

Forschungsergebnisse auf dem Gebiete des Aluminiums in Polen

Von J. Czochralski

Zusammenfassung.

Die Ausführungen betreffen in der Hauptsache das Aluminium und nach Massgabe der vorliegenden Ergebnisse auch das Magnesium und andere Leichtmetalle.

A. Kristallisieren und Schmelzen.

Es wurde Al vom Reinheitsgrad 99,5 und 99,9 % untersucht. Bei letzterem konnten Unterkühlungseffekte von 25° beobachtet werden. Die Versuche wurden nach der Methode von A. Lange durchgeführt, die bei der indirekten Methode einen Unterkühlungseffekt von 12° erzielte.

Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit für Al vom Reinheitsgrad 99,9 % beträgt zirka 44 mm/Min. Höhere Kristallisationsgeschwindigkeiten bis zu 160 mm/Min. wurden ebenfalls erzielt. Die erhaltenen Kristallnadeln bestanden jedoch aus mehreren Kristallnadeln.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Al wird durch den Reinheitsgrad des Metalls in hohem Masse beeinflusst. Al vom Reinheitsgrad 99,992 % zeigte eine Kristallisationsgeschwindigkeit bis 160 mm/Min., ohne Polykristalle zu ergeben.

Gewisse Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, dass ein Zusammenhang zwischen der Kristallisationsgeschwindigkeit und der atomaren Kristallisationswärme zu bestehen scheint. Werden die Werte der Kristallisationsgeschwindigkeit und der atomaren Kristallisationswärme in ein Schaubild abgetragen, so erhält man eine Schaulinie, die asymptotisch zu einer der Hauptachsen verläuft. Demgemäss scheint also eine allgemeine Abhängigkeit zwischen den obigen physikalischen Faktoren zu bestehen.

Nach der Ziehmethode von J. Czochralski wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit des Na bestimmt. Die erhaltene Kristallisationsgeschwindigkeit von 360 mm/Min. ist insofern bemerkenswert, als sie für Metalleinkristalle den bisher erzielten Höchstwert überhaupt darstellt.

Technisches Magnesium wurde auf sein Verhalten bei der Rekristallisation untersucht. Das Rekristallisationsdiagramm weist gegenüber dem bisher erhaltenen keine grundsätzlichen Unterschiede auf. Bei reinem Metall wurde nach dem Walzen ausgesprochene Anisotropie beobachtet.

Gegenstand der Untersuchungen bildeten Al-Bronzen mit 2 und 5 % Al. Verwendet wurden reines Al und Elektrolytkupfer. Die erhaltenen Diagramme weichen nicht ab vom üblichen Rekristallisationsschema der reinen Metalle. Im Vergleich zum Rekristallisationsdiagramm des Kupfers liegen die erhaltenen Korngrössen höher, besonders bei der Legierung mit dem höheren Al-Gehalt.

B. Wärmeeffekte, die bei dem Vergütungs-Aushärtungs-Prozess von Aluminiumlegierungen auftreten.

Bei der Vergütung und Alterung einiger Legierungen sind in höheren Temperaturbereichen Wärmeeffekte öfters beobachtet worden. Da die Messungen in niederen Temperaturbereichen die Benutzung sehr empfindlicher Einrichtungen erfordern, wurde dieser

Teil der Untersuchungen besonders sorgfältig vorbereitet. Das hochempfindliche Mikrokalorimeter, Bauart W. Swietoslawski, hat sich bei der Versuchsdurchführung vorzüglich bewährt. Mit der Einrichtung wurden kalorimetrische Messungen der Wärmeeffekte, die bei der Vergütung des Duralumins auftreten, durchgeführt. Die untersuchte Duraluminprobe hatte in der 22,5. bis 260. Std. nach der Härtung 273,3 Cal., d. h. 0,4712 cal/g ausgeschieden.

