

Die Oxidationsgeschwindigkeit von Legierungen des Kupfers mit Aluminium, Chrom und Mangan

M. G. FROHBERG, J. PÖTSCHKE und P. M. MATHEW

Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Metallurgie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 260—262 [1970]; eingegangen am 19. September 1969)

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die innere, äußere und gesamte Oxidation wurde im Bereich zwischen 900 und 1000 °C für Legierungen des Kupfers mit Aluminium, Chrom und Mangan experimentell bestimmt.

Die Verzunderung, d. h. die Oxidation eines Metalls oder einer Metallegierung kann nach unterschiedlichen Zeitgesetzen erfolgen¹. Geschieht die Oxidation an der Luft und bei höheren Temperaturen, z. B. 900 bis 1000 °C, so ist das Zeitgesetz des Vorgangs gewöhnlich diffusionsbestimmt und läßt sich durch die Gleichung

$$d\xi/dt = K_g/\xi \quad (1)$$

darstellen. In der Zeit t erstreckt sich die Oxidation über die Länge ξ . Für die parabolische Zunderkonstante ergibt sich:

$$K_g = \frac{1}{2} \cdot \frac{\xi^2}{t} \quad (2)$$

Ist in dem Grundmetall (z. B. Cu) eine bestimmte Menge eines sauerstoffaffineren Metalls (z. B. 1 Gew.-Proz. Al) gelöst und ist die Löslichkeit von Sauerstoff genügend groß, so kann der Verzunderung der gesamten Legierungen die selektive Oxidation des Legierungsmetalls (Al) vorausgehen (innere Oxidation). Die *gesamte* Oxidation liegt nach erfolgter *äußerer* und *innerer* Oxidation vor. Folgen beide Teilvorgänge dem parabolischen Zeitgesetz — ein Befund, der bei Luftoxidation und den vorliegenden Temperaturen gegeben ist¹ —, so erhält man die Zunderkonstanten für die äußere und innere Oxidation, indem man das Quadrat der äußeren Zunderschichtdicke \varkappa bzw. das der Länge der inneren Oxidationszone $(\xi - \varkappa)$ gegen die Zeit aufträgt:

$$K_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varkappa^2}{t} \quad (3)$$

$$K_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{(\xi - \varkappa)^2}{t} \quad (4)$$

Die jeweilige Zunderkonstante ist der halbe Betrag der Steigung der sich ergebenden Geraden. Aus (2),

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. G. FROHBERG, Institut für Allgemeine Metallurgie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 15, Joachimsthaler Str. 31.

(3) und (4) folgt

$$\sqrt{K_g} = \sqrt{K_a} + \sqrt{K_i} \quad (5)$$

Die Meßwerte (Abb. 1 bis 5) bestätigen diesen Ansatz.

Die Geschwindigkeitskonstanten konnten trotz Gültigkeit von Gl. (5) durch Arrhenius-Funktionen dargestellt werden,

$$K_j = B_j \exp(-A_j/T); \quad j = g, a, i, \quad (6)$$

weil der experimentelle Temperaturbereich und die Meßgenauigkeit zu klein waren, um die Abweichungen von den Arrhenius-Funktionen zu bestimmen, die bei Gültigkeit von Gl. (5) vorhanden sein müssen.

Versuchsanordnung und -durchführung

Die normalgeglühten Proben waren Würfel der Kantenlänge 7 mm. Sie wurden vor Versuchsbeginn fein geschliffen, an zwei gegenüberliegenden Seiten poliert und mit einer Mikrometerschraube auf $\pm 0,005$ mm genau vermessen.

Die Versuche erfolgten in einem Widerstandsofen bei den Temperaturen 900, 950 und 1000 °C ± 2 °C unter Luftzutritt und dauerten ein bis vier Stunden. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Proben sehr rasch im kalten Ende des Ofens abgekühlt. Anschließend wurden sie eingebettet, bis zur Hälfte abgeschliffen, poliert und mit 10-proz. Ammoniumperoxidisulfatlösung angeätzt. Die Hälfte der Differenz aus der Abmessung einer Probe vor dem Versuch und der des Metallkerns *einschließlich* der *inneren Oxidationszone* nach der Oxidation ergibt die Dicke der äußeren Zunderschicht, da der Sauerstoff der inneren Oxidationszone praktisch ohne Volumenvergrößerung eingebaut wird. Die innere Oxidationszone wurde mit einem Meßmikroskop auf $\pm 0,0001$ mm genau ermittelt. Die Legierungen waren sehr sorgfältig aus Reinstkupfer (99,99%) und den Legierungsmetallen (99,5%) im Vakuuminduktionsofen unter Schutzgas erschmolzen worden.

¹ K. HAUFFE, Oxidation von Metallen und Metallegierungen, Springer-Verlag, Berlin 1956, 70 ff., 285 ff.



