  $k_{20}(\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$ , wurden anhand der registrierten Probengewichtsänderungen bezogen auf die Probenoberfläche über den Zeitraum von 20 h bestimmt. Der maximale Fehler beträgt hierbei ca. 5%, worin die während der Oxydation auftretende Änderung der Probenoberfläche nicht eingeschlossen ist.

## VERSUCHSERGEBNISSE

*Thermogravimetrisch ermittelte Zunderkonstanten*

*Reinkupfer.* Die Untersuchungsergebnisse der Oxydation von Reinkupfer (Tabelle 2) entsprechen bekannten Schrifttumsangaben<sup>3, 30-32</sup>. In den gebildeten Oxidschichten konnte anhand von Röntgenfeinstrukturuntersuchungen CuO neben vornehmlich  $\text{Cu}_2\text{O}$  nachgewiesen werden, was den Schrifttumsangaben entspricht<sup>32-34</sup>. Die geringen Unterschiede der Zunderkonstanten in Luft und reinem Sauerstoff

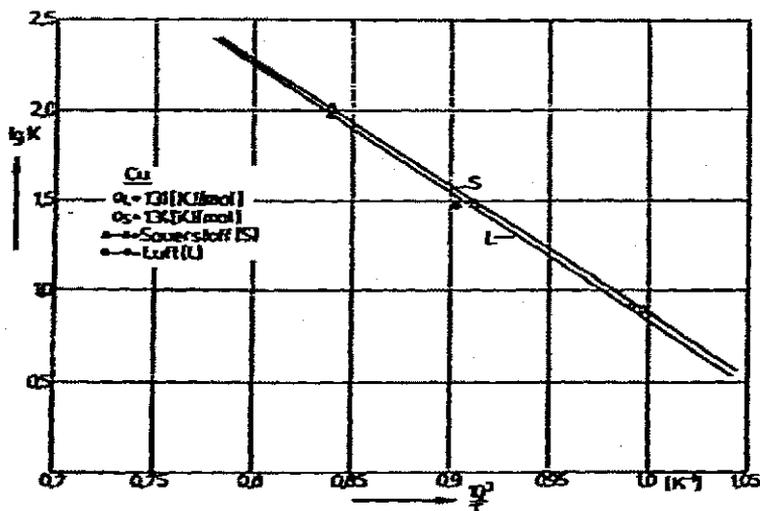


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Zunderkonstanten ( $\lg k_{20}$  gegen  $1/T$ ) von Reinkupfer bei Oxydation in luft und reinem Sauerstoff.

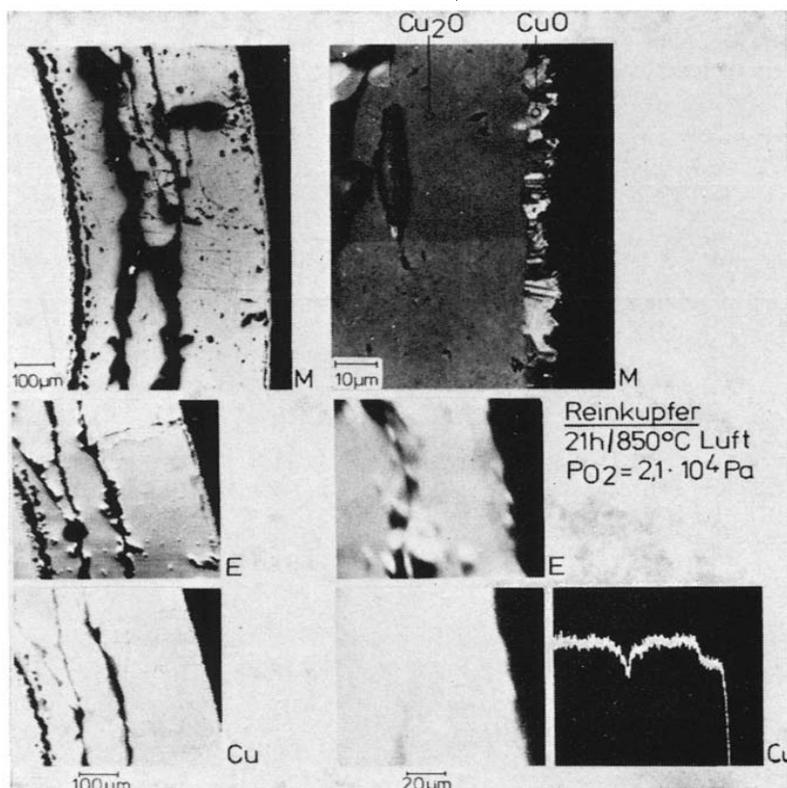


Fig. 4. Auflichtmikroskop- und Elektronenstrahlmikroanalysatoraufnahmen von oxydiertem Reinkupfer (20 h, 1193 K, reiner Sauerstoff) im Anschliff. M = Auflichtmikroskopbild; E = Elektronenrückstrahlbild. Das jeweilige Metall-Symbol kennzeichnet das Rasterbild bzw. die Slow-Scan-Aufnahme. Das Rasterbild gibt als Aufhellung die Elementkonzentration, die Slow-Scan-Aufnahme das Konzentrationsprofil entlang der im E-Bild eingetragenen Linie wieder.