Im Zusammenhang mit obigen Versuchen wird noch auf eine Versuchsreihe hingewiesen, die das Ziel verfolgte, den Zeitabstand zwischen der durchgeführten Abschreckung und dem Beginn der Messung möglichst zu verringern. Bei entsprechender Ausbildung des Messverfahrens konnte die erste Messung bereits nach Ablauf von 65 Minuten nach dem Abschrecken erhalten werden.

In einer anschliessenden Arbeit wurde der Einfluss der Höhe der Abschreck- und Aushärtungstemperatur auf die erhaltenen Werte untersucht.

C. Veredelung von Aluminium-Silizium-Legierungen durch Erdalkalimetalle.

Es wurde die Frage untersucht, inwieweit die Erdalkalimetalle geeignet sind, das Na bei der Veredelung der eutektischen Al-Si-Legierung zu ersetzen. Keines von den verwendeten Metallen Ca, Sr und Ba übertraf den Veredelungseffekt des Na. Das günstigste Ergebnis wurde mit Sr erzielt: $\bar{F}_r = 19,2 \text{ kg/mm}$, $A_{10} = 7\%$.

Die Versuche wurden anschliessend noch auf die Metalle der Kaliumgruppe ausgedehnt. Als Zusatzmetalle wurden neben Kalium Rubidium, Zäsium und Lithium verwendet. Bei der Kaliumveredelung wurden etwa die gleichen Ziffern wie bei der Strontiumveredelung erhalten. Bei Verwendung von Li, Rb und Cs war der Veredelungseffekt erheblich schwächer.

Résumé.

L'étude a trait principalement à l'aluminium mais donne également un certain nombre de résultats sur le magnésium et d'autres métaux légers.

A. Cristallisation et fusion.

On a étudié l'aluminium pur 99,5 et 99,9 %. Pour le métal 99,9 on a observé un retard à la cristallisation de 25°. Les essais ont été effectués selon la méthode de A. Lange, qui permet par un moyen indirect d'obtenir un retard au refroidissement de 12°.

La vitesse de cristallisation maximum pour l'aluminium pur 99,9 % est d'environ 44 mm/min. On a obtenu dans certains cas des vitesses plus élevées et allant jusqu'à 160 mm/min. Toutefois, les cristaux en aiguilles obtenus étaient composés d'un amas d'aiguilles.

La vitesse de cristallisation de l'aluminium est influencée dans une grande mesure par la pureté du métal. Le métal titrant 99,992 % montre une vitesse de cristallisation qui atteint 160 mm/min sans formation de polycristaux.

Certaines observations semblent favoriser l'hypothèse qu'il y a un rapport entre la vitesse de cristallisation et la chaleur de cristallisation atomique. Si on

représente ces deux valeurs graphiquement on obtient une courbe asymptote à l'un des axes. De même il y aurait une relation générale entre les deux facteurs physiques indiqués ci-dessus.

En utilisant la méthode d'étirage de *J. Czochralski*, on a déterminé la vitesse de cristallisation du sodium. Cette vitesse est de 360 mm/min. et ce chiffre est tout à fait remarquable car c'est la valeur la plus élevée que l'on ait obtenu jusqu'ici pour un cristal de métal.

On a étudié le magnésium pur pendant sa recristallisation. Le diagramme ne s'écarte pas beaucoup de ceux qui ont été établis jusqu'ici. Dans le cas du métal pur on a observé une anisotropie marquée après laminage.

L'étude a porté également sur les bronzes d'aluminium à 2 et 5 % d'aluminium. On a utilisé pour la fabrication de ces alliages de l'aluminium pur et du cuivre électrolytique. Le diagramme obtenu ne s'écarte que très peu du diagramme de recristallisation courant des métaux purs. Si on le compare au diagramme de recristallisation du cuivre, on observe simplement que la grosseur du grain obtenu est plus élevée surtout dans les alliages qui contiennent la plus haute teneur en aluminium.

