

Einfluss der Oberfläche auf das Oxidationsverhalten

Dr. Carolin Fischer, Applications Laboratory Selb

Einleitung

Oxidationsprozesse sind in der Materialwissenschaft von zentraler Bedeutung, da sie die Langzeitstabilität, Reaktivität und Leistungsfähigkeit von Metallen, Legierungen und Keramiken beeinflussen. Der Kontakt mit Sauerstoff kann zur Bildung von Oxidschichten, Phasenumwandlungen oder sogar zur Beeinträchtigung der strukturellen Integrität führen. Die Kinetik und Mechanismen der Oxidation hängen stark von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und mikrostrukturellen Eigenschaften wie Korngröße und Porosität ab.

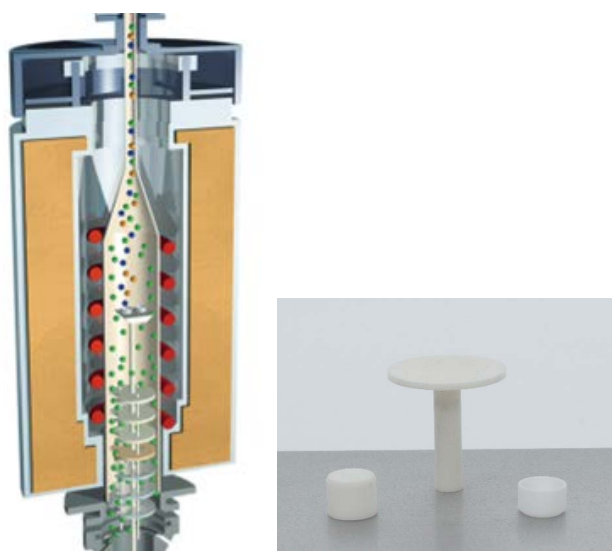
Die simultane thermische Analyse (STA), insbesondere die Thermogravimetrie (TG), bietet eine flexible und zuverlässige Möglichkeit, solche Prozesse zu untersuchen. Ein wesentlicher Vorteil ist die Verfügbarkeit verschiedener TG-Tiegelgeometrien, die an die spezifischen Anforderungen der Probe angepasst werden können, unabhängig davon, ob es sich um Pulver, Schüttgut oder

unregelmäßiges Material handelt. Das Top-Loading-Design gestattet ein einfaches Auflegen der Probe auf die Mikrowaage und ermöglicht eine hochempfindliche Erkennung von Massenänderungen unter genau definierten Bedingungen. Die Richtung des Gasstroms in der STA von unten nach oben erlaubt eine homogene Atmosphäre um die Probe herum (siehe Abbildung 1).

Die sorgfältige Auswahl der Versuchsparameter – einschließlich der Zusammensetzung der Atmosphäre, der Gasströmungsrate, der Heizrate und der Probengeometrie – ist nach wie vor entscheidend für die Erzielung aussagekräftiger und reproduzierbarer Ergebnisse. Diese Bedingungen beeinflussen direkt die beobachtete Oxidationskinetik und die Stabilität der gebildeten Oxidphasen.

Messbedingungen

Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.



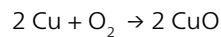
1 Gasweg in der STA und verwendete TG-Tiegelgeometrien (Tiegel mit Deckel links, TG-Platte mittig, Tiegel ohne Deckel rechts)

Tabelle 1 Messbedingungen

Gerät	STA Jupiter®-Serie
Ofen	Rh-Ofen
Probenträger	TG-Pin, Typ S
Tiegel	Al ₂ O ₃ -Tiegel mit gelochtem Deckel, Al ₂ O ₃ -Tiegel offen, Al ₂ O ₃ -Platte (siehe Abbildung 1)
Probenmasse	10 mg (Kupferpulver oder Kupferblech)
Gasfluss	70 ml/min
Temperaturprogramm	RT-800 °C, Ar-Atmosphäre, 10 min isotherm in Ar-Atmosphäre, 10 min isotherm in Ar + 14 %O ₂ , 10 min isotherm in Ar

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Studie wurde das Oxidationsverhalten von reinem Kupfer in der STA unter Verwendung verschiedener Tiegelgeometrien untersucht (siehe Abbildung 1). Für alle Messungen wurde die gleiche Probenmenge von etwa 10 mg verwendet. Für die vollständige Oxidation, die der folgenden Gleichung

