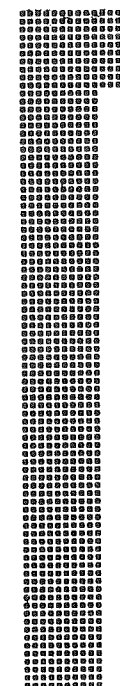
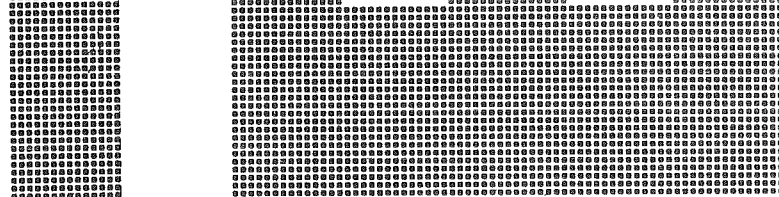
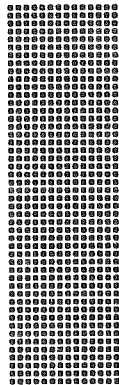
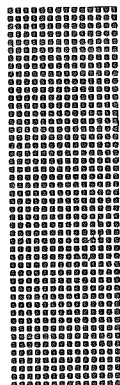
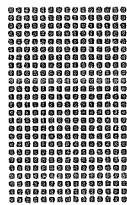
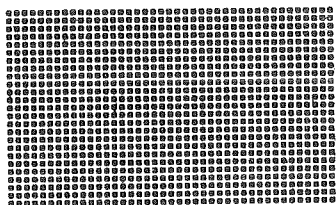


abc 11



Inwendige oxydatie van Cu-Li-
legeringen

R.M. van Essen



afstudeerverslag
tussenafdeling der metaalkunde
technische hogeschool delft

Inwendige oxydatie van Cu-Li legeringen

Verslag van het afstudeerwerk van R.M. van Essen
verricht op de Tussenafdeling der Metaalkunde,
in de fysisch-chemische vakgroep, onder leiding
van Prof. dr. J.L. Meijering.

Delft, juni 1973.

<u>INHOUD</u>	blz.
1. Uiteenzetting van kader en redenen	3
2. Inleiding	4
3. Kinetiek der inwendige oxydatie	6
3.1. Inwendige oxydatie zonder uitwendige oxydehuid	6
3.2. Gecombineerde in- en uitwendige oxydatie	7
3.3. Het optreden van meerdere inwendige oxyden	7
3.4. Meerdere inwendige oxyden gecombineerd met een uitwendige oxydehuid	9
4. Experimenteel onderzoek	10
4.1. Materiaal	10
4.2. Oriënterend onderzoek	10
5. Resultaten van de experimenten	12
5.1. Inwendige oxydatie bij 900 ⁰ C	12
5.1.1. Discussie	12
5.2. Resultaten van de inwendige oxydatie bij 700 ⁰ C	13
5.2.1. Discussie	13
5.3. Resultaten van de inwendige oxydatie bij 800 ⁰ C	15
5.3.1. Discussie	15
5.4. Resultaat van de inwendige oxydatie van de legeringen 1 en 2 in het temperatuurgebied tussen 830 ⁰ C en 840 ⁰ C	16
6. Bijzondere oxydatieproeven	17
7. Discussie	18
8. Conclusies	19
9. Summary	20
10. Literatuur	21
Figuren	22

1. Uiteenzetting van kader en redenen.

De hardheidstoename door inwendige oxydatie van Ag-Be en Ag-Li-legeringen is onderzocht door S. Dijkstra et al¹⁾. De hardheid van de Ag-Be legeringen neemt eerst toe en dan af met toenemende indringdiepte van de inwendig geoxydeerde zone. Dit wijst erop dat bij toenemende BeO partikelgrootte de hardheid van die legering eerst toe- en dan afneemt.

Daarentegen schijnt de hardheid bij Ag-Li-legeringen direct af te nemen met toenemende deeltjesgrootte. De maximale hardheid was laag bij een paar a/o Li en nam toe met toenemend a/o Li tot 180 kg/mm² bij 16 a/o. H. Spengler²⁾. Daar ook de oplosbaarheid van Li in Cu grootwas is in eerste instantie het doel van het onderzoek na te gaan of ook Cu-Li-legeringen een dergelijk gedrag van de hardheid vertoonde bij inwendige oxydatie. De keuze van de atmosfeer waarin inwendig geoxydeerd wordt heeft daarop geen invloed.

Daar echter bij de inwendige oxydatie van Cu-Li-legering het tot nu toe vrij unieke verschijnsel van de vorming van dubbeloxyden van Cu-Li met onbekende samenstelling optrad heeft het onderzoek zich echter voornamelijk op de bepaling van de samenstelling van dat dubbeloxyde gericht. De eerder gedane keuze van de gasatmosfeer heeft hierbij echter een beperkende invloed gehad.

2. INLEIDING

Diffundeert zuurstof in een binaire legering A-B, waarin doorgaans concentratie $A \gg B$, dan kunnen binnen in die legering oxyden van B gevormd worden, hetgeen bekend staat als inwendige oxydatie.

Voor het optreden van inwendige oxydatie van B moet aan de volgende twee voorwaarden voldaan worden:

De thermodynamische voorwaarde.

De B-atomen moeten een (veel) grotere affiniteit voor zuurstof bezitten dan A-atomen.

De kinetische voorwaarde

De zuurstofatomen moeten in A sneller naar binnen diffunderen dan de B-atomen in A naar buiten.

De laatste voorwaarde houdt in dat:

$$C_O D_O \gg C_B D_B \quad (1)$$

waarin: C_O = de concentratie van de opgeloste zuurstof in A

C_B = de concentratie van B in A

D_O = de diffusiecoëfficiënt van O in A

D_B = de diffusiecoëfficiënt van B in A

De (partiële) zuurstofdruk van de atmosfeer waarin de inwendige oxydatie wordt uitgevoerd is aan geen voorwaarde gebonden mits (1) blijft gelden.

Is deze druk lager dan die waarbij A oxydeert dan vindt inwendige oxydatie plaats zonder vorming van een uitwendige oxydehuid van A, is deze hoger dan vormd zich wel een uitwendige oxydehuid van A. De voor de inwendige oxydatie benodigde zuurstof wordt dan geleverd door dissociërend A oxyde aan het grensvlak metaal-metaaloxysde.

Bij de inwendige oxydatie van koper-lithium-legeringen met lithium als het legeringselement B kunnen verscheidene in- en uitwendige oxyden gevormd worden.

Van de inwendig gevormde oxyden is Li_2O het belangrijkste.

Naast Li_2O komt ook een peroxyde van lithium voor en wel Li_2O_2 waarvan Föppl³⁾ de kristalstructuur beschrijft.

Inwendig kan Li_2O_2 echter niet gevormd worden omdat het niet stabiel is t.o.v. Li_2O en Cu_2O .

Behalve de enkele oxyden van lithium zijn door Hoppe ⁴⁾ en Klemm ⁵⁾ ook enkele dubbeloxyden van koper en lithium onderzocht. Het belangrijkste dubbeloxyde is $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ ⁴⁾.

Ook andere fasen zoals $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ en $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ worden genoemd⁴⁾⁵⁾, doch daarvan zijn geen gegevens van bekend.

Afhankelijk van de atmosfeer waarin de inwendige oxydatie wordt uitgevoerd kunnen zich ook uitwendige oxyden van koper vormen.

Door J.A. Bouma ⁶⁾ is berekend dat bij 800°C een p_{O_2} van 10^{-21} atm. voldoende is voor de vorming van Cu_2O en een p_{O_2} van 10^{-3} atm. voor de vorming van CuO . Bij 1000°C zijn deze drukken resp. 10^{-6} en 10^{-1} atm.

Bij inwendige oxydatie van koper-lithium-legeringen in lucht ($p_{\text{O}_2} \approx 0.2$ atm.) zal op de preparaten steeds een dubbele uitwendige oxydehuid van CuO en Cu_2O aanwezig zijn. De dikte van de CuO laag is echter bij hogere T gering t.o.v. die van Cu_2O zoals door K.W. Frölich ⁷⁾ en G. Valensi ⁸⁾ is aangetoond.

3. KINETIEK DER INWENDIGE OXYDATIE

In een recent overzichtsartikel van Meijering⁹⁾ is de kinetiek van de inwendige oxydatie voor een aantal gevallen uitvoerig beschreven. Voor het hier te behandelen onderzoek zullen we enkele gevallen kort weer-
geven.

3.1. Inwendige oxydatie zonder uitwendige oxydehuid.

Hoewel deze kinetische beschouwing door het uitvoeren van de inwendige oxydatie in lucht niet relevant is nemen we hem in verband met de ter vergemakkelijking in te voeren vereenvoudigingen op.

Deze vereenvoudigingen zijn:

- 1^e. $D_B = 0$
- 2^e. De reactie $B + nO \rightarrow BO_n$ vindt alleen en in zijn geheel plaats aan het grensvlak tussen het wel en niet inwendig geoxydeerde materiaal
- 3^e. De zuurstof wordt zo snel uit de omringende atmosfeer opgenomen dat de concentratie aan het uitwendige oppervlak steeds gelijk is aan de maximale oplosbaarheid van zuurstof zodat $C_O = C_O^{\max}$
- 4^e. De hoeveelheid zuurstof die nodig is voor het ophogen van de gradiënt is gering t.o.v. de hoeveelheid zuurstof die bij het grensvlak gebruikt wordt voor de oxydatie van B. Dit is zeker toegestaan als $C_O \ll C_B$

In de praktijk zijn deze vereenvoudigingen vrijwel altijd verantwoord.

Toepassing van deze vereenvoudigingen op de inwendige oxydatie leidt tot het theoretische model volgens figuur 1.

De differentiaalvergelijking die dit beschrijft is:

$$\frac{C_O D_O \cdot dt}{\xi} = n c_B d \xi \quad (2)$$

met als oplossing:

$$\xi^2 = \frac{2 c_O D_O \cdot t}{n c_B} \quad (3)$$

waarin: ξ = de indringdiepte van de inwendige geoxydeerde zone na t sec.
 n = halve valentie van B
 t = tijd

Dit is de parabolische wet voor de inwendige oxydatie zonder uitwendige oxydehuid.

3.2. Gecombineerde in- en uitwendige oxydatie

Voeren we als extra vereenvoudiging in dat een uitwendige oxydehuid volgens een parabolische wet aangroeit en dat de dissociatie van het uitwendige oxyde zo snel plaats vindt dat vereenvoudiging 3 nog geldt dat is de kinetiek van de inwendige oxydatie als volgt te beschrijven, zie figuur 2

$$\frac{c_0 D_0}{\xi - X} dt = n c_B d\xi \quad (4)$$

met als oplossing:

$$\xi - X = \{\sqrt{4\alpha + \beta} - \sqrt{\beta}\} \sqrt{t} \quad (5)$$

waarin: $\xi - X$ = de dikte van de inwendig geoxydeerde zone na t sec.
 X = de dikte van het metaal dat uitwendig geoxydeerd is na t sec.
 α = $\frac{c_0 D_0}{2n c_B}$
 β = konstante, gedefinieerd door $X = 2\sqrt{\beta t}$

3.3. Het optreden van meerdere inwendige oxyden

Vormt het legeringselement B behalve het oxyde BO_{n_1} ook nog een oxyde BO_{n_2}

(met $n_2 > n_1$) dan kan in die inw. geox. zone dit hogere oxyde bij een bepaalde zuurstofconcentratie c_i gevormd worden mits $c_i < c_0$.

Door niet alleen te stellen dat de reactie $B + n_1 O \rightarrow BO_{n_1}$ alleen en in zijn geheel plaats vindt aan het grensvlak tussen het wel en niet inw. geox. materiaal maar ook dat de reactie $BO_{n_1} + (n_2 - n_1) O \rightarrow BO_{n_2}$ alleen en in zijn geheel plaats

vindt bij die bepaalde c_i dan beschrijft het volgende stelsel differentiaalvergelijkingen de kinetiek, figuur 3.

$$\frac{D_0 c_i}{\xi - \eta} = n_1 c_B \frac{d\xi}{dt} \quad (6)$$

en

$$\frac{D_0 (c_D - c_i)}{n} = n_1 c_B \frac{d\xi}{dt} + (n_2 - n_1) \frac{d\eta}{dt} \quad (7)$$

waarin: c_i = de zuurstofconcentratie in de inw. geox. zone waarbij BO_{n_2} gevormd wordt.
 n = de dikte van de inw. geox. zone waarin B geoxydeerd is tot BO_{n_2}
 ξ = de dikte van de gehele inw. geox. zone

Zijn we alleen geïnteresseerd in verhoudingen tussen ξ en n , n_1 en n_2 en c_0 en c_i dan kan men (7) door (6) delen:

$$1 + \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) \frac{d\eta}{d\xi} = \left(\frac{c_0}{c_i} - 1\right) \left(\frac{\xi}{\eta} - 1\right) \quad (8)$$

Een dimensie beschouwing leert dat $\frac{\eta}{\xi} = f = \text{konstant}$.

Daar zowel ξ als n evenredig zijn met \sqrt{t} kunnen we ook schrijven:

$$\xi^2 = \frac{2c_0 D_0}{n_{\text{eff}} c_B} \cdot t \quad (9)$$

waarin: $n_{\text{eff}} = \frac{n_1}{m} (1-f) \quad (10)$

$$m = \frac{c_i}{c_0} \quad (11)$$

Als m bekend is (d.w.z. de thermodynamische stabiliteit van het hogere oxyde t.o.v. het lagere) kan f berekend worden met vergelijking (45) van ⁹⁾. Vervolgens kunnen we n_{eff} berekenen met (10) en daarmee ξ .

3.4. Meerdere inwendige oxyden gecombineerd met een uitwendige oxydehuid

In het geval van de vorming van een uitwendige oxydehuid kan men de kinetiek m.b.v. figuur 4 als volgt beschrijven.

$$1^e. \quad \frac{D_0 c_i}{\xi - \eta} = n_1 c_B \frac{d\xi}{dt} \quad (12)$$

$$2^e. \quad \frac{D_0 (c_0 - c_i)}{\eta - X} = n_1 c_B \frac{d\xi}{dt} + (n_2 - n_1) c_B \frac{d\eta}{dt} \quad (13)$$

waaruit op analoge wijze als (8) is af te leiden dat:

$$\left(\frac{c_0}{c_i} - 1\right) \left(\frac{1-f}{f-k}\right) = 1 + \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) \frac{d\eta}{d\xi} \quad (14)$$

met $f = \frac{\eta}{\xi}$
 $k = \frac{X}{\xi}$

Een dimensiebeschouwing leert nu dat $\frac{\eta}{\xi} = kst$ en $\frac{X}{\xi} = kst$

Daar nu ξ , η en X evenredig zijn met \sqrt{t} kunnen we schrijven dat:

$$\xi - X = \{\sqrt{4\alpha'} + \beta - \sqrt{\beta}\}\sqrt{t} \quad (15)$$

Deze is gelijk aan (4) maar met een α' gedefinieerd door:

$$\alpha' = \frac{c_0 D_0}{2n_{eff} c_B} \quad (16)$$

waarin $n'_{eff} = \frac{n_1}{m} \left(\frac{1-f}{1-k}\right)$ (17)

In ons Cu-Li geval is m a priori niet bekend maar kan in principe bepaald worden uit gemeten waarden van ξ , f en k .