Leg. Elem.	Gew.- Proz.	At.- Proz.	$-A_g$ (°K)	B_g (cm ² /sec)	$-A_a$ (°K)	B_a (cm ² /sec)	$-A_i$ (°K)	B_i (cm ² /sec)	Abb.
Al	0,8	1,87	11 670	2,179	11 212	1,402	12 310	1,868	1
Cr	0,24	0,29	11 507	3,127	9 919	0,35	11 737	3,152	2
Cr	0,14	0,17	10 686	2,363	9 410	0,12	11 015	2,439	3
Mn	1,59	1,84	9 680	1,032	6 606	2,325	11 520	2,126	4
Mn	1,14	1,32	10 460	1,746	7 520	-1,63	11 820	2,513	5

Tab. 1.

Ihre Zusammensetzung ist den beiden ersten Spalten der Tab. 1 zu entnehmen; die Genauigkeit von A und B ist besser als $\pm 1\%$:

Versuchsauswertung und Diskussion

Wegen der Fülle des vorliegenden Versuchsmaterials — es wurden etwa 400 Proben untersucht — soll auf eine tabellarische Darstellung der Einzelergebnisse verzichtet werden.

Die für eine bestimmte Temperatur und Zeit gemessenen Oxidationslängen wurden zunächst entsprechend den Gln. (2) bis (4) dargestellt, wobei die Abweichung vom Mittelwert kleiner als 10% war. Aus der Steigung der Geraden wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, tabelliert und in halblogarithmischer Darstellung gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Den Abb. 1 bis 5 kann man die sich aus der Gl. (6) ergebenden Temperaturabhängigkeiten der äußeren, inneren und gesamten Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten der betreffenden Legierungen entnehmen. Zusammenfas-

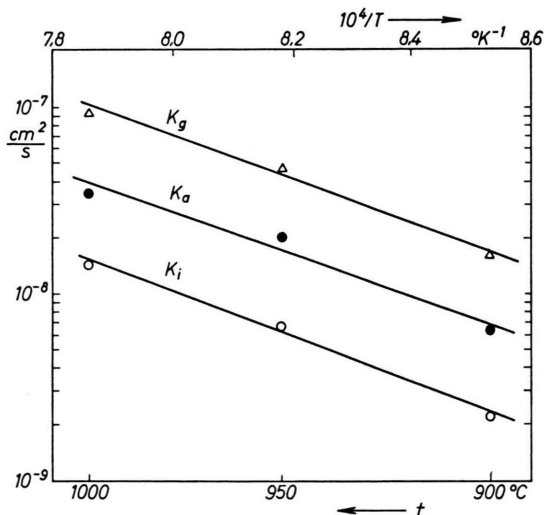


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationszonen einer Cu-1,87 At.-Proz. Al-Legierung.

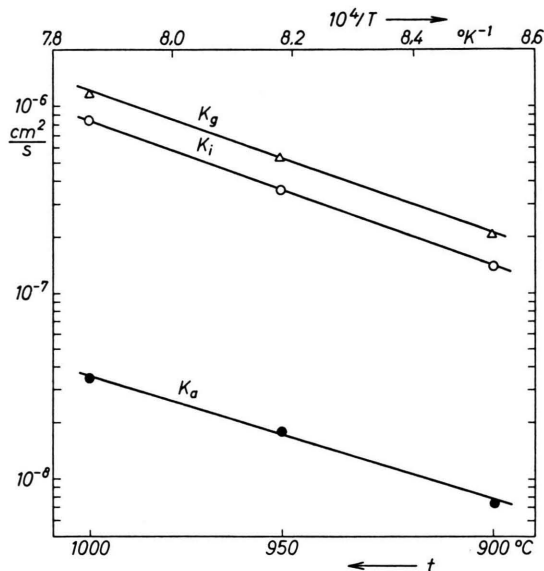


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationszonen einer Cu-0,29 At.-Proz. Cr-Legierung.

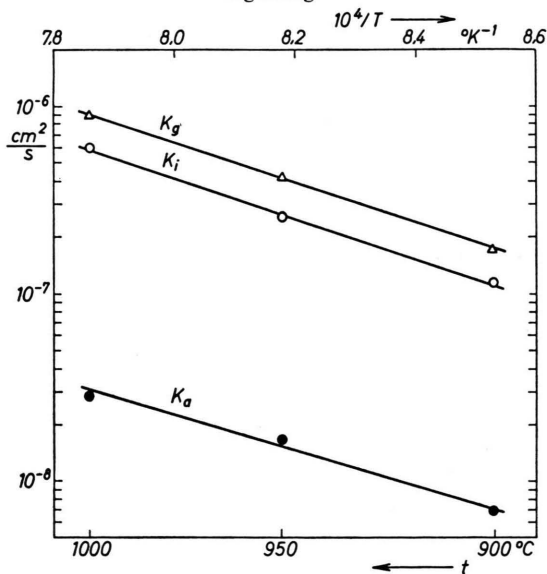


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationszonen einer Cu-0,17 At.-Proz. Cr-Legierung.