(Tabelle 2) deuten auf weitgehende Druckunabhängigkeit<sup>1, 3, 31, 32, 35</sup> bei der Ausbildung des 2-Phasen-Zunders CuO/Cu<sub>2</sub>O hin. Zudem stimmen die nach graphischer Auftragung der Versuchsergebnisse  $\lg k_{20}$  gegen  $1/T$  (Fig. 3) ermittelten Oxydations-Aktivierungsenergien von 131 kJ mol<sup>-1</sup> für die Oxydation in Luft und 134 kJ mol<sup>-1</sup> in reinem Sauerstoff nahezu überein und entsprechen Schriftumsangaben<sup>3, 36</sup>. Die geringen Unterschiede können durch je nach Versuchsbedingung unterschiedlich stark ausgebildete CuO-Schicht und damit unterschiedlichen Einfluss auf die Gesamt-Transportvorgänge zurückgeführt werden.

Da Kupfer kompakte Oxidschichten ausbildet, in denen die Kupferionendiffusion geschwindigkeitsbestimmend für den Oxydationsablauf ist<sup>3, 32, 37</sup>, folgt die Oxydation einem parabolischen Zeitgesetz. Die Aktivierungsenergie der Oxydation (Fig. 3) liegt im Bereich der Schriftumsangaben zur Diffusions-Aktivierungsenergie von Cu<sup>+</sup> in Cu<sub>2</sub>O: 154,7 kJ mol<sup>-1</sup> (Lit. 38) bzw. 151 bis 155 kJ mol<sup>-1</sup> (Lit. 39). Hierbei muss aber noch der Einfluss der äusseren CuO-Schicht (Fig. 4) berücksichtigt werden.

Da das "Pilling-Bedworth-Verhältnis"<sup>35</sup> sowohl für Cu<sub>2</sub>O (1,63) als auch für CuO (1,72) über 1 liegt, ist bei der Oxidschichtbildung mit erheblichen Druck-

TABELLE 2

THERMOGRAVIMETRISCH ERMITTELTE ZÜNDERKONSTANTEN ( $k_{20}$ ) VON KUPFER UND KUPFERLEGIERUNGEN MIT SELTENEN ERDEN FÜR OXYDATION IN LUFT UND REINEM SAUERSTOFF BEI 700, 800 BZW. 900°C

| Legierung            | Zünderkonstante, $k_{20}$ ( $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ) |                   |       |                   |       |                   |
|----------------------|--|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
|                      | 700°C  |                   | 800°C |                   | 900°C |                   |
|                      | Luft   | reiner Sauerstoff | Luft  | reiner Sauerstoff | Luft  | reiner Sauerstoff |
| Reinkupfer (99,998%) | 4,8  | 5,0               | 22,1  | 23                | 76    | 79,4              |
| 0,05 La              | 3,4  | 3,4               | 19,1  | 19,1              | 79,5  | 79,5              |
| 0,38 La              | 4,9  | 4,6               | 24    | 23,4              | 89    | 93,3              |
| 0,05 Ce              | 3,3  | 3,0               | 19,7  | 19,3              | 77,6  | 70,8              |
| 0,11 Ce              | 3,0  | 3,4               | 17,9  | 19,3              | 83,4  | 81,3              |
| 0,43 Ce              | 3,2  | 5,3               | 19,5  | 25,8              | 85,5  | 97,5              |
| 0,05 Pr              | 4,2  | 3,9               | 22,9  | 21,4              | 93,5  | 89,1              |
| 0,44 Pr              | 3,0  | 3,1               | 18,2  | 18,9              | 80,6  | 83                |
| 0,02 Nd              | 2,5  | 4,1               | 15,7  | 23,5              | 76    | 102,2             |
| 0,14 Nd              | 2,5  | 3,2               | 21,4  | 27,9              | 132   | 168               |
| 0,03 Sm              | 5,3  | 3,5               | 27,9  | 18,8              | 107,5 | 75,4              |
| 0,24 Sm              | 2,8  | 3,0               | 18,4  | 22,4              | 87,7  | 117               |
| 0,04 Gd              | 4,2  | 4,2               | 21,4  | 21,9              | 79,5  | 85,7              |
| 0,15 Gd              | 2,5  | 2,9               | 13,5  | 17,0              | 54,9  | 75,4              |
| 0,04 Tb              | 3,4  | 3,2               | 16,6  | 17,4              | 61,5  | 69                |
| 0,13 Tb              | 2,3  | 3,1               | 14,3  | 15,5              | 53,3  | 57,5              |
| 0,03 Dy              | 3,0  | 2,5               | 20,6  | 15,6              | 100,0 | 103,0             |
| 0,14 Dy              | 1,6  | 2,3               | 11,1  | 13,4              | 52,6  | 57,6              |
| 0,02 Ho              | 3,6  | 3,0               | 21,4  | 18,6              | 90,3  | 82,3              |
| 0,11 Ho              | 1,4  | 1,5               | 12,1  | 13,2              | 69,4  | 74,3              |
| 0,04 Er              | 2,7  | 2,9               | 15,1  | 15,9              | 62,8  | 66,0              |
| 0,12 Er              | 1,9  | 2,5               | 12,3  | 14,1              | 58,3  | 60,3              |
| 0,49 Er              | 3,5  | 4,7               | 21,4  | 28,2              | 94,4  | 123,0             |
| 0,06 Yb              | 1,0  | 2,1               | 12,0  | 12,2              | 47,2  | 49,8              |
| 0,50 Yb              | 0,7  | 1,3               | 7,6   | 11,2              | 41,2  | 49,5              |