4. EXPERIMENTEEL ONDERZOEK

4.1. Materiaal

De inwendige oxydatie onderzochten we aan een vijftal Cu-Li legeringen. Twee legeringen, te weten 1 en 2 werden vervaardigd in het Natuurkundig Laboratorium van Philips B.V. te Eindhoven, de legeringen 3, 4 en 5 in het Laboratorium voor Metaalkunde T.H. Delft. (Figuur 5) In deze tabel is eveneens opgenomen het resultaat van de natchemische analyse van de legeringen in ons laboratorium. Deze analyses zijn de gemiddelden van twee analyses waar van de onderlinge spreiding 0,01 g/o was.

Microscopisch onderzoek van de legeringen toonde aan dat alle 5 legeringen homogeen waren hetgeen in overeenstemming is met het toestandsdiagram volgens M. Hansen¹⁰⁾ figuur 6.

Bovendien bleek dat de gietstructuur van alle legeringen tamelijk veel microporositeit vertoonde.

4.2. Oriënterend onderzoek

De invloed van eventuele microsegregatie onderzoeken we door een vergelijking van de inwendige oxydatie in lucht van het uitgangsmateriaal gedurende 25 uur bij 700°C met de inwendige oxydatie van gehomogeniseerd materiaal onder dezelfde omstandigheden.

Er werd homogeen gegloeid gedurende 24 uur bij 900°C in vacuum. De keuze van lucht als oxyderende atmosfeer maakt een eenvoudige opstelling mogelijk. Een verticale buisoven met thyristorgeregelde voeding en een flowmeter voor het regelen van de gasstroom. Voor een meer uitvoerige beschrijving van de opstelling verwijzen we naar de afstudeerverslagen van J.A. Bouma⁶⁾ en van J.J. van Stapele¹¹⁾.

Na de inwendige oxydatie worden de preparaten ingebed, gepolijst en met ammonia geëetst.

Bij het microscopisch onderzoek letten we op de aanwezigheid van oxydedeeltjes, optische aktiviteit en de indringdiepte van de inx. geox. zone.

Uit het microscopisch onderzoek blijkt dat de inwendige geoxydeerde zone van het gehomogeniseerde materiaal groter is dan die van het uitgangsmateriaal.

Doordat op de omhullende kwartscapsule tijdens de homogenisatie een opdampte laag ontstond waarin de aanwezigheid van Li kon worden aangetoond is het waarschijnlijk dat tijdens de homogenisatie een gedeelte van het Li verdampt. Deze lithiumverdamping maakt ook een deformatie van het materiaal ter vermindering van de porositeit weinig zinvol omdat rekristalliserend gloeien niet kan worden toegepast. Daar en boven blijkt uit de inwendig geoxydeerde zone van het uitgangsmateriaal dat de grens tussen het wel en niet inwendig geoxydeerde materiaal in de buurt van microporositeit geen storingen vertoonde, waaruitbesloten werd voor alle proeven het uitgangsmateriaal toe te passen.

5. RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN

5.1. Inwendige oxydatie bij 900°C

Uit het microscopisch onderzoek blijkt dat bij de inwendige oxydatie in lucht (tijdens 1 - 25 uur) in alle legeringen twee inwendig geoxydeerde zones gevormd worden. In de binnenste zone zijn geen of nauwelijks afzonderlijk te onderscheiden oxydepartikels waarneembaar.

Figuren 7, 8 en 9. De oxydepartikels zijn niet optisch actief. In de buitenste zone zijn wel duidelijk afzonderlijke oxydepartikels te onderscheiden, die bij gekruiste nicols orangerood van kleur zijn. De grens tussen beide zones is scherp.

In figuur 10 zijn de opgemeten indringdiepten van beide zones opgenomen. Gezien de in de theoretische inleiding gegeven beschrijving verwachten we een parabolische afhankelijkheid van de oxydatietijd.

Uit figuur 11 t/m 13 blijkt dat inderdaad het geval te zijn.

5.1.1. Discussie

De aanwezigheid van twee inw. geox. zones duidt op het optreden van meerdere oxyden. In de binnenste zone zal zich hoogst waarschijnlijk Li_2O vormen, in de buitenste vermoedelijk één van de in de inleiding genoemde dubbeloxyden (met meer zuurstof per Li atoom).

Dat de Li_2O oxydepartikels niet of nauwelijks te onderscheiden zijn vindt zijn oorzaak in het grote verschil in affiniteit van Li en Cu tot zuurstof zoals uitvoerig beschreven is in ⁹⁾. Het hogere oxyde is minder stabiel.

De scherpe grens tussen beide zones doet vermoeden dat de verdere oxydatie voornamelijk daar plaatsvindt.

Samenvattend kan men stellen dat bij de inwendige oxydatie van Cu-Li-legeringen bij 900°C meerdere oxyden gevormd worden. Het eerste zal Li_2O zijn het hogere een dubbeloxyde, vermoedelijk $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$. Bij de nog te beschrijven onderzoekingen in het temperatuurgebied van 700 - 900°C zullen daarvoor nog meerdere argumenten worden aangevoerd.

5.2. Resultaten van de inwendige oxydatie bij 700°C

In tegenstelling tot de bij 900°C gevormde twee inwendige geoxydeerde zones vormt zich bij 700°C maar één zone. In die zone zijn geen afzonderlijke deeltjes waarneembaar, terwijl de zone in zijn geheel niet optisch actief is. (figuren 14 t/m 18). Wel blijkt dat wanneer de gemeten indringdiepten (figuur 19) worden uitgezet tegen de wortel uit de oxydatietijd, de parabolische wet goed opgaat (figuur 20).

5.2.1. Discussie

Alhoewel het microscopisch onderzoek - geen afzonderlijk waarneembare niet optische actieve oxydepartikels - geen aanleiding geeft de vorming van meerdere oxyden te verwachten zou men dat gezien de resultaten bij 900°C wel kunnen doen. De mogelijkheid is echter aanwezig dat de grens waarbij de verdere oxydatie plaatsvindt microscopisch niet zichtbaar is.

In 4) waarin de kristalstructuur van $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$, figuur 21 zowel met fijnkristallijn poeder als met eenkristallen is onderzocht is aangegeven dat bij verhitting op 780°C het dubbeloxyde ontleedt in een oxyde met dezelfde kristalstructuur en roosterparameters en Li_2O .

Met het hypothetische fasesdiagram in figuur 22, wat een pseudobinaire doorsnede van het ternaire systeem Cu-Li-O is, kunnen we dit toe lichten. De verbinding $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ heeft bij 780°C met toenemende temperatuur een teruglopende oplosbaarheidslijn (voor Li_2O).

Dat hierbij de kristalstructuur gehandhaafd blijft is begrijpelijk dat ook de roosterparameters dezelfde blijven niet.

Als het bij 900°C gevormde oxyde $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ is dan heeft het dus de hoge temperatuur "modificatie" die mede t.g.v. inwendige spanningen in het oxydepartikel optisch actief is (geworden). Wordt ook bij 700°C dit hogere oxyde gevormd dan heeft het de lage temperatuur "modificatie", die door een aansluitende verhitting tot boven 780°C zou kunnen worden omgezet in de hoge temperatuur "modificatie".

Door een korte verhitting gedurende enkele minuten op 900°C van bij 700°C gevormde inwendig geoxydeerde zones zouden die inwendige geoxydeerde zones geheel/gedeeltelijk optisch actief te maken zijn of er zouden optischactieve deeltjes zichtbaar moeten worden.

Met een aantal preparaten, inwendig geoxydeerd bij 700°C, is deze herverhitting uitgevoerd. Het resultaat was dat er inderdaad in een gedeelte van de inwendig geoxydeerde zone optisch actieve deeltjes aanwezig waren (figuren 23 t/m 27). De overeenstemming van de resultaten met de in de literatuur bekende gegevens over $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ maakt aannemelijk dat $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ als het hogere oxyde zowel bij 700°C en 900°C gevormd wordt en dat het twee modificaties kent (althans bij inwendige oxydatie).

Tussen de zo verkregen twee inwendig geoxydeerde zones en die bij 900°C zijn nog wel enige verschillen aan te geven. Het eerste opvallende punt is dat de grens ertussen minder scherp is als de grens bij 900°C.

Als vermoedelijke oorzaak kunnen we noemen de dissociatie van het dubbeloxyde aan de grens gedurende de kortstondige verhitting op 900°C

Het tweede opvallende punt is dat de verhouding tussen de twee zones (f) bij 700°C kleiner is dan bij 900°C, dit i.t.t. hetgeen we om thermodynamische redenen zouden willen verwachten (het hogere oxyde zal waarschijnlijk wel bij hogere temperaturen steeds minder stabiel worden hoewel dit niet zeker is).

Nu ook bij 700°C de twee inwendig geoxydeerde zones zichtbaar te maken zijn kan men met de in de theoretische inleiding gegeven formules 14 t/m 17 n_2 berekenen.

We doen dit met resultaten verkregen van legering 1 omdat deze de grootste indringdiepte heeft en dus de geringste fout.

$$\begin{aligned} \text{We hebben: } n_1 &= 0,5 \\ X &= 150\mu \\ \xi - X &= 125\mu \\ n - X &= 62,5\mu \\ t &= 100 \text{ uur} \\ c_B &= 1,52 \text{ a/o} \\ C_{\text{O}}^{\text{D}_0} &= \frac{-8625}{T} - 2,08 \text{ volgens Meijering}^9) \end{aligned}$$

Substitutie van deze gegevens in formules 15, 16 en 17 levert $n_{\text{eff}} = 1,58$ waaruit met de formule 14 volgt $n_2 = 3,5$

Deze berekende waarde van n_2 is veel te hoog om een conclusie uit te trekken. Voor de oorzaak daarvan zijn een aantal redenen aan te geven.

Als eerste en de meest belangrijke valt te noemen afwijkingen in de waarde van C_0D_0 . Ook de al reeds eerder genoemde afwijkingen in η kunnen van invloed zijn terwijl ook de meetfout in X belangrijk is.

Tenslotte kon met röntgenanalyse van de inwendig geoxydeerde zones niet worden vastgesteld of er Li_2O en $Li_2O.CuO$ gevormd wordt. Ook met de microscan kon wegens de geringe afmetingen van de oxyde-partikels niet het Cu % in de oxyde-partikels worden bepaald.

Of het overgangspunt in het dubbeloxyde $Li_2O.CuO$ inderdaad in de buurt ligt van $780^{\circ}C$ kan worden bepaald door systematisch onderzoek van het temperatuur-gebied tussen bijv. $750^{\circ}C$ en $850^{\circ}C$.

5.3. Resultaten van de inwendige oxydatie bij $800^{\circ}C$

De resultaten van de inwendige oxydatie bij $800^{\circ}C$ zijn sterk afhankelijk van de oxydatietijd en/of van de legering. (figuur 28). Er kunnen zowel twee als één zichtbare inwendig geoxydeerde zone gevormd worden. In deze zones zijn dan al dan niet zichtbare en/of optisch actieve oxydepartikels te onderscheiden. De parabolische wet blijft echter voor de totale inwendig geoxydeerde zone vrij goed gelden. Figuur 29, 30 en 31.

5.3.1. Discussie

De legeringen 1 en 2 vormen bij $800^{\circ}C$ en alle onderzochte inwendige oxydatie tijden steeds één inwendig geoxydeerde zone waarin geen afzonderlijke deeltjes zichtbaar zijn. Figuur 32 en 33. Het overgangspunt voor deze legeringen ligt dus boven de $800^{\circ}C$.

De legeringen 3 t/m 5 vormen bij korte inwendige oxydatietijden wel twee inwendig geoxydeerde zones waarin optisch actieve deeltjes waarneembaar zijn. Figuur 34. Bij langere oxydatietijden wordt echter maar één inwendig geoxydeerde zone gevormd waarin soms niet optisch actieve oxydepartikels afzonderlijk zichtbaar zijn. Figuren 35, 36, 33.

De afhankelijkheid van het overgangspunt in de legering kunnen we verklaren met eventueel aanwezige verontreinigingen in het materiaal bijv. aan Fe. Er is geen afhankelijkheid van het legeringspercentage daar legering 1 en 3 praktisch dezelfde concentratie aan Li hebben.

De tijdsafhankelijkheid bij de legeringen 3 t/m 5 is veel moeilijker te verklaren. Een mogelijke oorzaak zou men kunnen vinden in de partikelgrootte. Zoals al door 9) is aangegeven zullen de oxydepartikels grover en langzamer gevormd worden naar-mate de inwendige geoxydeerde zone groter wordt.

Doordat ze zich langzamer vormen zullen waarschijnlijk minder spanningen aanwezig zijn waardoor ze niet optisch actief zijn, terwijl ze wel de hoge temperatuur modifikatie hebben.

Dat zich toch een dubbeloxyde vormt, kunnen we zien in de figuren 33, 35 en 36, waarin niet optisch actieve oxydepartikels zichtbaar zijn.

Li_2O partikels kunnen dat niet zijn omdat ze bij die temperatuur nog dispers verdeeld zijn.

Het overgangspunt zal echter voor de legeringen 3 t/m 5 toch in de buurt van de 800°C liggen. Voor de legeringen 1 en 2 daarboven.

5.4. Resultaat van de inwendige oxydatie van de legeringen 1 en 2 in het temperatuurgebied tussen 830°C en 840°C .

Bij de inwendige oxydatie op 830°C worden reeds in beide legeringen afzonderlijk waarneembare oxydepartikels gevormd die echter nog niet optisch actief zijn (Figuren 37 en 38).

Bij inwendige oxydatie bij 840°C worden in beide legeringen wel optisch actieve deeltjes gevormd (Figuren 39 en 40).

Het overgangspunt ligt voor deze legering dus tussen 830 en 840°C . Daar in de legering 2 over een beperkt temperatuurgebied zowel optisch actieve als optisch niet actieve oxydepartikels voorkomen zou men kunnen meten of er een significant verschil is tussen het gemiddelde volume van de niet optisch actieve en de wel optisch actieve oxydepartikels.

Door de fijnheid van het oxyde was dit echter met de quantimet niet mogelijk.

6. BIJZONDERE OXYDATIEPROEVEN

Om een overgangspunt in het dubbeloxyde aan te tonen is het noodzakelijk dit dubbeloxyde in grotere hoeveelheden te kunnen maken.