B. Effet thermique au cours du traitement du durcissement des alliages d'aluminium.

Au cours du traitement thermique et du vieillissement quelques alliages d'aluminium on observe souvent des effets thermique dans des zones de température élevée. Etant donné que les mesures à température assez faible exigent l'emploi d'appareils très sensibles ces essais ont été particulièrement soignés. Le microcalorimètre ultra-sensible de *W. Swietoslawski* a été extrêmement utile pour ces essais. Au moyen de cet appareil on a effectué des mesures calorimétriques de l'effet thermique au cours du vieillissement du duralumin. L'éprouvette de duralumin soumise à l'essai a dégagé entre la 22,5 et la 260^e heure, après durcissement 273,3 cal. ce qui correspond à 0,4712 cal/g.

En dehors des recherches décrites ci-dessus, on a effectué également toute une série d'essais dont le but était de diminuer autant que possible la durée qui doit s'écouler entre la trempe et le commencement des mesures. Au moyen d'une méthode correcte, on a pu effectuer la première mesure 65 minutes après trempe.

Dans un travail très complet on a étudié l'influence de la température de durcissement et de trempe sur les caractéristiques obtenues.

C. Affinage des alliages aluminium-silicium au moyen de métaux alcalinoterreux.

On a recherché dans quelle mesure les métaux alcalinoterreux pourraient remplacer le sodium dans l'affinage des alliages eutectiques aluminium-silicium. Aucun des métaux examinés (Ca, Sr et Ba) n'est supérieur au point de vue de l'effet affinant. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le strontium: $R_s = 19,2$ kg/mm², $A_{10} = 7$ %.

Les essais ont été étendus aux métaux du groupe du potassium. Comme métaux d'affinage on a essayé en dehors du potassium le rubidium, le césium et le lithium. Avec le potassium on a obtenu à peu près les mêmes valeurs qu'avec l'affinage au strontium. L'emploi de Li, Rb et Cs donne un effet affinant nettement plus faible.

A. Kristallisieren und Schmelzen.

1. Unterkühlung.

Untersucht wurde Aluminium vom Reinheitsgrad 99,5 % und 99,9 %.¹⁾ Beim letzten konnten Unterkühlungseffekte von 25° beobachtet werden. Die Versuche wurden nach der Methode von *A. Lange*²⁾ durchgeführt.

Die Versuchseinrichtung bestand aus zwei elektrischen Widerstandsöfen von zylindrischer Form, die in einer gemeinsamen senkrechten Achse aufgestellt waren. Im oberen Ofen wurde geschmolzen, der untere diente als Thermostat. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 1^\circ$. Die Temperaturmessung erfolgte unmittelbar mit Hilfe eines Thermoelementes, das in das Metall eintauchte, und nicht indirekt, wie bei der Anordnung von *A. Lange*. Für den Metallbehälter wurde Pyrexglas verwendet, ebenso für das Schutzrohr.

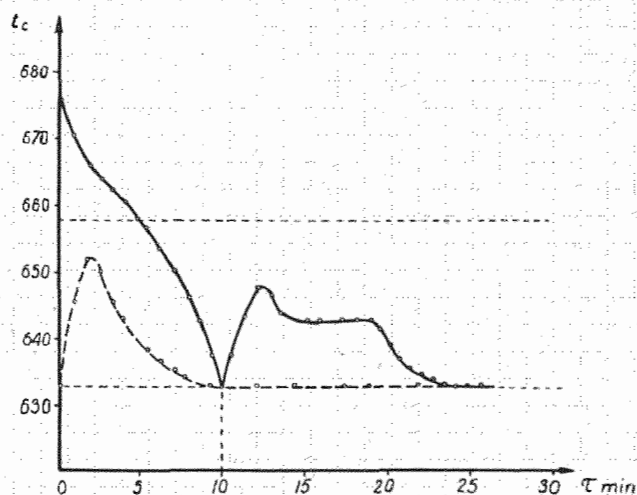


Abb. 1. Al. Verlauf der Unterkühlung (Temperatur in der Schmelze ausgezogene Kurve; Temperatur im Schutzrohr gestrichelt).