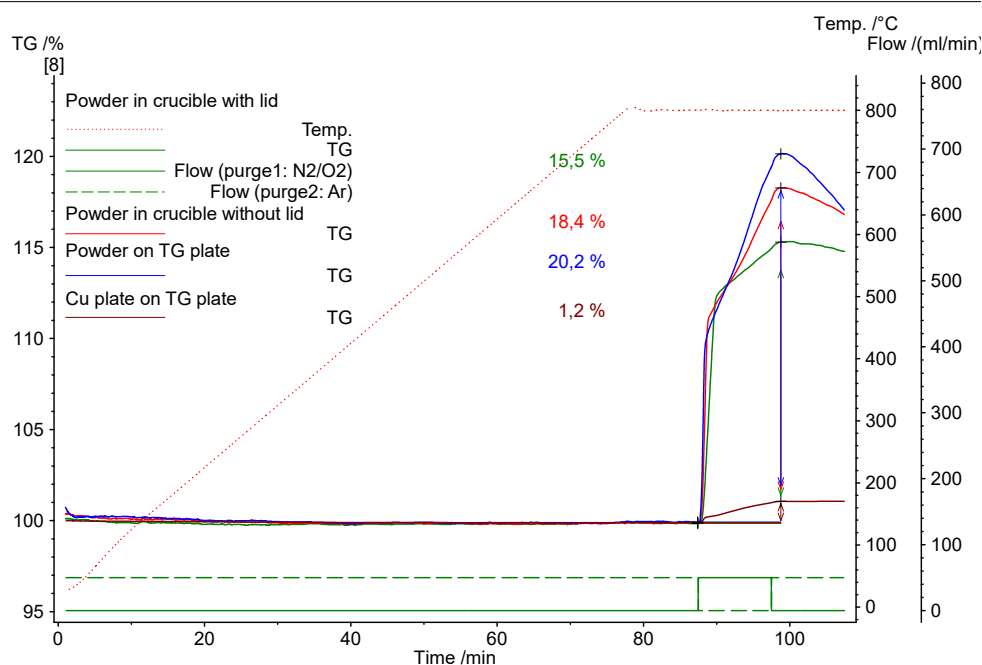


folgt, wird eine Massenzunahme von 25,2 % erwartet.

Die Proben wurden in einer inerten Atmosphäre auf 800 °C aufgeheizt und anschließend 10 Minuten lang isotherm gehalten. Im darauffolgenden Schritt wurde die Atmosphäre auf eine 14-prozentige Sauerstoffatmosphäre umgestellt. Diese atmosphärische Veränderung führte zu einer sofortigen Massenzunahme, siehe Abbildung 2. Zunächst wurde eine Feststoff-Gas-Reaktion erster Ordnung zwischen O_2 und Cu ausgelöst, was durch einen relativ steilen Anstieg der Masse zu erkennen ist. Nach einigen Minuten nahm die

Reaktionsgeschwindigkeit ab und die Reaktion ging in eine diffusionsgesteuerte Reaktion zweiter Ordnung über.

Nach 10-minütiger Behandlung unter oxidierenden Bedingungen wurde die Atmosphäre wieder auf Argon umgestellt. Die Oxidationsreaktion wurde sofort gestoppt, und die thermische Reduktion begann, was zu einer sofortigen Massenabnahme führte. In dem kurzen Zeitintervall waren sowohl die Oxidation als auch die Reduktion nicht vollständig, es war jedoch ein deutlicher Einfluss auf die verwendete Geometrie sichtbar. Bei der Anordnung mit der Probe im Tiegel mit gelochtem Deckel (grüne Kurve) wurde weniger Oxidation beobachtet, da der Zugang von Sauerstoff zur Probe am stärksten behindert war. Ein deutlicher Anstieg des Oxidationsverhaltens war bereits zu beobachten, wenn kein Deckel verwendet wurde (rote Kurve). Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Probenpulver direkt als dünne Schicht auf die Al_2O_3 -Platte aufgebracht wurde (blaue Kurve). Innerhalb der 10 Minuten unter oxidierenden Bedingungen wurde eine Massenzunahme von mehr als 20 % festgestellt.