Daartoe werd koperpoeder en Li_2O poeder gemengd en gedurende een aantal uren op 900°C verhit. Als atmosfeer werd ongezuiverd lasargon gekozen om een, zij het geringe, aanvoer van zuurstof te verzekeren.

Röntgenanalyse van de poeders wees op de aanwezigheid van $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$.

De kleur van het $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ was in overeenstemming met de literatuur geel-groen. De fase was niet gesmolten doch gesinterd.

Bij microscopisch onderzoek van het poeder waren enkele oranje-rood gekleurde kristalletjes zichtbaar. Optische activiteit van deze kristallen was niet aantoonbaar omdat gekruiste nicols al nodig waren om het strooilicht weg te filteren. Of een verandering in de kristalstructuur en/of veranderende roosterparameter kan worden aangetoond bij verhitting boven 780°C wordt nog onderzocht.

Oxyderen we een preparaat in een atmosfeer waarin de $p\text{O}_2$ lager is dan die waarbij Cu_2O gevormd wordt (CO_2 met 5% H_2) zolang tot al het Li het hogere oxyde heeft gevormd dan kan door wegen de totale zuurstofopname bepaald worden. Uit het gewicht van het preparaat en de samenstelling kan men dan berekenen hoeveel zuurstofatomen per Li worden opgenomen.

Bij de uitvoering van dit experiment vonden we voor n_2 een waarde van 0,75. Deze waarde is i.t.t. de op blz. 14 gevonden waarde van $n_2 = 3,5$ nogal aan de lage kant. Vermoedelijk is dit een gevolg van gewichtsverlies t.g.v. verdamping van Cu. Ook kon niet met zekerheid worden vastgesteld of inderdaad al het Li tot het hogere oxyde was geoxydeerd. Beide verlagende waarde van n_2 .

7. DISCUSSIE

Alhoewel naar alle waarschijnlijkheid $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ als een hoger oxyde bij alle inwendige oxydatietemperaturen gevormd wordt kan men hierover nog niets met zekerheid stellen. De belangrijkste methode om dit wel te doen is de berekening van n_2 met de formules 14 t/m 17.

Deze methode kan echter om de al eerder genoemde redenen niet gebruikt worden. Een belangrijk punt is bovendien dat de konstante β een samengestelde functie is waarin zowel de parameters van het uitwendig gevormde CuO als het Cu_2O zijn opgenomen. Ook is niets bekend over de invloed van het percentage legeringselement op β .

Als het fasediagram van figuur 22 de werkelijkheid benadert dan zou men het optreden van mengkristallen moeten aannemen. Het dubbeloxyde dat bij 900°C gevormd wordt heeft echter een andere samenstelling dan het bij 700°C gevormde oxyde, wat betekent dat per atoom Li vermoedelijk een andere hoeveelheid zuurstof wordt opgenomen.

Of deze n_2 verandert als de temperatuur verandert zou men kunnen bepalen door $\log(\xi - X)$ te beschouwen als functie van $\frac{1}{T}$.

Uitgezet zal dit bij constante n_1 en n_2 resp. n_{eff} een rechtlijnig verband moeten opleveren.

Afwijkingen van dit rechtlijnige verband zouden op een veranderende n_{eff} en dus op een veranderende n_2 kunnen duiden bij verandering van de inwendige oxydatietemperatuur. Bij één bepaalde temperatuur kan alleen bepaald worden of n_2 in de tijd verandert.

Dat dit verband tussen $\log(\xi - X)$ en $\frac{1}{T}$ niet is onderzocht heeft te maken met de vorming van een uitwendige oxydehuid van CuO en Cu_2O die hier een nog onbekende temperatuur afhankelijkheid heeft.

Bestudering van dit verband is dus alleen mogelijk als er geen uitwendige oxydehuid aanwezig is. De door Meijering¹²⁾ voorgestelde methode om gedurende korte tijd inwendig te oxyderen in lucht en vervolgens om te schakelen op een inerte atmosfeer zou zeker toe te passen zijn.

Ook de Rhines-pack¹³⁾ methode is hiervoor zeer goed bruikbaar.

8. CONCLUSIES

De resultaten van de inwendige oxydatie in het temperatuurgebied tussen 700 en 900°C leiden tot de volgende conclusies:

1. In het gehele onderzochte temperatuurgebied worden bij de inwendige oxydatie van Cu-Li-legeringen in lucht twee inwendige oxyden gevormd. Het lagere oxyde is Li_2O , het hogere vermoedelijk $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$.
2. Inwendig gevormd $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ heeft een "overgangspunt" in zijn structuur, hetgeen gekenmerkt wordt door een optische activiteit van de hoge temperatuurmodificatie, vermoedelijk veroorzaakt door spanningen in de oxydepartikel. Niet vast staat of er inderdaad een structuurwijziging optreedt.
3. Het overgangspunt van $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ is gevoelig voor aanwezige verontreinigingen in het uitgangsmateriaal. Zo werd bij de legeringen 1 en 2 een overgang bij 830 - 840°C gevonden en bij de legeringen 3 t/m 5 een overgang bij ongeveer 800°C.
4. De parabolische oxydatiewet voor de inwendige oxydatie gaat bij 700 en 900°C steeds vrij goed op zowel voor de totale inwendig geoxydeerde zone als voor de zone waar het hogere oxyde gevormd wordt. Bij inwendige oxydatie bij 800°C gaat de parabolische wet voor de totale inwendig geoxydeerde zone redelijk goed op. Doordat bij 800°C bij langere inwendige oxydatietijden de gevormde dubbeloxyden t.g.v. hun langzame groei niet (meer) optisch actief zijn, is niet vast te stellen of ook voor die zone de parabolische wet geldt. Gezien de resultaten van de inwendige oxydatie bij 700 en 900°C kan men dat echter wel aannemen.
5. De aanwezigheid van een dubbele uitwendige oxydehuid op de inwendig geoxydeerde preparaten maakt het niet mogelijk de constantheid van n_2 in het temperatuurgebied tussen 700 en 900°C te onderzoeken.

9. SUMMARY

Some aspects of the internal oxidation of copper-lithium alloys are examined. The kinetics of the internal oxidation is studied experimentally and compared with theory.

Metallographic examination shows that lithium not only forms Li_2O as a lower oxide but also some higher oxide e.g. LiO_n which could not be Li_2O_2 (by thermodynamic considerations)

The oxidation of the primarily formed Li_2O to the higher oxide takes place at a rather sharply defined boundary, both boundaries comply well with the parabolic law.

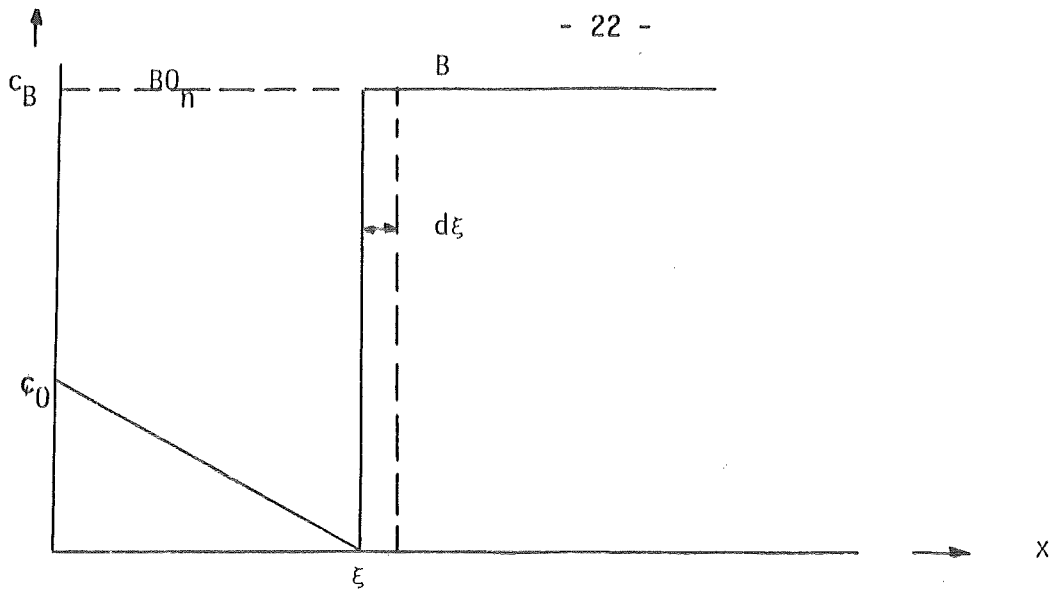
Special attention is paid to the composition of the higher oxide, which is studied both experimentally and theoretically.

We have found $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ as the higher oxide.

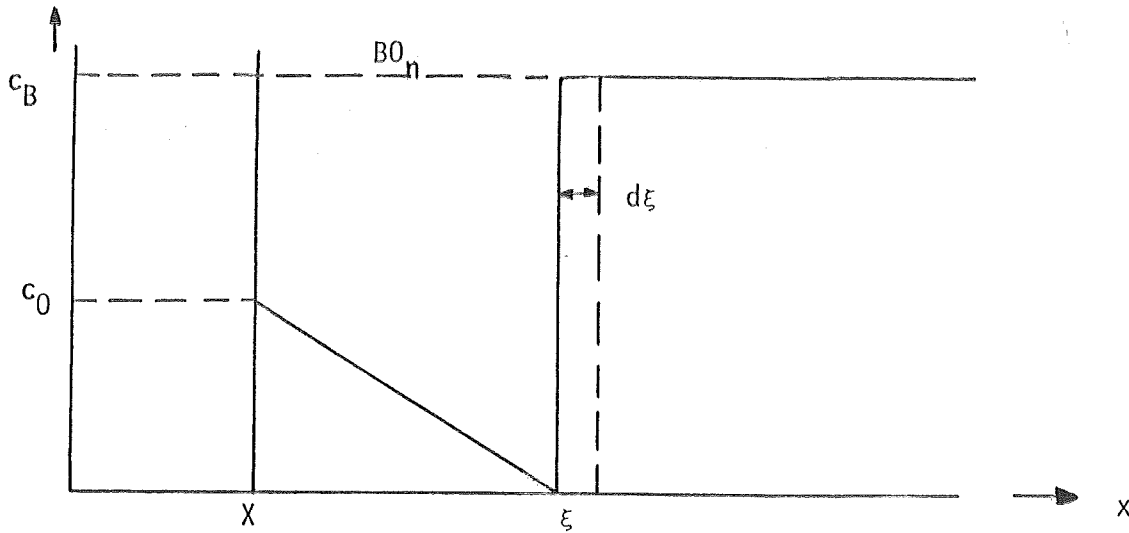
A slight change in lattice parameter of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ is found when heating above 800°C . At the same time an optical activity could be observed by microscopic examination.

10. LITERATUUR

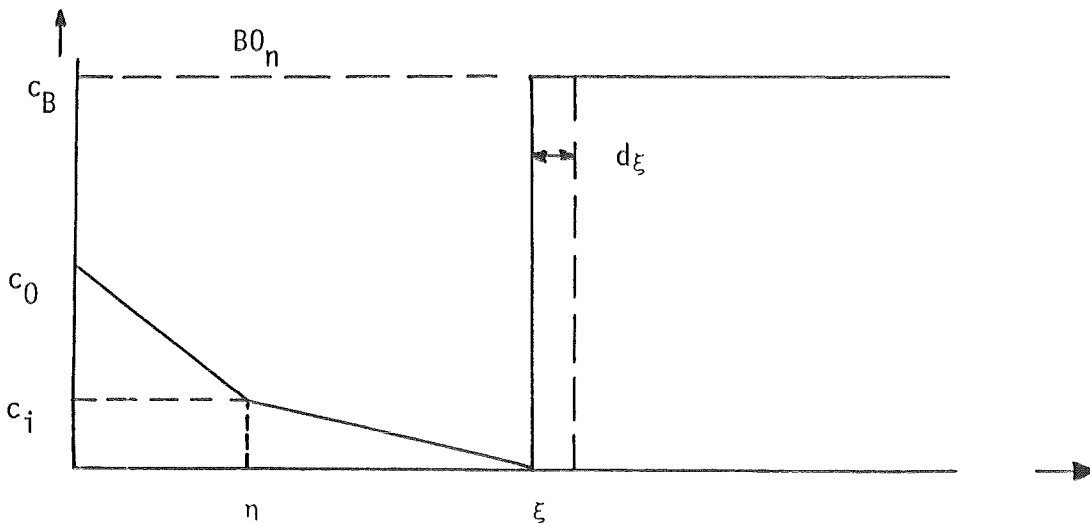
1. S.B. Dijkstra, J.J.A. van Stapele en J.L. Meijering
Zeitschrift für Metallkunde 64 (1973) 49
2. H. Spengler
Metall 17 (1963) 710
3. H. Föppl
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 291 (1957) 12
4. R. Hoppe, H. Rieck
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 379 (1970) 157
5. W. Klemm, G. Wehrmeyer, K. Bade
Zeitschrift für Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 63 (1959) 56
6. J.A. Bouma
Afstudeerverslag
Afdeling Metaalkunde T.H. Delft (jan. 1970)
7. K.W. Frölich
Zeitschrift für Metallkunde 28 (1936) 368
8. G. Valensi
Revue de Metallurgie 45 (1948) 205
9. J.L. Meijering
Advances in Materials research. vol. 5
10. M. Hansen
Constitution of binary alloys
11. J.J.A. van Stapele
Afstudeerverslag
Afdeling Metaalkunde T.H. Delft (april 1971)
12. J.L. Meijering
Zeitschrift für Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 63 (1959) 824
13. F.N. Rhines
Trans. AIME 137 (1940) 246



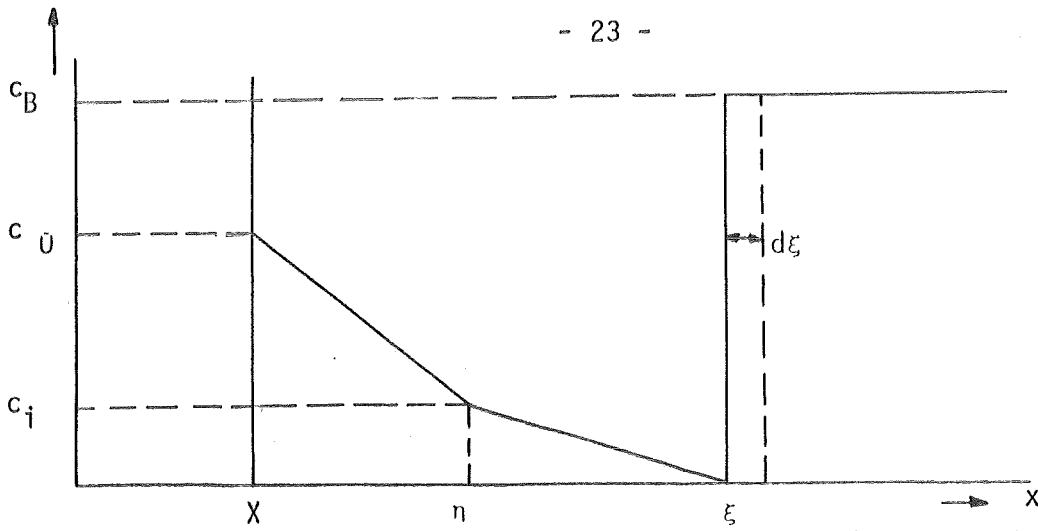
Figuur 1. Concentratie van zuurstof, B en BO_n als functie van x .