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in dem Diagramm Abb. 1 wiedergegeben. Die ausgezogene Kurve gibt die Temperatur der Schmelze, die gestrichelte die Temperatur der das Schmelzrohr umgebenden Atmosphäre. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, steigt die Temperatur der das Schmelzrohr umgebenden Luft bis zu einem gewissen Maximum, um alsdann abzufallen und während einer gewissen Zeitspanne konstant zu bleiben. Die Temperatur der Schmelze dagegen sinkt in stetiger Weise bis zum tiefsten Punkt der Unterkühlung. Punkt A, bei dem die Schmelze spontan kristallisiert; die Schmelztemperatur des Aluminiums wird hierbei jedoch nicht erreicht.

Übereinstimmend mit den Versuchsergebnissen *A. Lange* zeichnet sich das Al durch erhebliche Unterkühlungsfähigkeit aus. Während *A. Lange* bei der indirekten Methode ein Unterkühlungseffekt von zirka 12° erzielte, beobachtete *Z. Becker* eine effektive Unterkühlung bis zu 25°.

¹⁾ *Z. Becker*, *Wiad. Inst. Met.* 1, 7 (1934).

²⁾ *A. Lange*, Unterkühlungsfähigkeit und spontanes Kristallisationsvermögen metallischer Schmelzen, untersucht am Zinn und Cadmium. Dissert. Greifswald (1927). *Z. Metallk.* 23, 165 (1931).

2. Kristallisationsgeschwindigkeit.

a) Al. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Al wurde von Z. Becker³⁾ nach der von Czochralski⁴⁾ angegebenen Ziehmethode gemessen. Das geschmolzene Metall befand sich in einem Chamottetiegel von 40 mm Durchmesser und 80 mm Höhe. Das Rohr wurde in einem senkrechten elektrischen Widerstandsofen von 50 mm Rohrdurchmesser und 300 mm Länge erhitzt. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 1^\circ$. Das Thermoelement Ni/Ni-Cr war in einem dünnen Glasrohr im Innern des Metalls angebracht.

Um Einkristalle zu erhalten, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. die Temperatur im Innern des Metalles muss möglichst nahe bei 668° liegen;
2. als «Mitnehmernadel» ist zweckmässig ein homogener Aluminiumeinkristall zu verwenden;
3. die günstigste «Ziehgeschwindigkeit» beträgt 22–40 mm/min.

Die Orientierung der erhaltenen Kristalle wechselt mit der Ziehgeschwindigkeit. Bei 40 mm/min ist die Nadelachse fast identisch mit einer der Hauptachsen. Bei kleineren Ziehgeschwindigkeiten sind die erhaltenen Kristallnadeln zu den Hauptachsen leicht geneigt orientiert. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt für Al vom Reinheitsgrad 99,9 % zirka 44 mm/min. Bei gleichbleibender Ziehgeschwindigkeit verringert sich der Nadelquerschnitt mit ansteigender Temperatur und umgekehrt. Nach mehrmaligem Umschmelzen des Metalls ist die Kristallisationsgeschwindigkeit kleiner. Wie aus obigem hervorgeht, scheint die Kristallisationsgeschwindigkeit in hohem Masse von dem Reinheitsgrad des Al abzuhängen.

In einer späteren Versuchsreihe⁵⁾ wurde diese Frage näher untersucht. Das verwendete Al stammte von der Firma L'Aluminium Français und wurde nach der Methode von Hulin erhalten. Der Reinheitsgrad war 99,992 %. Im Gegensatz zu dem vorbenutzten Al war es möglich, mit dem reinen Al auch bei hohen Geschwindigkeiten Einkristalle zu erhalten. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit bei 658° betrug 160 mm/min, bei 659° 154 mm/min und bei 660° 140 mm/min. Das Metall wurde im Graphittiegel geschmolzen. Die Tiegelwand war mit einer Bohrung versehen, die zur Temperaturmessung diente. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten werden zylindrische, bei niedrigen dendritische Kristalle erhalten (vgl. Abb. 2).

b) Na. Wenn wir die Leichtmetalle⁶⁾ in den Bereich unserer Betrachtungen gezogen haben, so

³⁾ Z. Becker, Wiad. Inst. Met. 1, 7 (1934).