spannungen im Oxid zu rechnen<sup>40, 41</sup>. Bei Temperaturen oberhalb von 700°C können Druckspannungen durch plastisches Fließen des Oxids abgebaut werden<sup>38</sup>. Beim Abkühlen von Versuchstemperatur platzen die gebildeten Oxidschichten nahezu ausnahmslos ab, was auch auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten<sup>42</sup> von Metall ( $16,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) und Oxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) bzw.  $\text{CuO}$  ( $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), zurückgeführt werden kann. Nach Tylecote<sup>42</sup> treten bei der Abkühlung von 900°C auf R.T. im Kupferoxid Druckspannungen in Höhe von  $267 \text{ N mm}^{-2}$  auf. Diese Spannungen liegen weit über den Schriftumsangaben zur

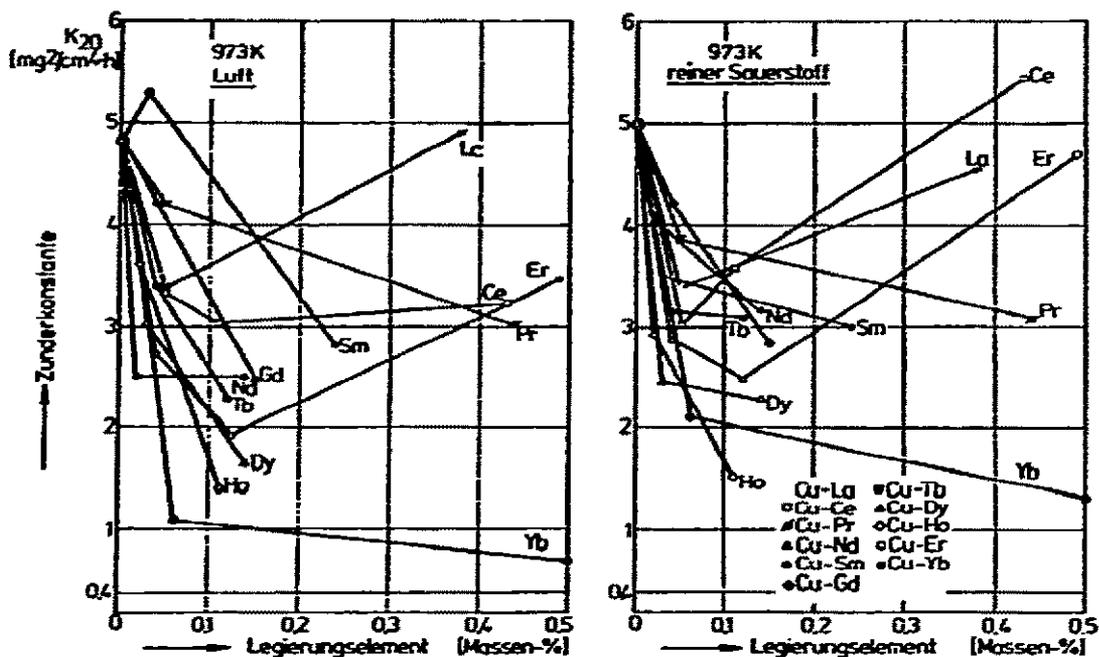


Fig. 5. Thermogravimetrisch ermittelte Zunderkonstanten von Kupferlegierungen mit S.E. für die Oxydation in Luft und reinem Sauerstoff bei  $700^\circ\text{C}$  (973 K).