Figuur 2. Concentratie van zuurstof, B en BO_n als functie van x als er een uitwendige oxydehuid met dikte X gevormd wordt.



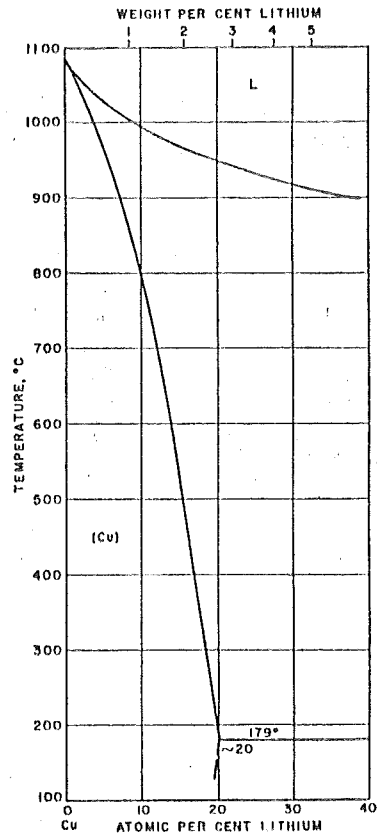
Figuur 3. Concentratie van zuurstof en B als functie van x . Bij $x = \xi$ wordt BO_{n_1} , bij $x = n$ wordt BO_{n_2} gevormd.



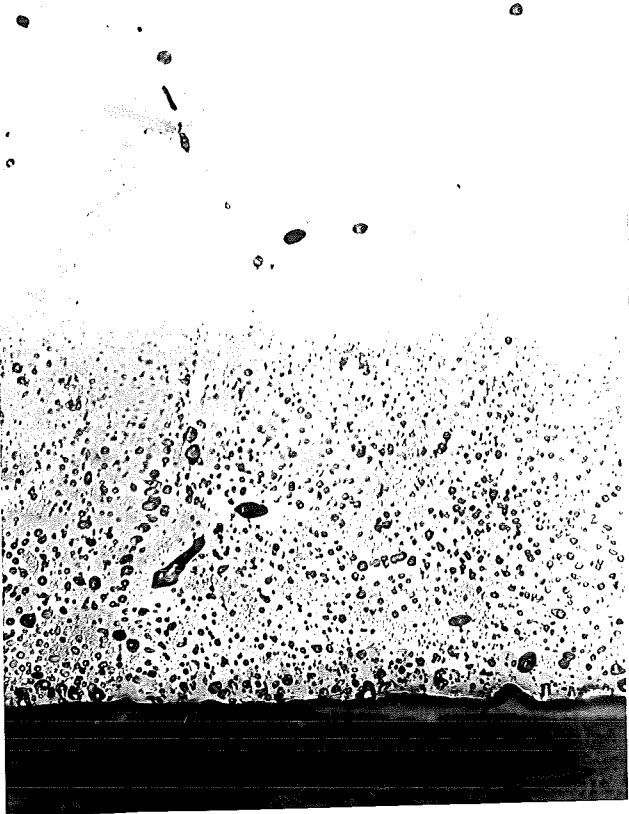
Figuur 4. Concentratie van zuurstof en B als functie van x als er meerdere inwendige oxyden en een uitwendige oxydehuid met dikte X gevormd wordt.

legering	g/o Li	a/o Li
1	0,17	1,52
2	0,35	3,10
3	0,37	3,26
4	0,52	4,53
5	0,82	6,98

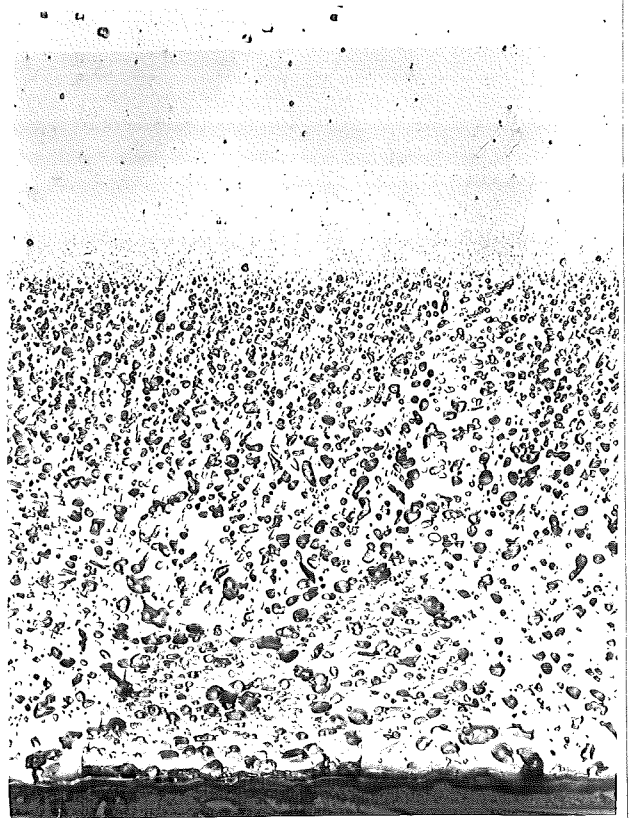
Figuur 5. Chemische analyse van de vijf onderzochte Cu- Li legeringen.



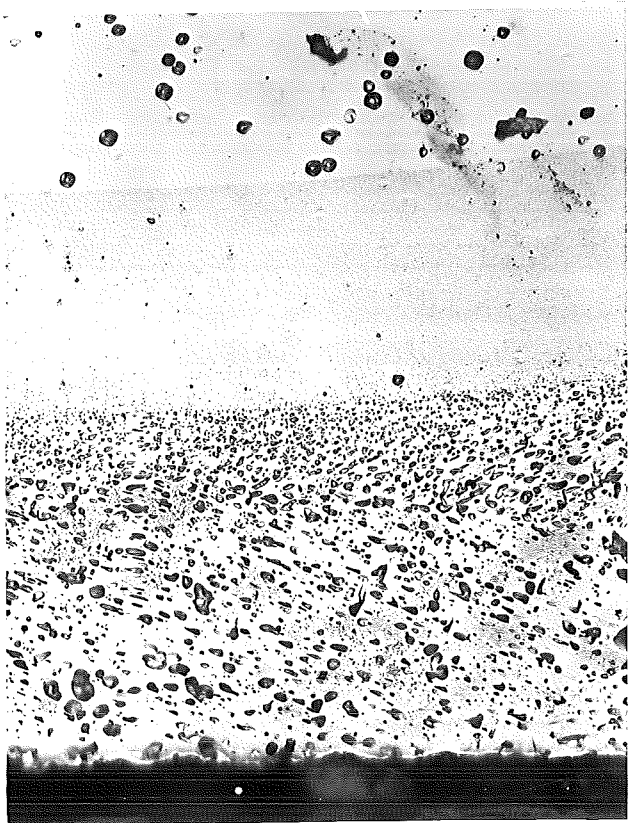
Figuur 6. Li rijke kant van het systeem Cu-Li.



Figuur 7. Inwendig geoxydeerde zones gevormd bij 900°C, 25 uur.
3,10 a/o Li. 200 X



Figuur 8. Inwendig geoxydeerde zones gevormd bij 900°C, 25 uur.
3,26 a/o Li. 200X

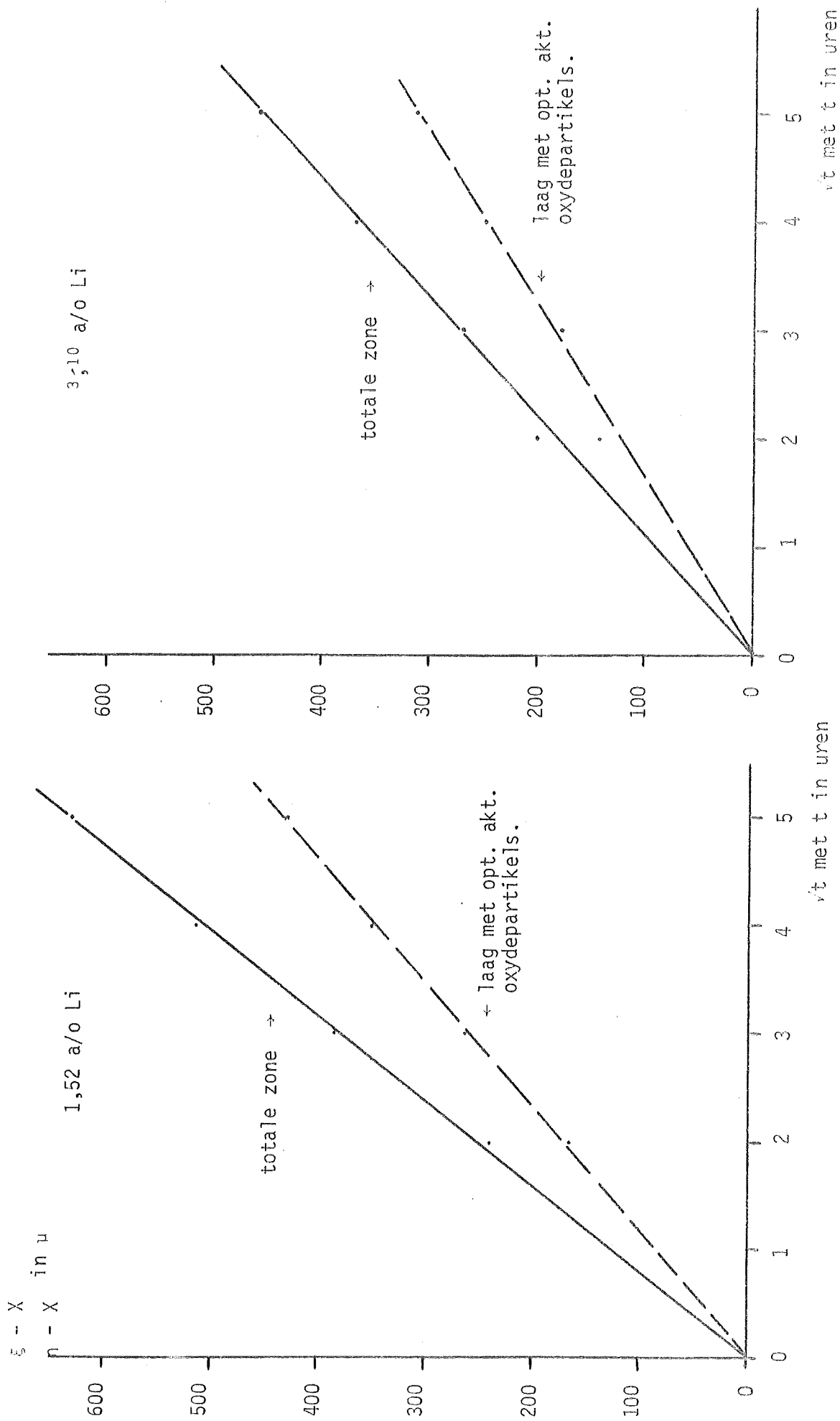


Figuur 9. Inwendig geoxydeerde zones gevormd bij 900°C, 25 uur.
4,53 a/o Li. 200 X