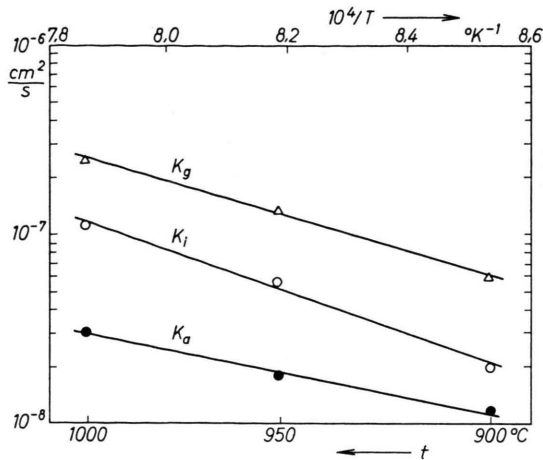


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationszonen einer Cu-1,84 At.-Proz. Mn-Legierung.

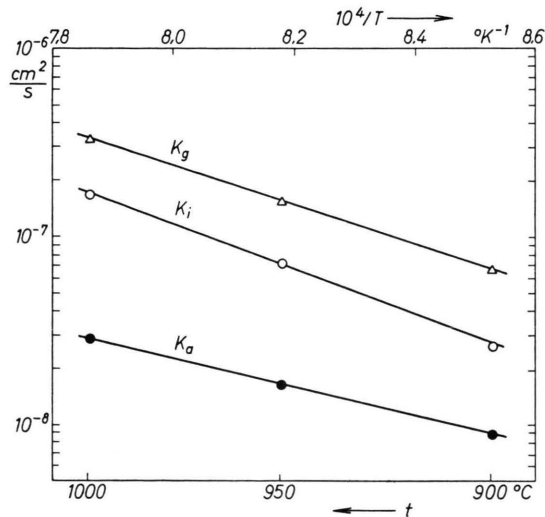


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationszonen einer Cu-1,32 At.-Proz. Mn-Legierung.

sind in der Tab. 1 die Parameter A und B der Gl. (6) für die untersuchten fünf Legierungen zusammengestellt worden.

In einer ausführlichen Arbeit geben RHINES, JOHNSON und ANDERSON² die Geschwindigkeitskonstanten für die innere Oxidation zweier Kupferlegierungen mit Aluminium bzw. Mangan bei gleichzeitiger äußerer Verzunderung an:

Cu mit 0,72 [Gew.-Proz.] Al

$$\log K_i = -\frac{12\,140}{T(^{\circ}\text{K})} + 2,015 - \log 2, \quad (7)$$

² F. N. RHINES, W. A. JOHNSON u. W. A. ANDERSON, Trans. AIME 147, 214 [1942].

Cu mit 1,55 [Gew.-Proz.] Mn

$$\log K_i = -\frac{10\,570}{T(^{\circ}\text{K})} + 1,186 - \log 2. \quad (8)$$

In der Tab. 2 sind unsere Ergebnisse mit denen von RHINES, JOHNSON und ANDERSON² für 900, 950 und 1000 °C und eine Oxidationszeit von 2 h verglichen worden.

Leg. Elemente	Konz. [Gew.-Proz.]	$(\xi - \kappa) = (2 \cdot 7200 \cdot K_i)^{1/2}$ [cm]		
		t: 1000 °C	950 °C	900 °C
Al ²	0,72	0,0149	0,0095	0,0058
Al (diese Arbeit)	0,8	0,0152	0,0097	0,0059
Mn ²	1,55	0,0237	0,0160	0,0105
Mn (diese Arbeit)	1,59	0,0418	0,0273	0,0172

Tab. 2.

Bei den Cu-Al-Legierungen liegt eine ausgezeichnete Übereinstimmung vor. Die Dicken der inneren Oxidationszonen unterscheiden sich nur um 3%, obgleich wegen des vorliegenden Aluminiumgehaltes, verbunden mit einem hohen Sauerstoffangebot, bisweilen feinste Haarrisse mit einem Durchmesser von 0,0001 mm auftraten. An diesen „Gefügefehlern“ schieden sich weitere Oxidteilchen ab, wodurch die Diffusion evtl. behindert werden könnte. Da jedoch unsere Werte in großer Übereinstimmung mit denen von RHINES, JOHNSON und ANDERSON² stehen, dürften Haarrisse in dieser Größenordnung das Ergebnis nicht wesentlich verändern.

RHINES, JOHNSON und ANDERSON² finden dagegen bei Cu-Mn-Legierungen, daß die Dicke der inneren Oxidationszone bis zu 45% kleiner ist als die von uns bestimmte. Ein eigener Meßfehler in Zeit, Temperatur oder Schichtdicke dürfte ausgeschlossen sein. Durch geometrische Einflüsse läßt sich das unterschiedliche Oxidationsverhalten der verglichenen Manganlegierungen nicht erklären, da der Einfluß der Ecken und Kanten einer Probe auf die Diffusion der Komponenten wegen der kurzen Zeit örtlich sehr begrenzt ist.

Die Oxidation der Chromlegierungen erfolgte am schnellsten. Vergleichbare Untersuchungen liegen nicht vor. Durch die mitgeteilten Versuchsergebnisse lassen sich hier die Zunderschichten mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ angeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.