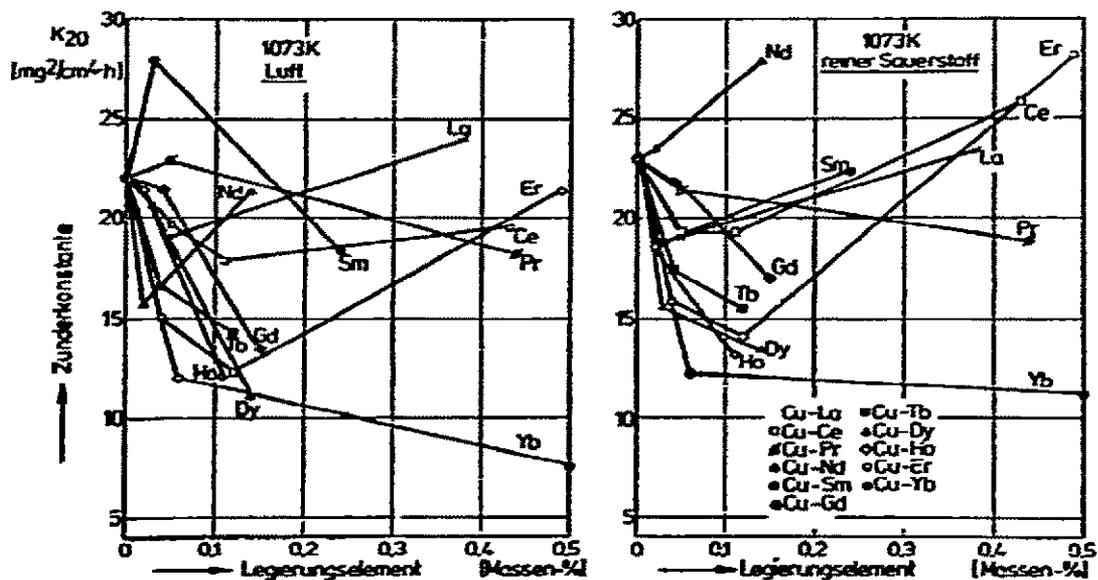


Fig. 6. Thermogravimetrisch ermittelte Zunderkonstanten von Kupferlegierungen mit S.E. für die Oxydation in Luft und reinem Sauerstoff bei  $800^\circ\text{C}$  (1073 K).

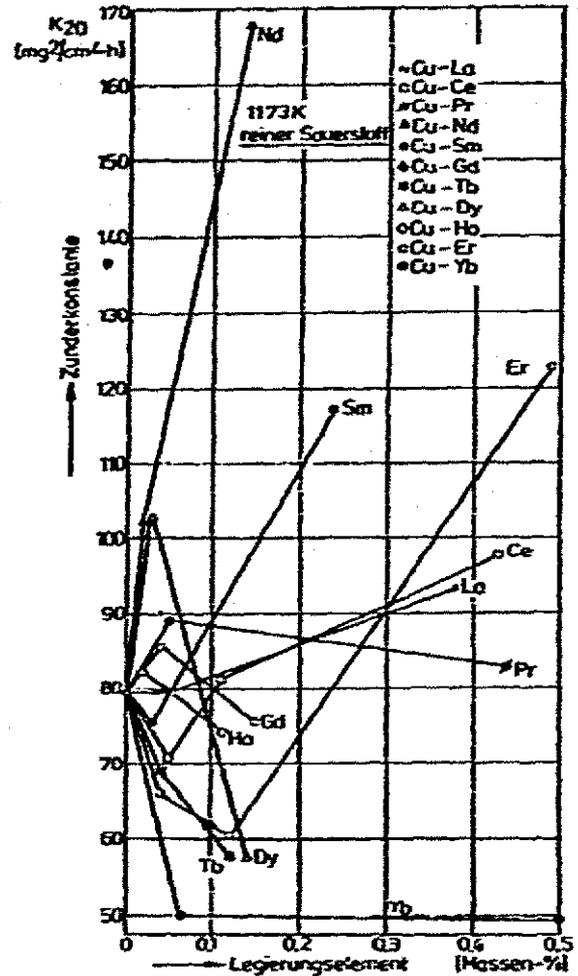
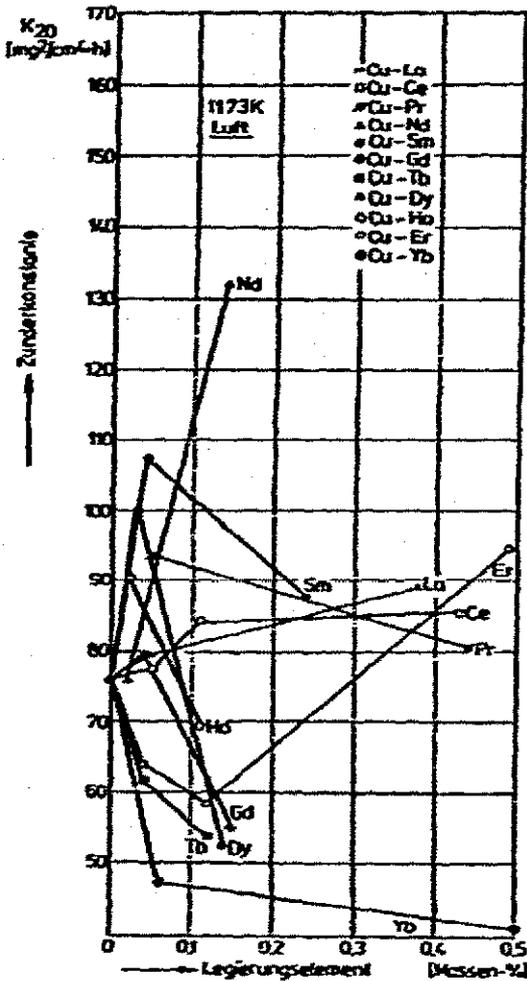