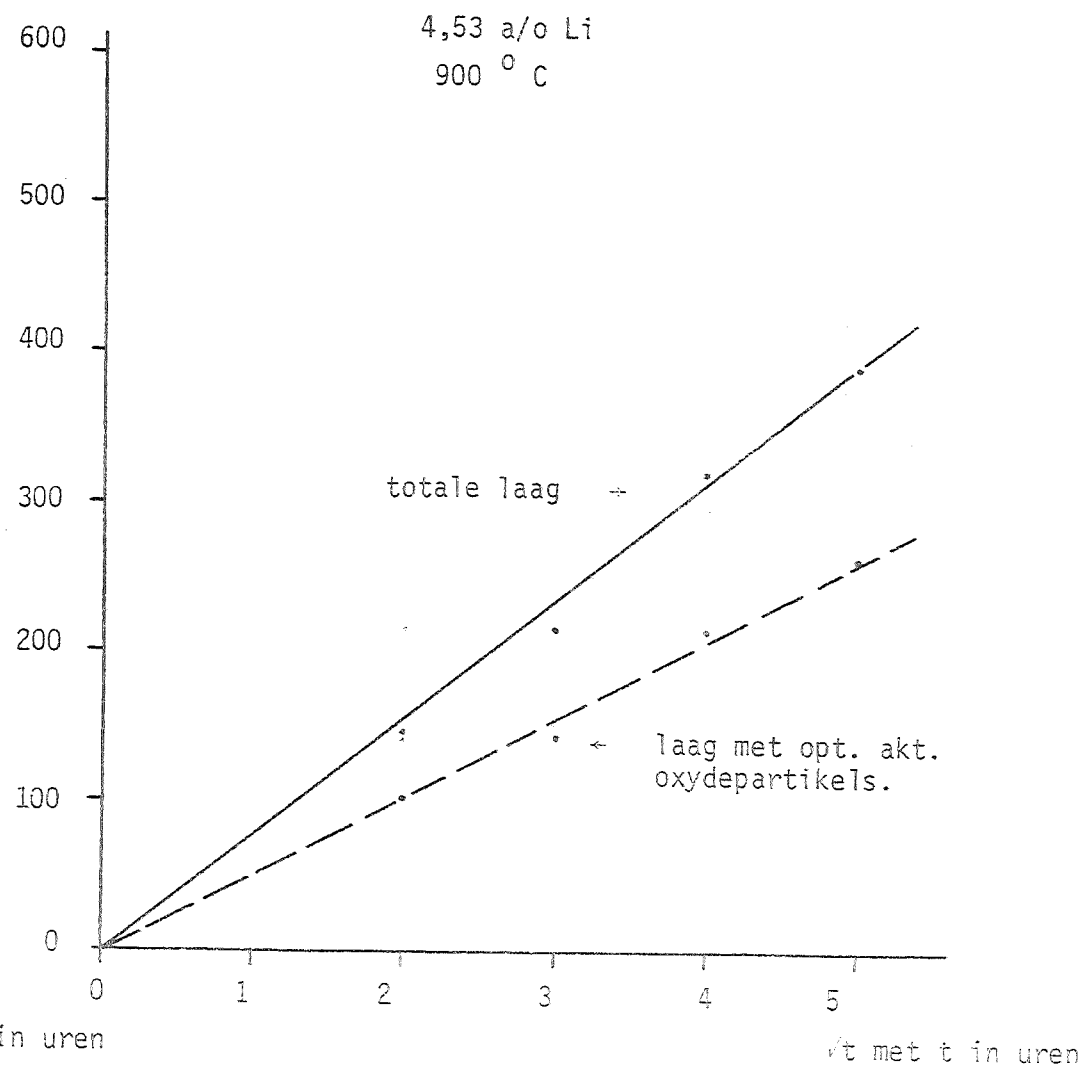
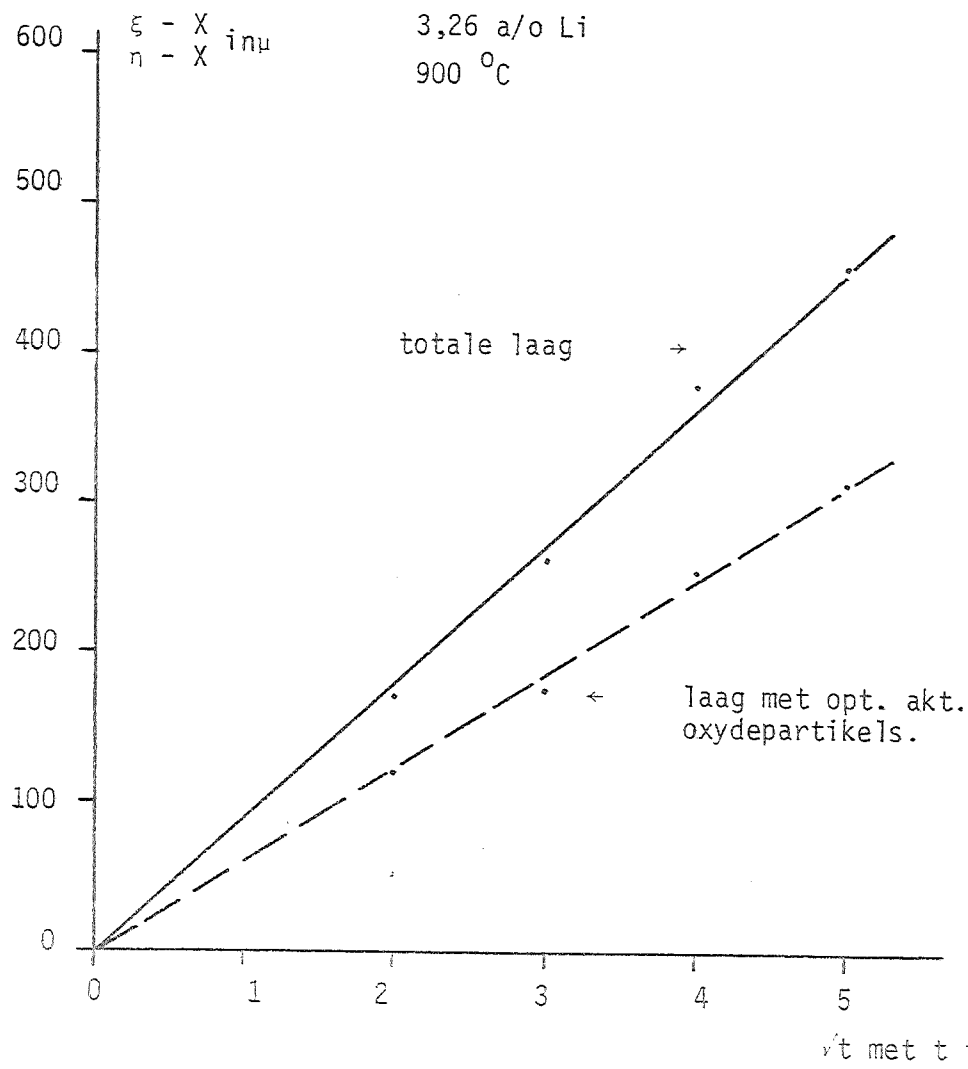
leg. tijd	1	2	3	4	5	
4 uur	240	200	171	146	129	$\xi - X$
	164	143	119	103	92	$\eta - X$
	69	72	70	70	71	%
9 uur	385	268	262	214	200	$\xi - X$
	265	177	176	142	138	$\eta - X$
	59	66	67	66	69	%
16 uur	515	370	380	320	285	$\xi - X$
	349	250	254	213	192	$\eta - X$
	68	68	67	66	68	%
25 uur	630	460	460	390		$\xi - X$
	430	314	314	263		$\eta - X$
	68	68	68	68		%

Figuur 10. Diepte van de inwendig geoxydeerde zones in μ na inwendige oxydatie op 900°C gedurende 4, 9, 16 en 25 uur

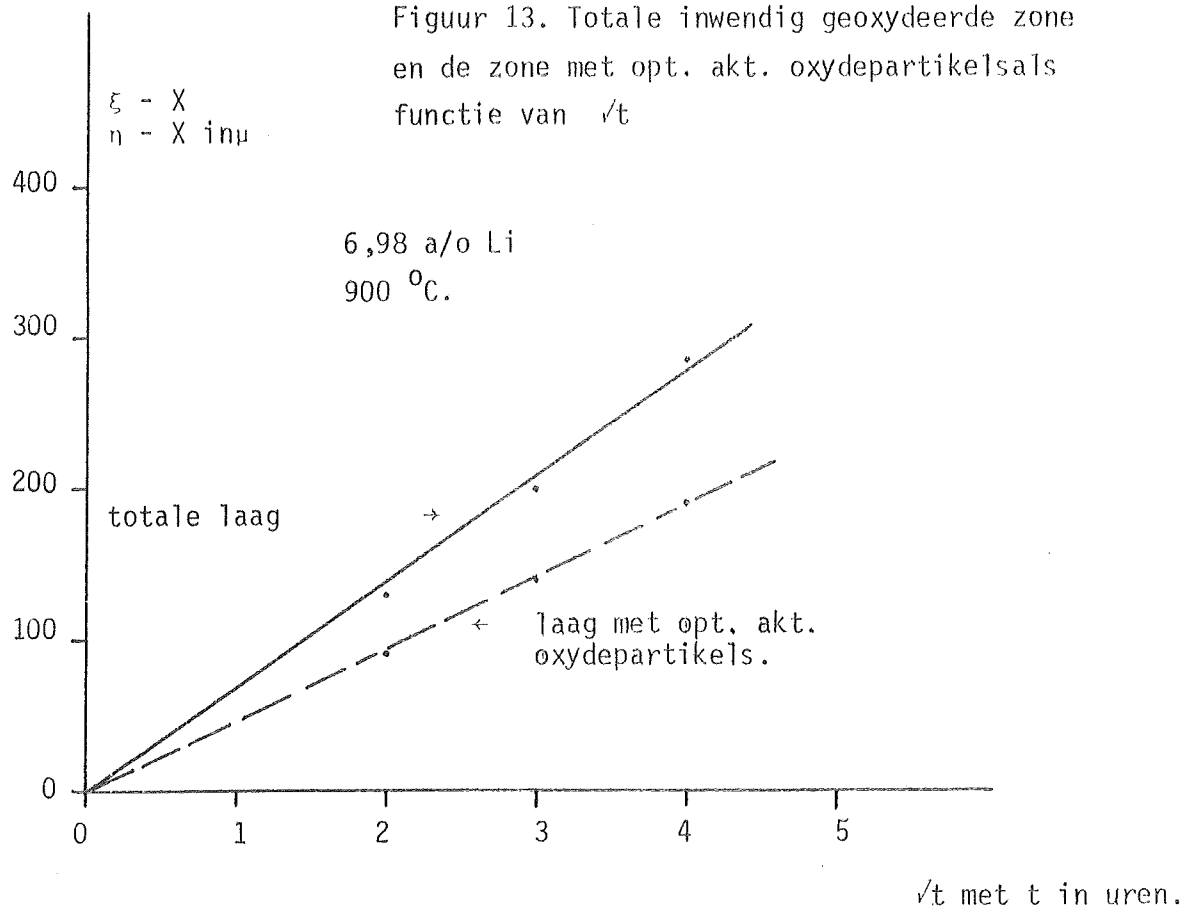
Figuur 11. $\xi - X, n - X$ als functie van \sqrt{t} voor 900 °C.

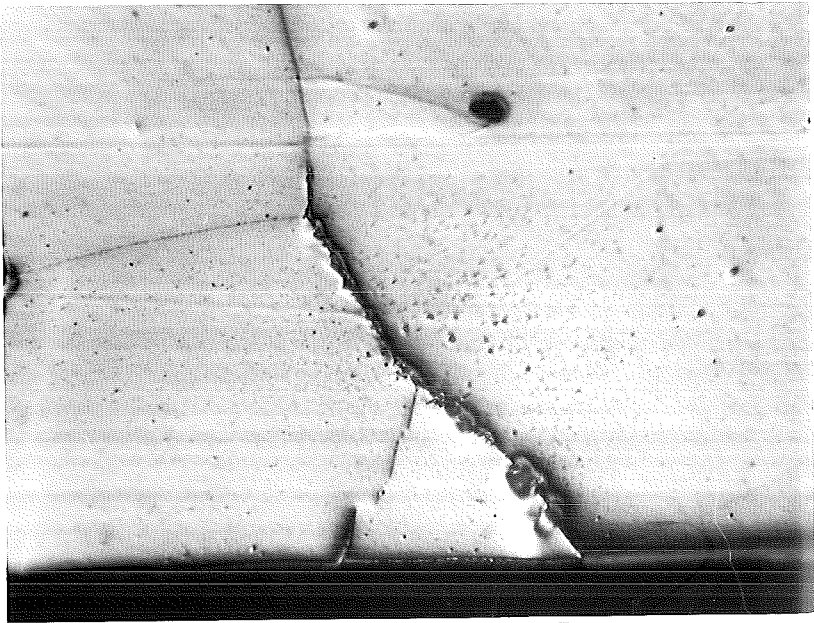


Figuur 12. Totale inwendig geoxydeerde zone en de zone met opt akt. oxydedeeltjes als functie van de \sqrt{t} .

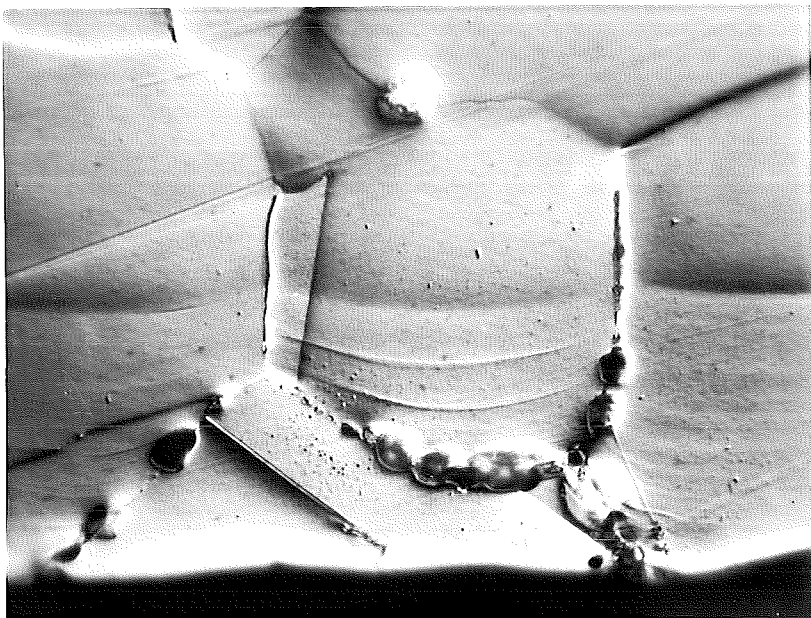


Figuur 13. Totale inwendig geoxydeerde zone
en de zone met opt. akt. oxydepartikelsals
functie van \sqrt{t}

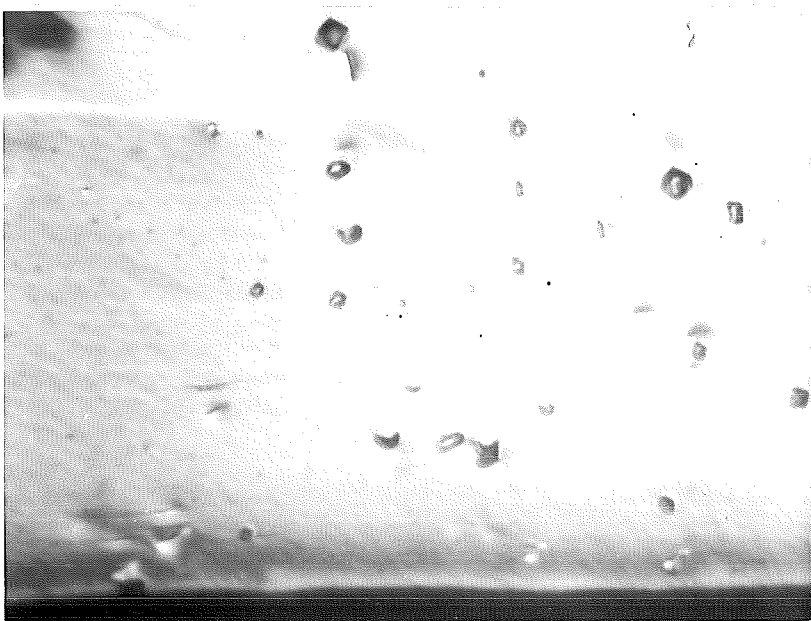




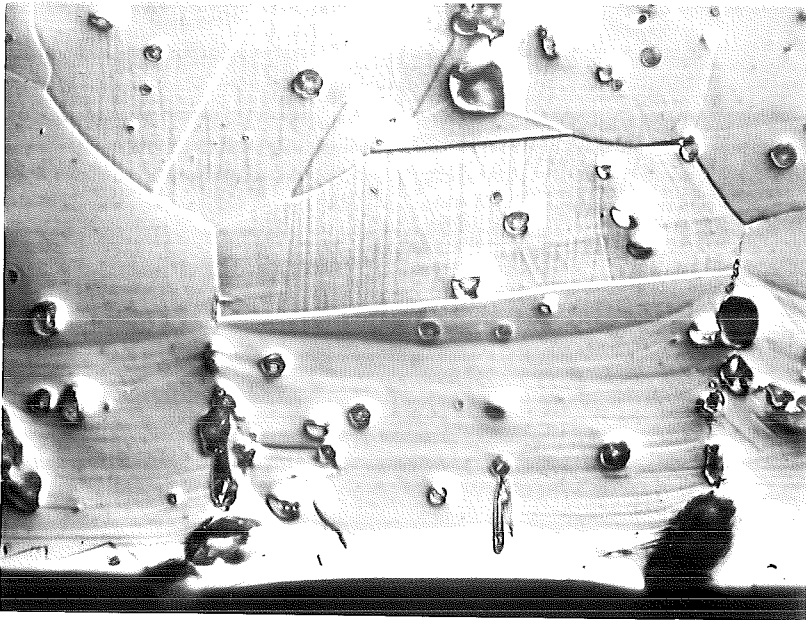
Figuur 14. 1,52 a/o Li.
Inwendig geoxydeerde zone
700 °C, 64 uur.
V = 630 X



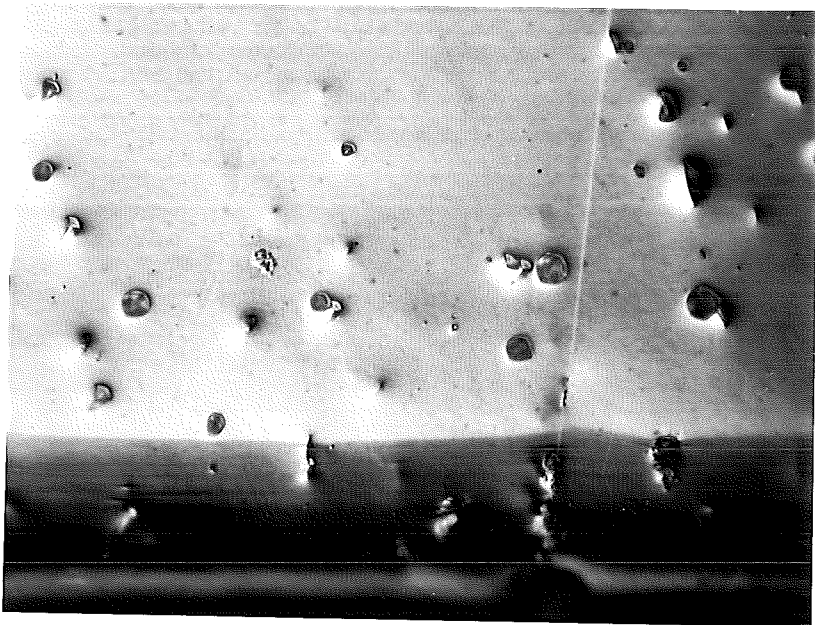
Figuur 15. 3,10 a/o Li.
Inwendig geoxydeerde zone
700 °C, 64 uur.
V = 630 X



Figuur 16. 3,26 a/o Li.
Inwendig geoxydeerde zone
700 °C, 64 uur.
V = 1000 X.