⁴⁾ J. Czochralski, Z. physik. Chem. 92, 219 (1918). Moderne Metallkunde 8, 76, Berlin (1924).

⁵⁾ J. Czochralski und J. Mikolajczyk, Wiad. Inst. Met. 3, 106 (1936).

⁶⁾ J. Czochralski und W. Garlicka, Wiad. Inst. Met. 3, 39 (1936).

geschah dies besonders aus zwei Gründen. Einerseits scheinen die bisherigen Beobachtungen dafür zu sprechen, dass die Leichtmetalle durch die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit ausgezeichnet sind, andererseits, dass ein Zusammenhang zwischen

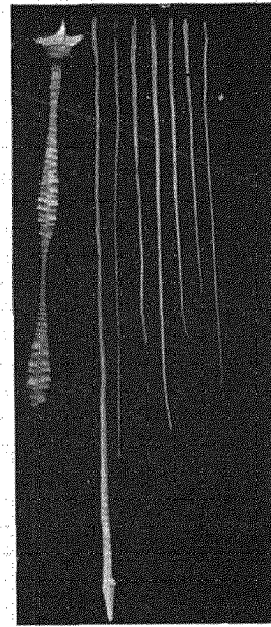


Abb. 2. Aluminiumeinkristalle, links ausgezogen bei 660° ; der untere, zylindrische Teil wurde bei Ziehgeschwindigkeit = 70 mm/min erhalten, der obere, dendritische Teil bei 20 mm/min. Der nächstfolgende Kristall bei 35 mm/min, der letzte rechts bei 145 mm/min.

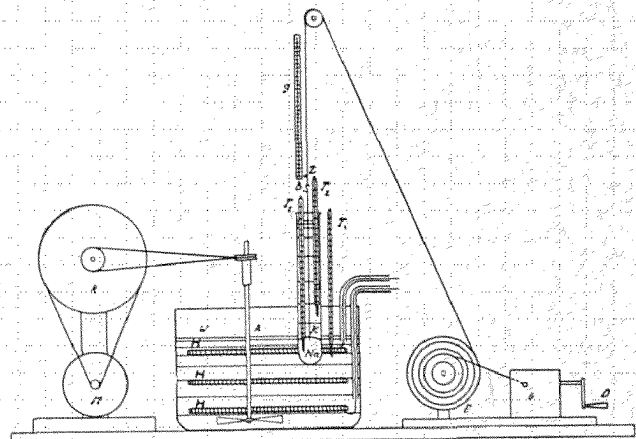


Abb. 3. Vorrichtung zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Na. Paraffinbad W mit Ziehvorrichtung B; Heizwiderstand H mit Zuleitungen; Glasrohr mit geschmolzenem Na; Xylol-Schutzschicht K; Mischvorrichtung A mit Motor M und Antriebsscheibe R; Ziehmechanismus G mit Stufenscheibe E und Handkurbel D; Thermometer T_1 (Temperatur der Schmelze), T_2 (Temperatur des Xylols), T_3 (Temperatur des Paraffinbades); Zeiger Z und Skala S zur Messung der Ziehgeschwindigkeit.

der Kristallisationsgeschwindigkeit und der atomaren Kristallisationswärme zu bestehen scheint. Je kleiner die atomare Kristallisationswärme ist, desto grösser die Kristallisationsgeschwindigkeit und umgekehrt. Diese Vermutung konnte, wie weiter gezeigt wird, in erster Annäherung bestätigt werden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Natriums wurde nach der oben angegebenen Zieh-

methode bestimmt, und zwar in einem Bade von Xylol (Abb. 3). Das Natrium, das in einem zylindrischen Gefäß unter Xylol geschmolzen wurde, befand sich in einem Paraffinbad, das durch eine Widerstandsspirale geheizt wurde. Zum Temperatureausgleich war ein Rührwerk vorgesehen. Die Ziehvorrichtung für die Nadelkristalle bestand in einem Grammophonwerk, das mittels verschiedener Uebersetzungsscheiben und einem mechanischen Dämpfer reguliert wurde. Als höchster Wert der Kristallisationsgeschwindigkeit wurden 360 mm/min erhalten.