Fig. 7. Thermogravimetrisch ermittelte Zunderkonstanten von Kupferlegierungen mit S.E. für die Oxydation in Luft und reinem Sauerstoff bei 900°C (1173 K).

Zugfestigkeit von  $\text{Cu}_2\text{O}$ : 15,5 bis 30,9  $\text{N mm}^{-2}$  im Temperaturbereich von 400 bis 800°C<sup>40</sup> bzw. 31  $\text{N mm}^{-2}$  bei 700°C und 6,9  $\text{N mm}^{-2}$  bei 900°C<sup>42</sup>. Die Rissbildung beim Abplatzen erfolgt meist nicht an der Phasengrenze Metall/Oxid, sondern innerhalb der Oxidschicht (Fig. 4), was auf ausreichende Oxidhaftfestigkeit<sup>32, 43</sup> am Metall hindeutet.

**Legierungen Kupfer-Seltene Erden.** Die Ergebnisse der Oxydationsversuche (Tabelle 2) zeigen recht unterschiedliche Einflussnahme der S.E. auf den Oxydationswiderstand von Kupfer (Fig. 5 bis 7).

Bei 700°C verbessern die Zusätze an Seltenen Erden mit Ausnahme von 0,38% La, 0,43% Ce und 0,03% Sm den Oxydationswiderstand von Kupfer. Ytterbium-Zusatz führt zur Verbesserung um den Faktor 4 bis 6. Der ungünstige Einfluss von La und Ce, den bisher technisch meist verwendeten Legierungselementen, tritt auch bei 800°C auf, doch führen zusätzlich auch Nd und 0,05% Pr sowie 0,03% Sm

bereits zu Verschlechterungen gegenüber Reinkupfer. Der Oxydationswiderstand wird durch Yb-Zusatz etwa verdoppelt, und auch Ho und Dy wirken noch ähnlich günstig. Bei 900°C erhöhen allein noch Gd, Tb, Dy, Ho, Er, in Konzentrationen um 0,1%, sowie vor allem Yb den Oxydationswiderstand von Kupfer. Durch den Yb-Zusatz tritt eine um etwa die Hälfte geringere Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber Reinkupfer auf.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die ungünstig auf den Oxydationswiderstand von Kupfer wirkenden S.E. (La, Ce, Pr, Nd, Sm) werden meist partikelförmig in das Kupferoxid in Nähe der Phasengrenze Oxid/Metall eingebaut; es treten bereits innere Oxydation und damit Zerstörung der Metallrandzone auf (Fig. 8).

Die verbessernden Einfluss nehmenden S.E. bilden meist einen mehr oder weniger geschlossenen Saum an S.E.-Oxiden in Nähe der Phasengrenze Oxid/Metall (Fig. 9).

Ytterbium, das auf den Oxydationswiderstand von Kupfer den günstigsten Einfluss nimmt, wird partikel- und bei 0,5% Yb auch streifenförmig in das Kupfer-