Figuur 17. 4,53 a/o Li.
Inwendig geoxydeerde zone
700 °C, 64 uur.
V = 630 X.

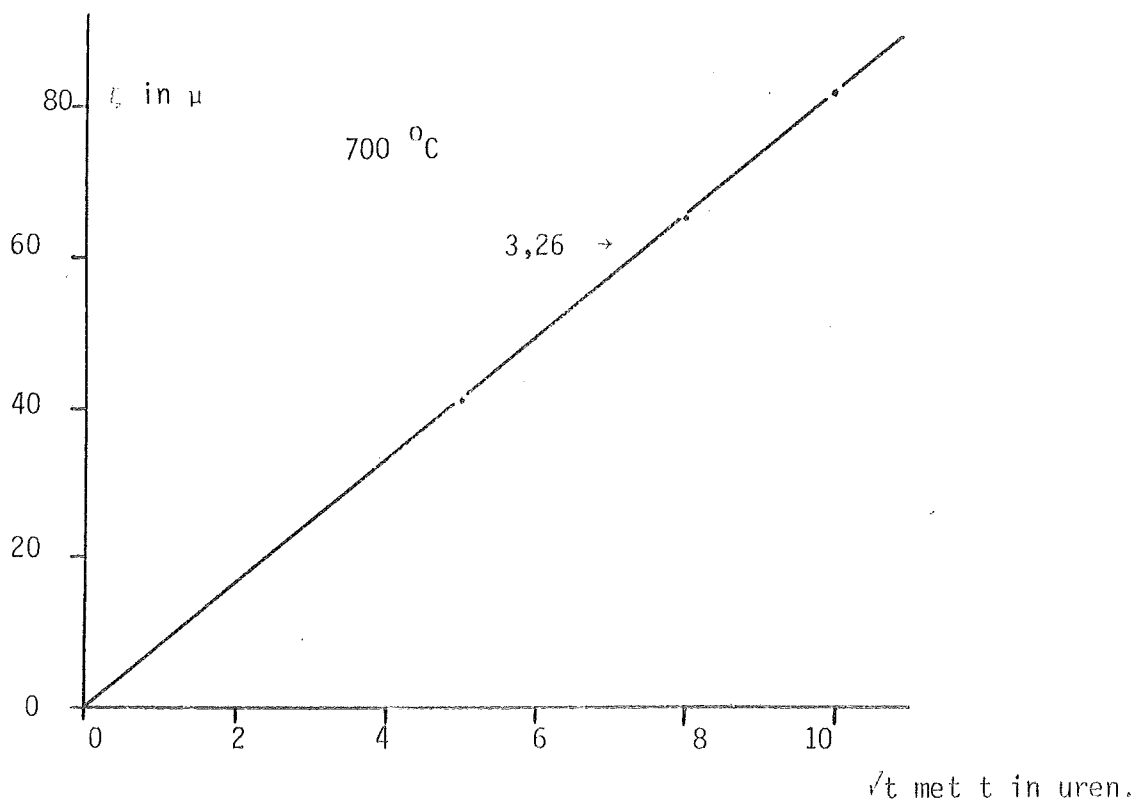
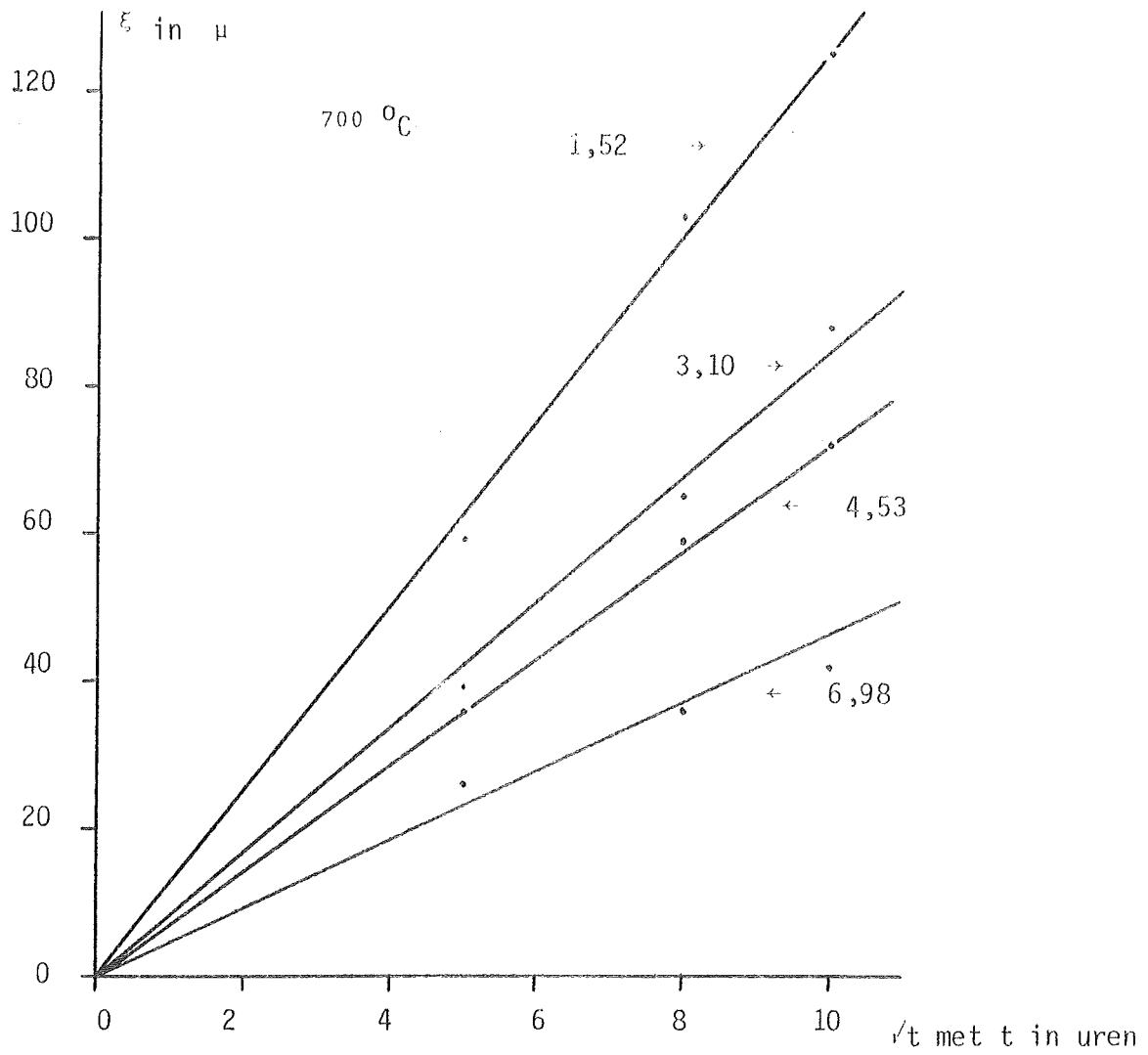


Figuur 18. 6,98 a/o Li.
Inwendig geoxydeerde zone.
700 °C, 64 uur.
V = 630 X.

leg. / tijd	1,52	3,10	3,26	4,53	6,98
25 uur	59	39	40,5	36	26
64 uur	103	65	65	59	36
100 uur	125	88	82	72	42

Figuur 19. Diepte van de inwendig geoxydeerde zones ξ -X in μ bij inwendige oxydatie op 700°C na 25 64 en 100 uur.

Figuur 20. Inwendig geoxydeerde zones als functie van \sqrt{t}



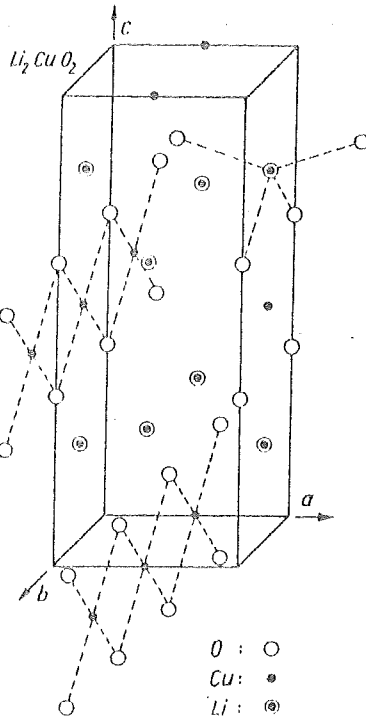
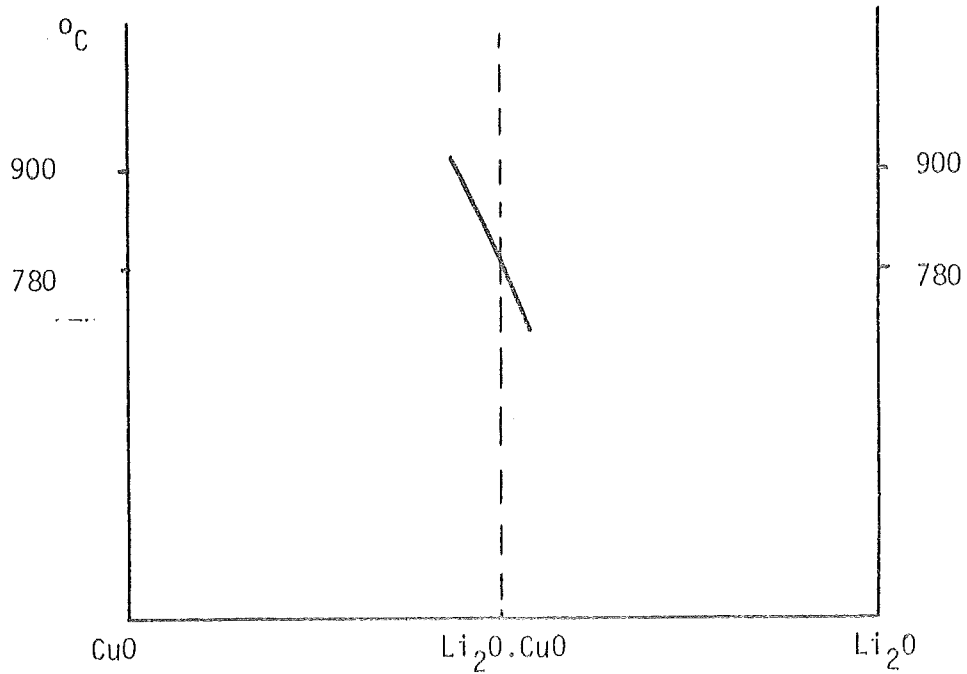


Abb. 1. Li_2CuO_2 Elementarzelle

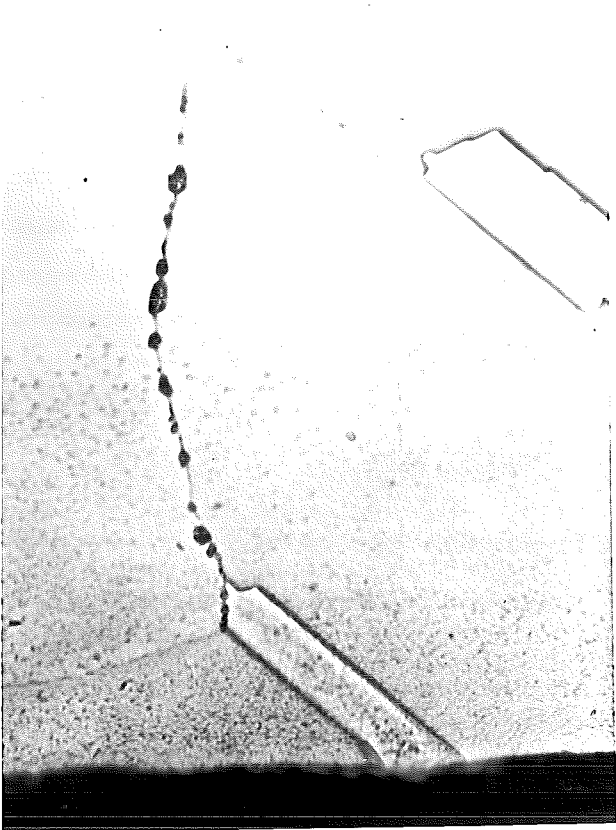
Figuur 21. Kristalstructuur van $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$.



Figuur 22. Pseudobinaire doorsnede van het ternaire diagram Cu-Li-O.