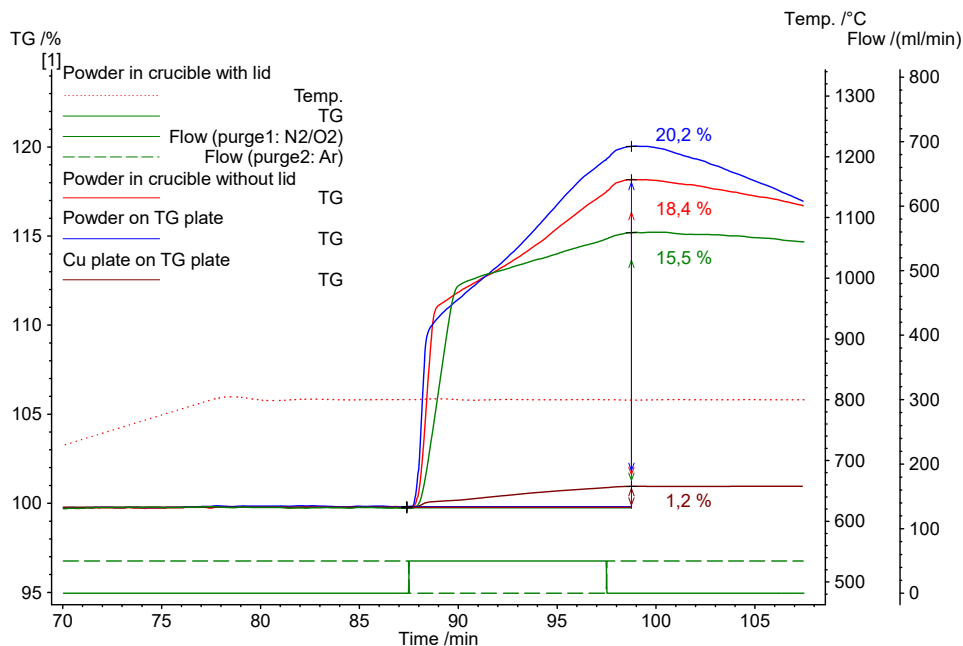


2 Zeitabhängige Massenänderung (TG) und Gasflussraten verschiedener Aufbauten zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Kupfer

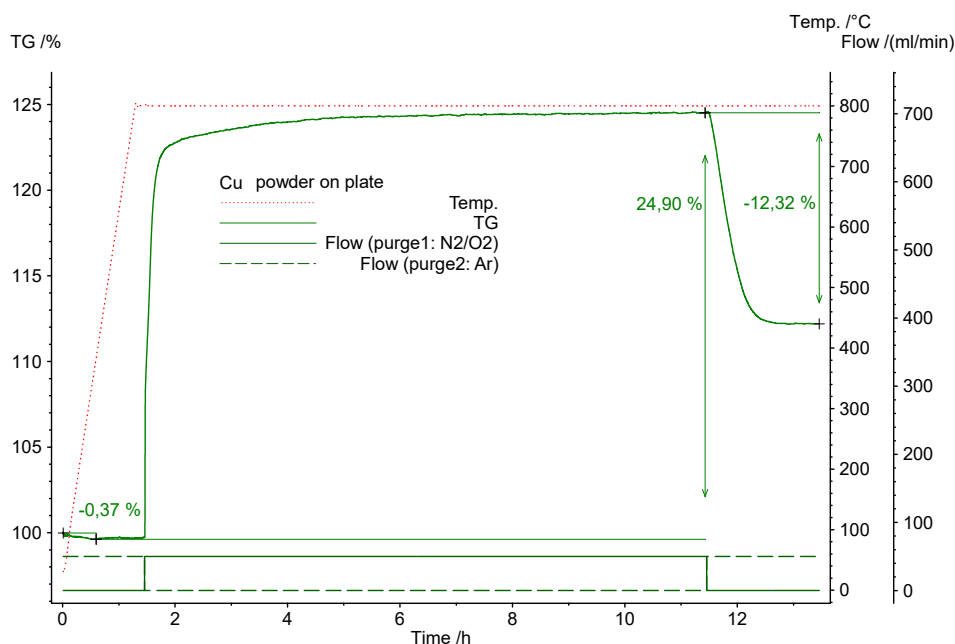
APPLICATIONNOTE Einfluss der Oberfläche auf das Oxidationsverhalten

Als viertes Experiment wurde auch eine Kupferblechprobe auf die Platte gelegt (violette Kurve) und denselben Bedingungen ausgesetzt. In diesem Fall wurde aufgrund der geringeren aktiven Oberfläche und Bildung einer Passivierungsschicht nur eine Massenzunahme von 1,2 % festgestellt. In diesem Fall ist der Prozess von Anfang an diffusionsgesteuert. Mehr Details sind in der vergrößerten Ansicht in Abbildung 3 zu sehen.

Abbildung 4 zeigt die Oxidation von Kupferpulver auf der Plattengeometrie mit verlängerten Reaktionszeiten. Nach 10 Stunden erreichte die Massenzunahme nahezu den stöchiometrischen Wert und die Oxidation war abgeschlossen. Die anschließende thermische Reduktion führte zu einem Massenverlust von 12,3 %.



3 Zeitabhängige Massenänderung (TG) und Gasflussraten verschiedener Aufbauten zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Kupfer, vergrößerte Ansicht



4 Zeitabhängige Massenänderung (TG) und Gasflussraten von Kupferpulver auf einem Plattenprobenhalter bis zur nahezu vollständigen Oxidation unter oxidierenden Bedingungen und thermischer Reduktion unter Ar Atmosphäre

Zusammenfassung

Die Wahl des Probenmaterials, dessen Geometrie und die ausgewählten Messparameter haben einen erheblichen Einfluss auf das beobachtete Oxidationsverhalten. Die hohe Flexibilität hinsichtlich Proben-

träger, Tiegelgeometrien und Messbedingungen der STA *Jupiter*®-Serie ermöglicht die Anpassung an unterschiedliche Messbedingungen und gewährleistet zuverlässige und reproduzierbare Erkenntnisse über Oxidationsmechanismen.