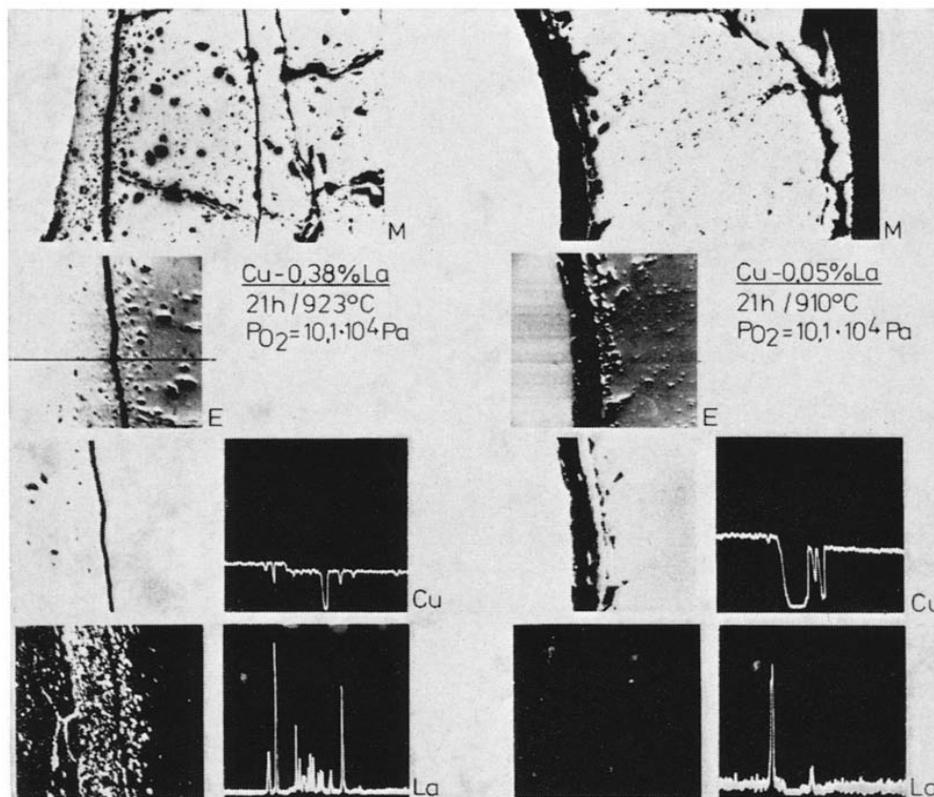


Fig. 8. Auflichtmikroskop- und Elektronenstrahlmikroanalysatoraufnahmen von Cu-0,38 La- bzw. Cu-0,05 La-Legierungen (21 h; ca. 900°C; reiner Sauerstoff).

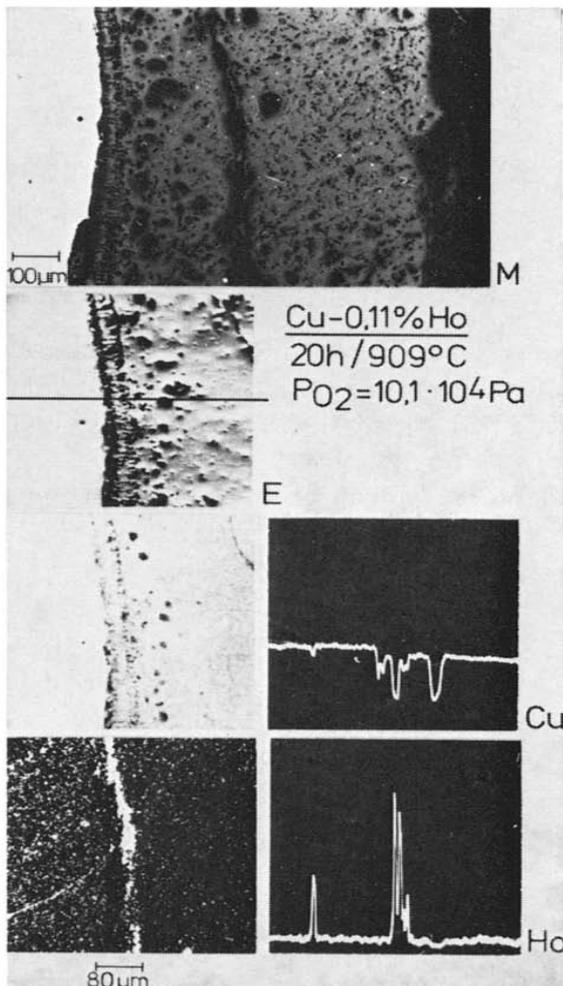


Fig. 9. Auflichtmikroskop- und Elektronenstrahlmikroanalysatoraufnahmen einer Cu-0,11 Ho-Legierung im Anschliff (20 h; ca. 900°C; reiner Sauerstoff).

oxid eingebaut (Fig. 10). Den Fehlordnungsmodellen von Frenkel<sup>44</sup>, Schottky<sup>45</sup> und Wagner<sup>37</sup> zufolge entspricht  $\text{Cu}_2\text{O}$  dem p-Halbleitertyp mit Leerstellen im Kationenteilgitter und entsprechenden Elektronendefektstellen bei vollbesetztem Anionenteilgitter<sup>7</sup>, wogegen die Oxide der S.E. meist Anionendefizitgitter aufweisen<sup>46</sup>.  $\text{CuO}$  kann sowohl als p- als auch als n-Halbleiter auftreten<sup>7, 47</sup>.

Die S.E.-Oxide scheinen keine Löslichkeit in Kupferoxid, die S.E. nur geringe Beweglichkeit sowohl im Kupfer als auch im Kupferoxid zu besitzen.