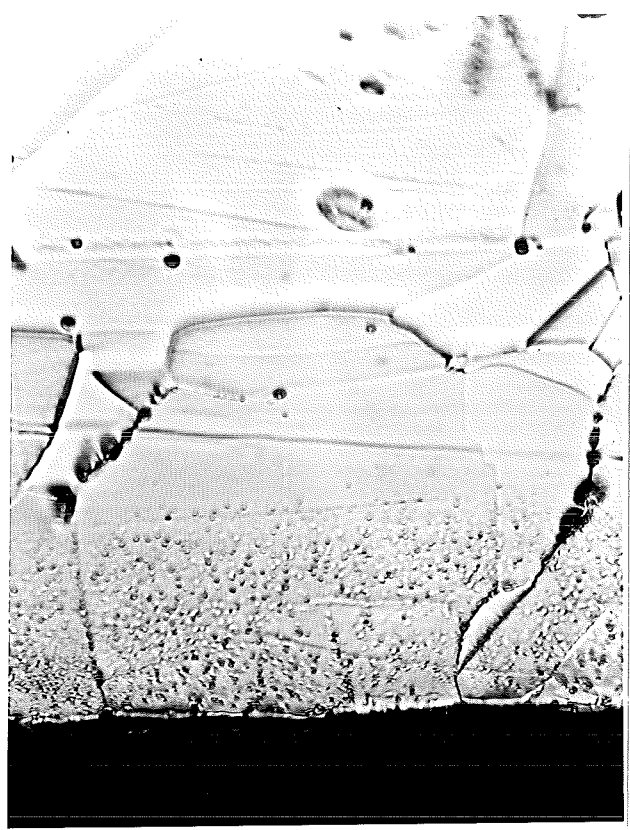
behandeling	leg.		
	1,52	3,26	
25 uur 700 °C 4 min 900 °C	59	40,5	ξ - X
	25	23,5	η - X
	60	60	%
64 uur 700 °C 4 min 900 °C	103	65	ξ - X
	73	36	η - X
	70	55	%
100 uur 700 °C 4 min 900 °C	125	82	ξ - X
	62,5	41	η - X
	50	50	%

Figuur 23. Resultaat herverhittingsproeven voor de legeringen 1 en 3 in μ .



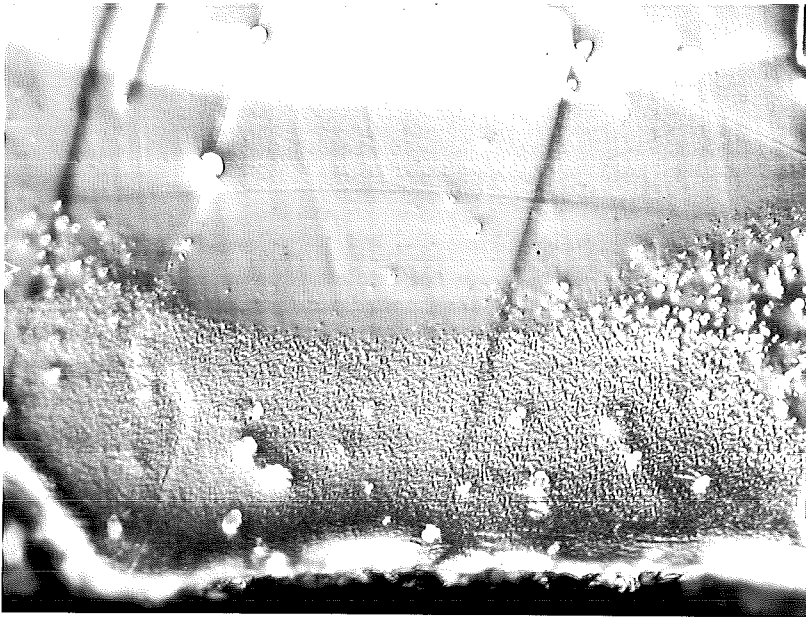
Figuur 24. 1,52 a/o Li.
700 °C, 100 uur.

$V = 800 \times$

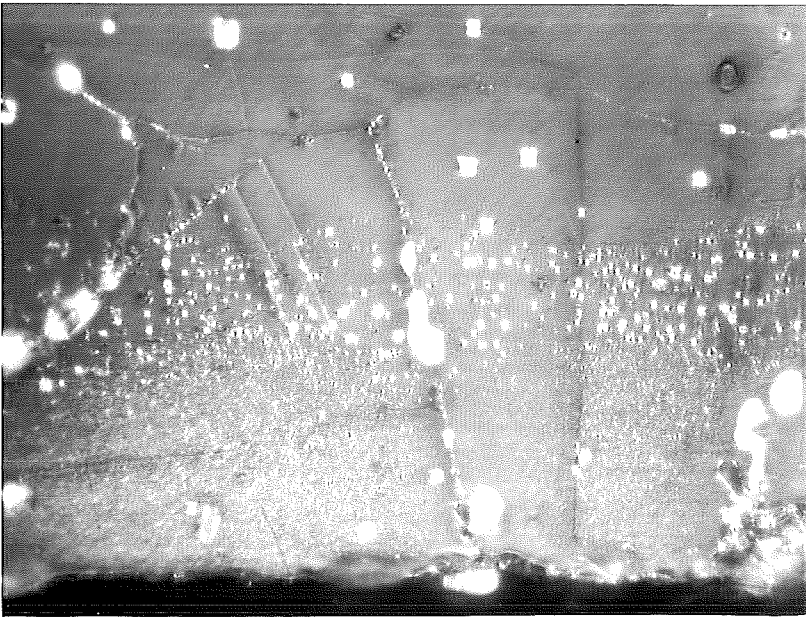


Figuur 25. 1,52 a/o Li.
700 °C, 25 uur.

Bij herverhitting zijn in een gedeelte van de inw. geox. zone opt. akt. deeltjes zichtbaar



Figuren 26 en 27.
3,26 a/o Li, 700 °C; 100 uur.
Optisch aktieve oxydepartikels
in een gedeelte van de
inwendig geoxydeerde zone
zichtbaar.
V = 630 X.

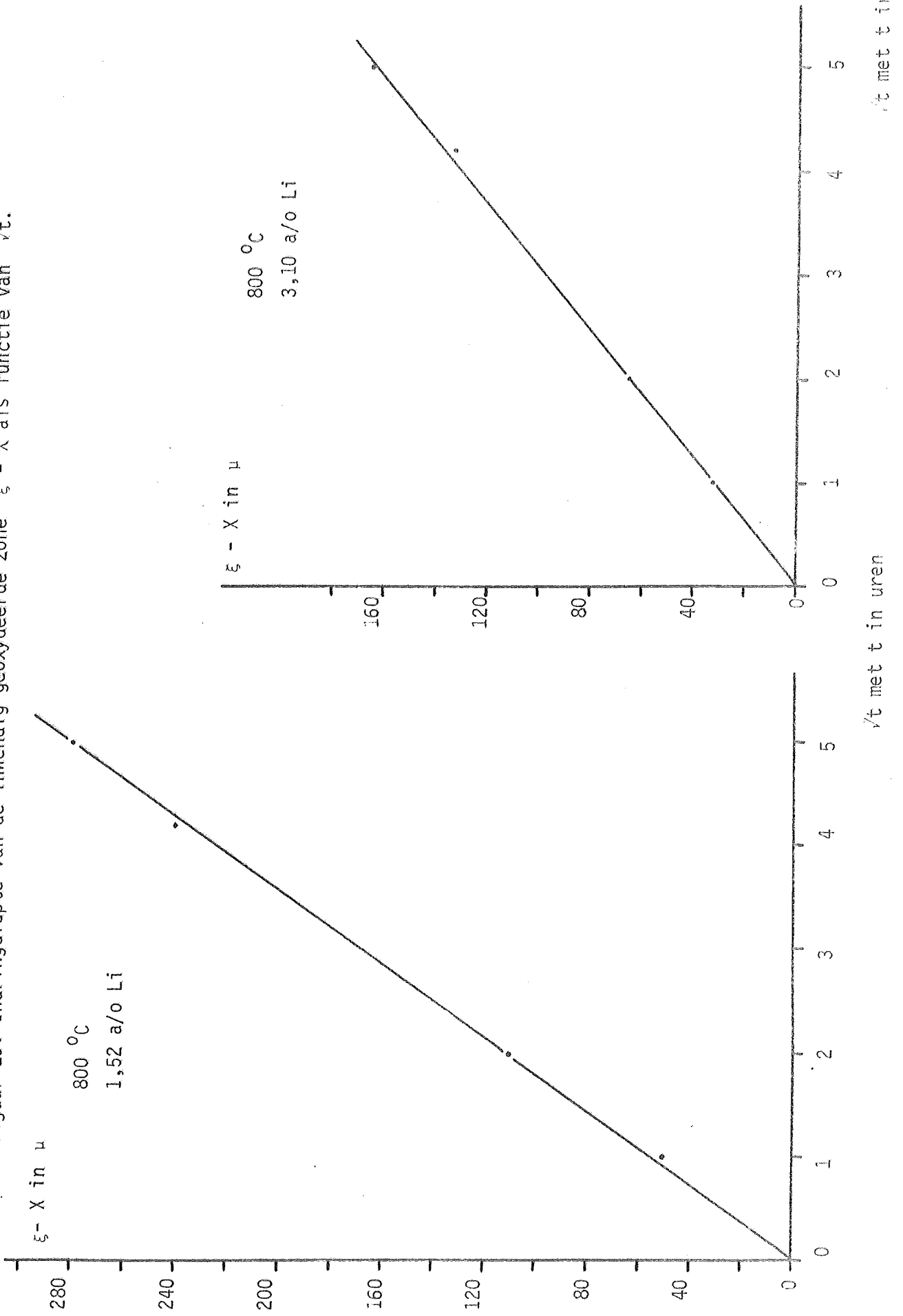


Gekruiste nicols.

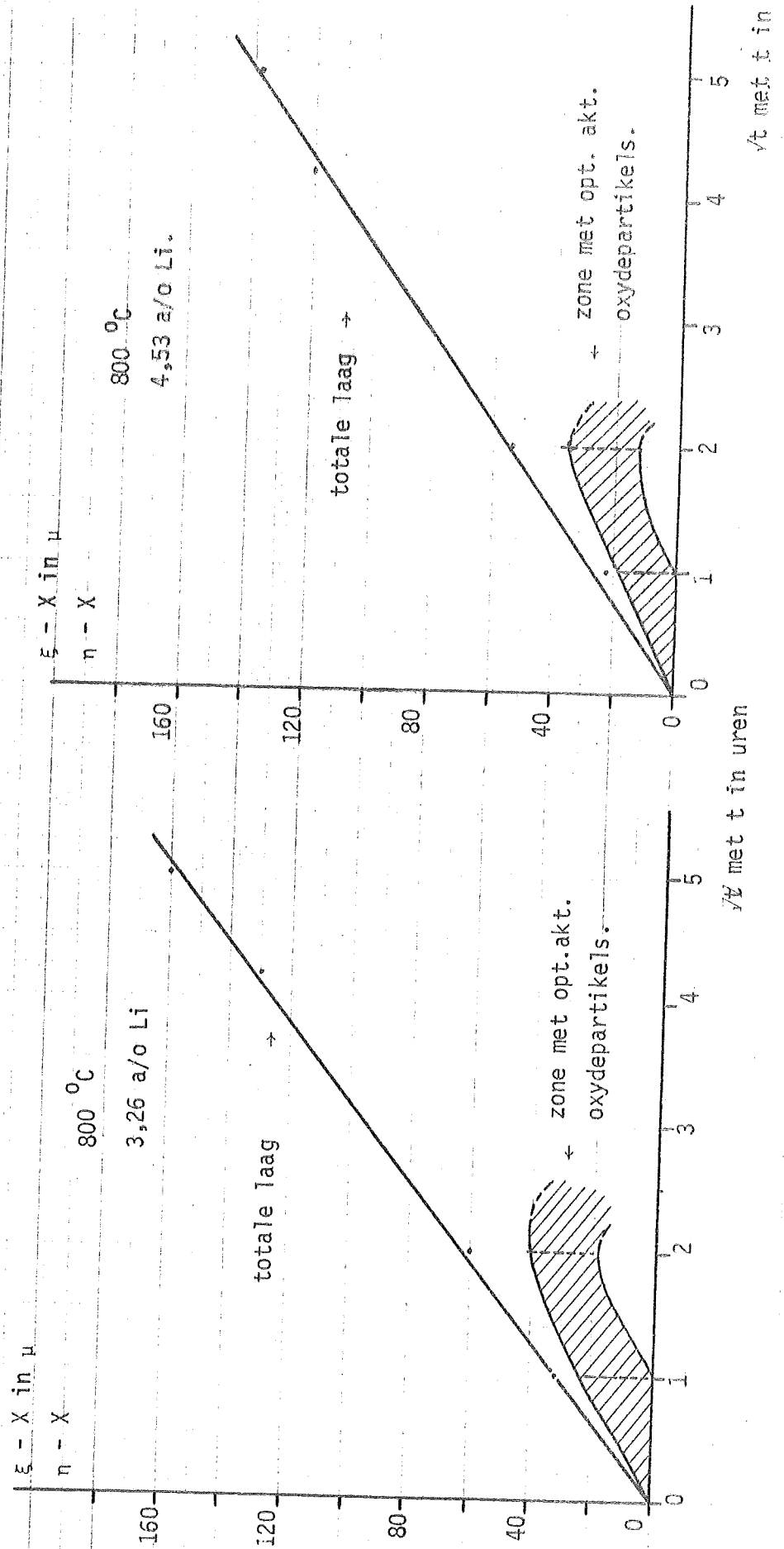
leg. tijd	1,52	3,10	3,26	4,53	6,98	
1 uur	50	32	32	23	20	$\xi - X$
	0	0	22 - 0	17 - 0	...	$\eta - X$
	0	0	69 - 0	74 - 0		%
4 uur	110	65	60	54	48	$\xi - X$
	0	0	42 - 22	29 - 14	...	$\eta - X$
	0	0	70 - 37	54 - 26		%
17,5 uur	240	133	130	120	100	$\xi - X$
25 uur	280	165	160	138	130	$\xi - X$

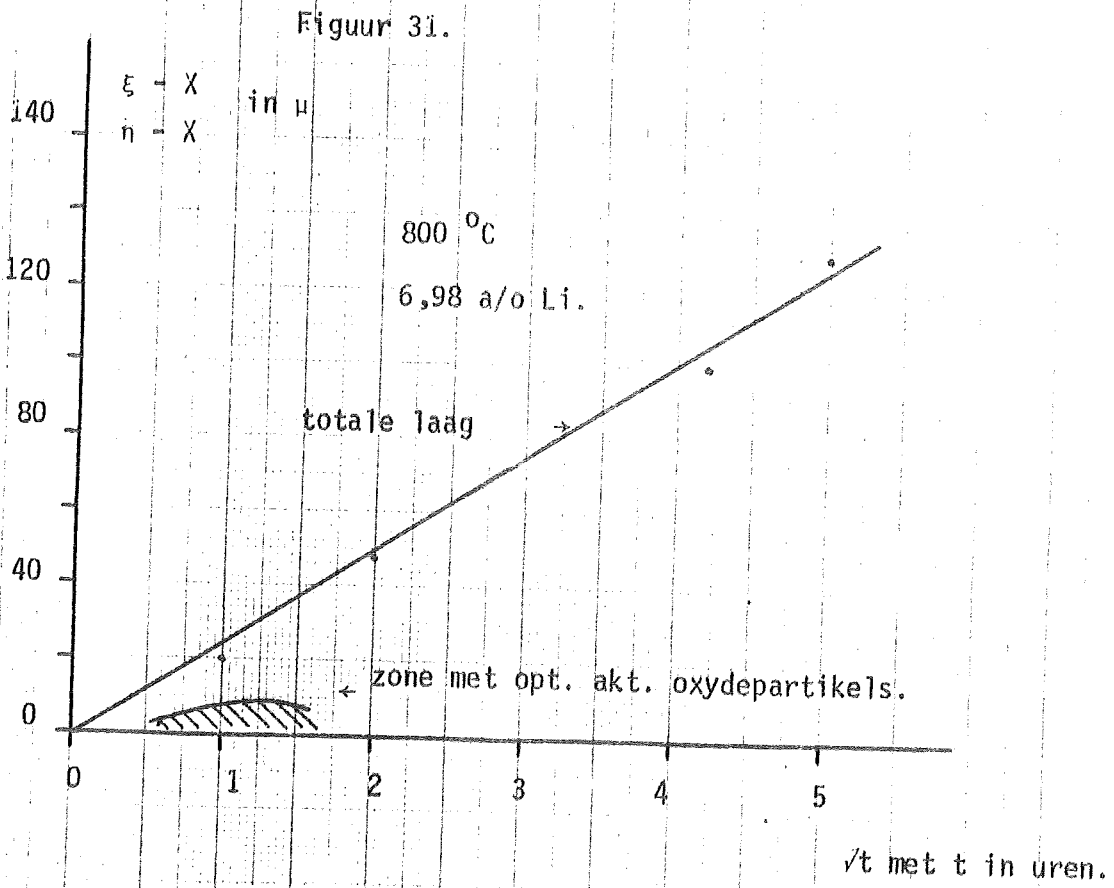
Figuur 28. Indringdiepten van beide inwendig geoxydeerde zones bij inwendige oxydatie op 800 °C na 1, 4, 17,5 en 25 uur.