Die Zusätze an S.E. nehmen nur in dem Falle merklich günstigen Einfluss auf den Oxydationswiderstand von Kupfer, wenn eine möglichst geschlossene Schicht von S.E.-Oxid im Kupferoxid gebildet wird und dadurch die Transportvorgänge im Kupferoxid gehemmt werden. Hervorzuheben ist noch, dass vor allem dann günstiger Einfluss der S.E. auftritt, wenn das gebildete S.E.-Oxid kubisches Kristallgitter (Tabelle 1) wie  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufweist.

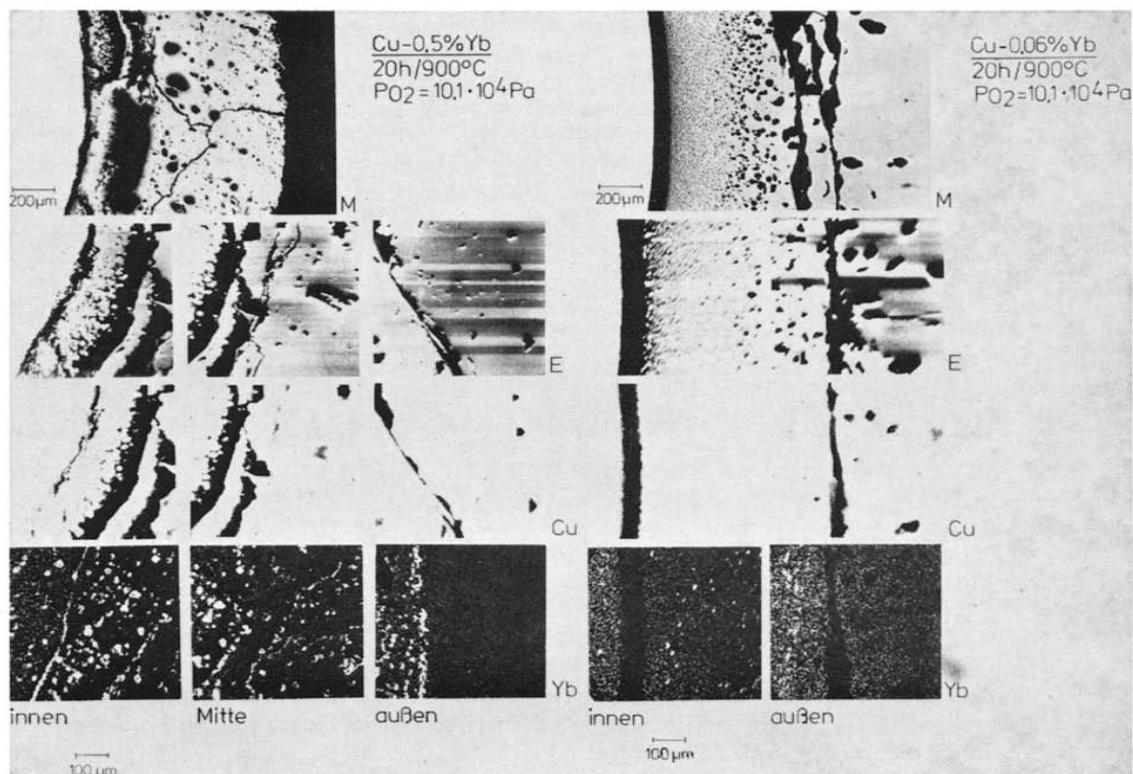


Fig. 10. Aufsichtmikroskop- und Elektronenstrahlmikroanalytatoraufnahme einer oxydierten Cu-0,5 Yb- bzw. Cu-0,06 Yb-Legierung im Anschliff (20 h; ca. 900 °C; reiner Sauerstoff).

Der Zusatz von S.E. führt allgemein zur Erhöhung der Oxidhaftfestigkeit am Metall, was vor allem auf einen "Verkrallungseffekt"<sup>29</sup> der u.a. infolge der inneren Oxydation unebenen Metalloberfläche mit dem Oxid zurückgeführt werden kann.

#### DANK

Der Norddeutschen Affinerie sei an dieser Stelle besonders gedankt für das Bereitstellen des verwendeten Elektrolytkupfers.

Herrn Meister J. Leisten gilt der Dank für das Vakuumschmelzen der Legierungen, Herrn M. Crombach für die umfangreichen metallographischen Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 K. W. Fröhlich, *Z. Metallk.*, 28 (1936) 368.
- 2 F. N. Rhines, W. A. Johnson und W. A. Anderson, *Trans. AIME*, (1941) 205.
- 3 R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.*, 78 (1950/51) 259.
- 4 D. E. Thomas, *Trans. AIME*, (1951) 926.
- 5 J. P. Dennison und A. Preece, *J. Inst. Met.*, 81 (1952/53) 229.
- 6 J. C. Bladé und A. Preece, *J. Inst. Met.*, 88 (1959/60) 427.

- 7 O. Kubaschewski und B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, Band II, Butterworths, London, 1962, S. 15-142.
- 8 A. M. Korol'kov, E. V. Bezus und L. M. Gurova, *Russ. Metall.*, 1 (1967) 71.
- 9 D. Bergner und G. Gonschior, *Neue Hütte*, 12 (1967) 745.
- 10 A. M. Korol'kov, L. M. Gurova und Ye. V. Bezus, *High Temperature Copper Alloys*, Foreign Technology Division, Ohio, U.S.A., 1968, Paper-No.: FTD-HT-23-636-68.
- 11 M. D. Sanderson und J. C. Scully, *Corros. Sci.*, 10 (1970) 165.
- 12 A. M. Korol'kov und L. M. Gurova, *Russ. Metall.*, 3 (1970) 117.
- 13 M. D. Sanderson und J. C. Scully, *Oxid. Met.*, 3 (1971) 59.
- 14 K. Hauffe und E. Ofufue, *Werkst. Korros.*, 23 (1972) 351.
- 15 P. K. Penda, A. K. Lahiri und T. Banerjee, *Br. Corros. J.*, (1974) 51.
- 16 D. N. Trifonov, *The Rare Earth Elements*, Pergamon Press, London, 1963, S. 73-91.
- 17 L. Eyring, *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1964, S. 34-440.
- 18 I. S. Hirschhorn, *J. Met.*, 22 (1970) 40.
- 19 C. T. Sims, *J. Met.*, (1969) 27.
- 20 W. Krajewski und H. Winterhager, *Metall.*, 30 (1976) 441.
- 21 W. Krajewski, M. Kusi-Mensah und H. Winterhager, *Metall.* 30 (1976) 1069.
- 22 Battelle Memorial Institute, Ohio, U.S.A., *Technical Report AFML-TR-65-430*, Jan., 1966, S. 1-4.
- 23 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, Toronto, 1958.
- 24 E. M. Savitskii, *Rare Earth Metals and Alloys*, No. 1, Izv. Nauka, Moscow, 1962.
- 25 K. A. Gscheidner, *Rare Earth Metal Alloys*, MIR, Moscow, 1965.
- 26 W. J. Wunderlin, B. J. Beaudry und A. H. Daane, *Trans. AIME*, 227 (1963) 1302.
- 27 O. Kubaschewski, E. L. Evans und C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 1967, S. 304-363, 423.
- 28 W. Krajewski und H. Winterhager, *Thermochim. Acta*, 15 (1976) 189.
- 29 W. Krajewski, *Einfluss von Legierungselementen auf die trockene Hochtemperaturoxydation von Kobalt im Temperaturbereich von 800 bis 1000°C in Luft und reinem Sauerstoff*, Dissertation an der RWTH Aachen, 1971.
- 30 R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.*, 81 (1952/53) 681.
- 31 D. W. Bridge, J. P. Baur, G. S. Baur und W. M. Fassell, *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 475.
- 32 A. Rönquist und H. Fischmeister, *J. Inst. Met.*, 89 (1960/61) 65.
- 33 F. Tödt, *Korrosion und Korrosionsschutz*, 2. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1961, S. 246-248.
- 34 G. Valensi, *Theoretical and Experimental Investigations about Conjugated Formation of Several Layers in Dry Corrosion*, in *Proceedings Pittsburgh Int. Conf. on Surface Reactions*, Corrosion Publ. Co., Pittsburgh, Pa., U.S.A., 1948, S. 156-165.
- 35 N. B. Pilling und R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, 29 (1923) 529.
- 36 S. Mrowec und A. Stocklosa, *Oxid. Met.*, 3 (1971) 291.
- 37 C. Wagner, *Am. Soc. Met.*, Cleveland, (1951) 153.
- 38 G. W. Castellan und W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 41.
- 39 P. J. Harrop, *J. Mater. Sci.*, 3 (1968) 206.
- 40 R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.*, 78 (1950/51) 301.
- 41 P. D. Dankov und P. V. Chuarev, *Ber. Akad. Wiss. UDSSR*, 73 (1950) 1221.
- 42 R. F. Tylecote, *J. Iron Steel Inst.*, 196 (1960) 135.
- 43 A. Rönquist, *J. Inst. Met.*, 91 (1962/63) 89.
- 44 J. Frenkel, *Z. Phys.*, 35 (1926) 652.
- 45 W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B*, 29 (1935) 335.
- 46 D. Cubicciotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1200.
- 47 W. A. Fischer und D. Janke, *Metallurgische Elektrochemie*, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, S. 18, 257, 258.