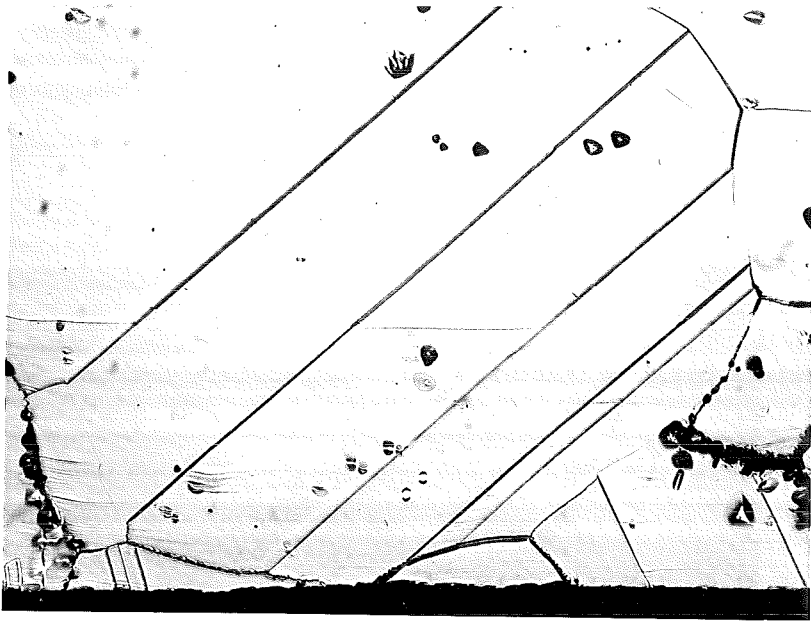
Figuur 29. Indringdiepte van de inwendig geoxydeerde zone $\xi - X$ als functie van \sqrt{t} .



Figuur 30. Indringdiepten van de inwendig geoxydeerde zones
 $\xi - X$ en $\eta - X$ in μ als functie van \sqrt{t} .







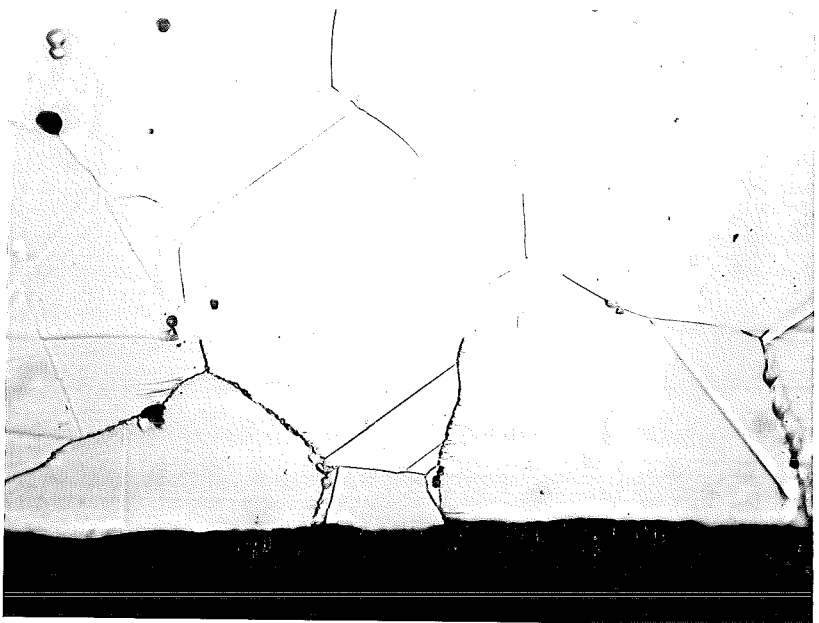
Figuur 32. 3,10 a/o Li.

800 °C, 4 uur.

Inwendig geoxydeerde zone.
Geen afzonderlijk te onderscheiden oxydepartikels

waarneembaar. Zone is niet optisch actief.

V = 400 X.



Figuur 33. 3,10 a/o Li.

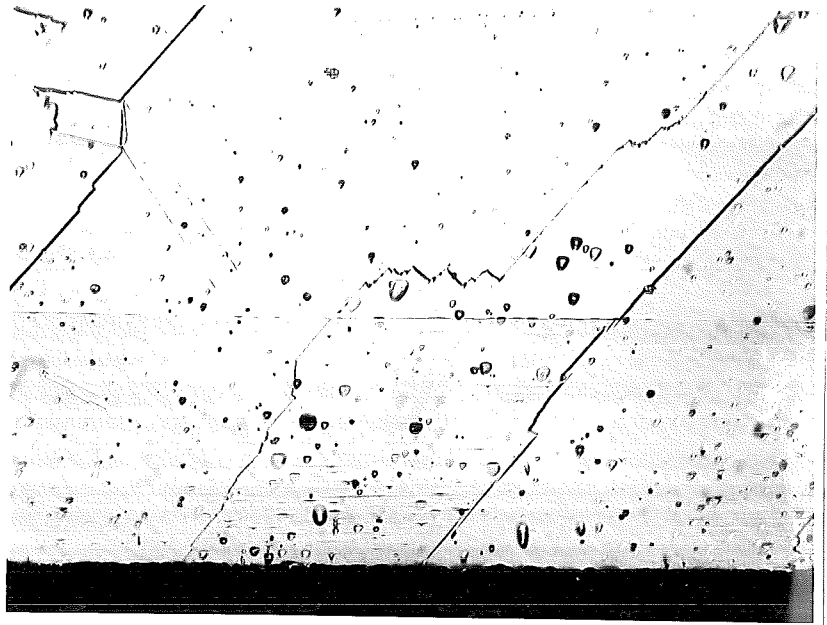
800 °C, 17,5 uur.

Wel afzonderlijk te onderscheiden oxydepartikels waarneembaar die niet opt. akt. zijn.

V = 250 X



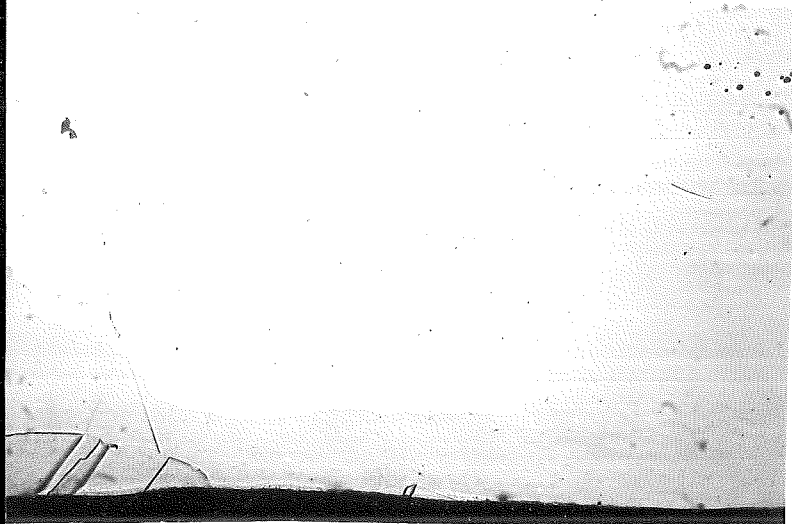
Figuur 34. 3,26 a/o Li. 800 °C.
Twee inw. geox. zones zichtbaar (gekr. nicols)
Tijd 4 uur. V = 300 X.



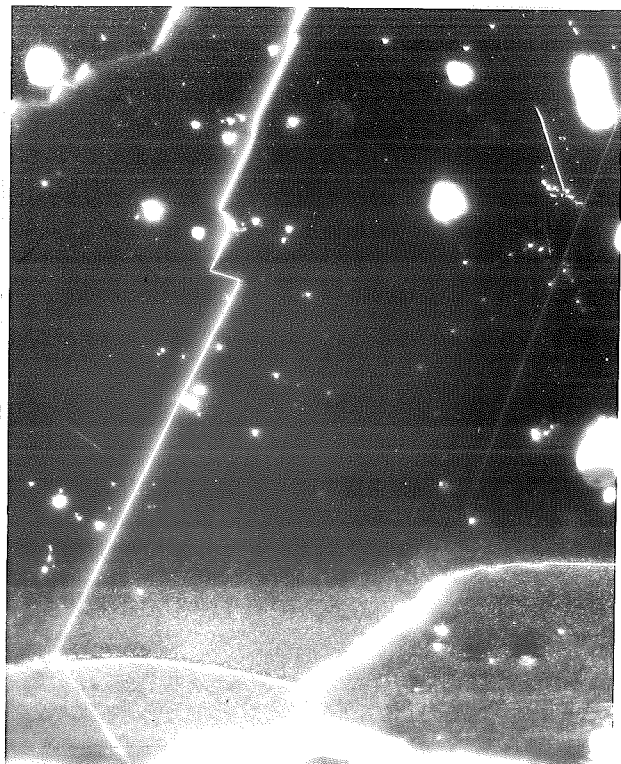
Figuur 35. 3,26 a/o Li 800 °C.
Na 17,5 uur wordt slechts een zichtbare inw. geox.
zone gevormd. Wel zijn niet opt. akt. oxydeparti-
kels afzonderlijk zichtbaar. V = 240 X.



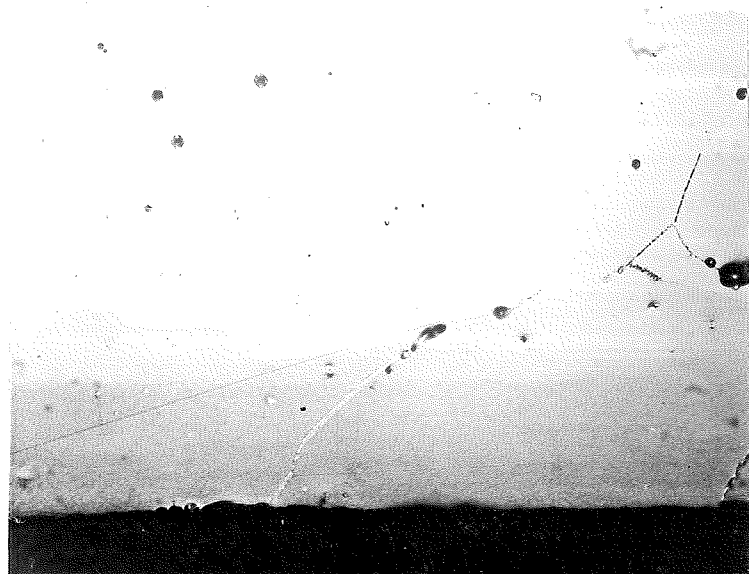
Figuur 36. 4,53 a/o Li. 800 °C.
Na 17,5 uur één inw. geox. zone met
zichtbare, niet opt. akt. oxyde-
partikels. V = 240 X



Figuur 37. 1,52 a/o Li 830 °C.
 Er vormt zich één inw. geox. zone.
 Niet opt.akt. oxydepartikels zijn
 zichtbaar. V = 120 X.

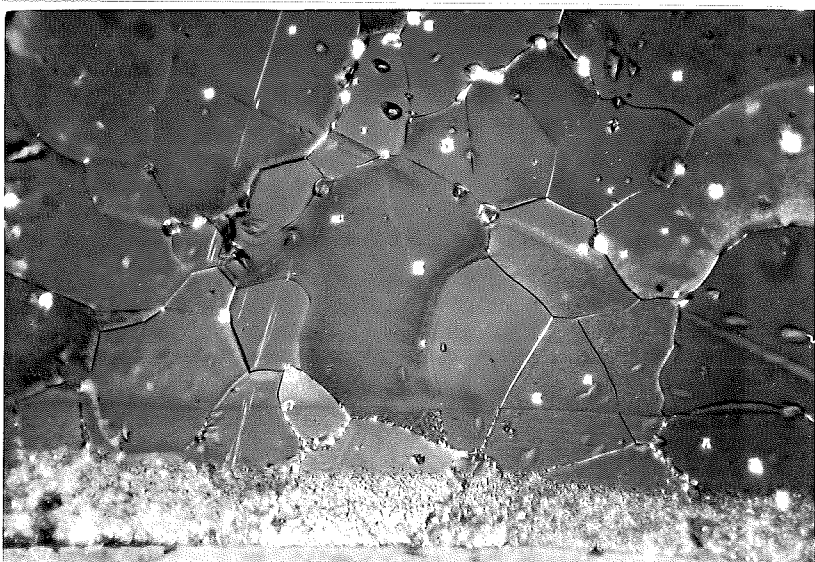


Figuur 38. 3,10 a/o Li. 830 °C.
 Door het donkerveld zijn in een gedeelte van
 de inw geox. zone oxydepartikels afzonderlijk
 te onderscheiden. 17,5 uur. V = 400 X.



a.

Figuren 39 en 40. 840 °C.
 3,10 a/o Li. 17,5 uur.
 Nu worden wel twee inw. geox. zones
 gevormd.



b.

a) helderveld, V = 250 X
 b) gekruiste nicols V = 100 X.