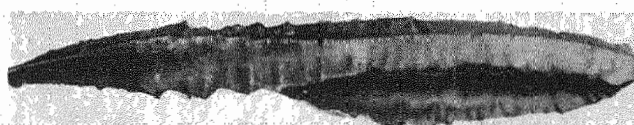


Abb. 4. Dendritischer Na-Einkristall.

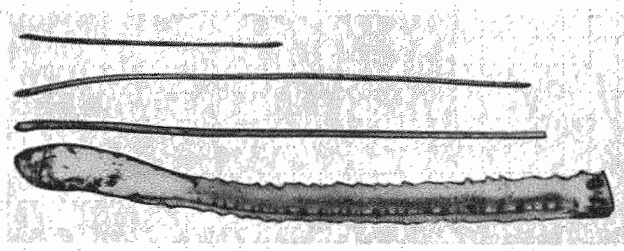


Abb. 5. Dendritischer (unten) und zylindrische (oben) Na-Einkristalle.

Bei Ziehgeschwindigkeiten unter 80 mm/min (Temperatur der Schmelze 98°, Temperatur des Xylols 82–88°) wurden Kristalldendriten erhalten; das Aussehen eines solchen Dendriten ist in der Textabbildung (Abb. 4) wiedergegeben. Offenbar steht die Kristallisationsform mit der Oberflächenspannung und der Temperatur im Zusammenhang. Zylindrische Kristalle (Abb. 5) wurden dagegen erhalten bei einer Temperatur von 54° des Xylolbades.

Die Schaulinie (Abb. 6) gibt die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (S_k) von der Badtemperatur (t) wieder.

Die erhaltene Kristallisationsgeschwindigkeit von 360 mm/min ist insofern bemerkenswert, als sie für Metall-Einkristalle den Höchstwert überhaupt darstellt. Es wurden zwar von G. Tammann und H. J. Rocha⁷⁾ noch höhere Werte erhalten; die Messungen wurden aber nicht an Ein-, sondern an Polykristallen durchgeführt.

3. Beziehung der KG zur atomaren Kristallisationswärme.

Nach dem soeben gemachten Hinweis soll die KG mit der atomaren Kristallisationswärme in Beziehung stehen.

In der Schaulinie (Abb. 7) sind die Werte für die KG mm/min in der atomaren Kristallisationswärme in cal/g-At graphisch abgetragen worden,

⁷⁾ G. Tammann und H. J. Rocha, Z. anorg. allgem. Chem. 216, 17 (1934).

und zwar unter Mitberücksichtigung der Elemente, deren Kristallisationsgeschwindigkeit bekannt ist. Die Werte für S und P sind aus der Publikation von D. Gernez⁸⁾ entnommen (U-Rohrmethode). Die Schaulinie verläuft asymptotisch zu einer der Koordinatenachsen. Anschliessend sind in der Tab. 1 noch einige Zahlenwerte zusammengestellt worden.

Tabelle I.

Metall	Wärmeleitfähigkeit cal cm. Sek. Grad	Kristallisationswärme k cal g-Atom	Kristallisationsgeschwindigkeit in mm/min.
Au	0,75	3,21	24
Al	0,46	2,55	40
Sn	0,15	1,74	100
Pb	0,083	1,34	170
Na	0,36	0,63	360

Demnach steht die Kristallisationsgeschwindigkeit in umgekehrter Proportion zu der atomaren Kristallisationswärme. Obigem gemäss scheint eine allgemeine Abhängigkeit zwischen der atomaren Kristallisationsgeschwindigkeit der Elemente zu bestehen. Die Zahlen bedürfen indes noch einer weiteren Erhärtung, und dies umso mehr, als es nicht ganz sicher ist, ob die bis jetzt bekannten Zahlen der Kristallisationsgeschwindigkeit als Maximalwerte angesehen werden

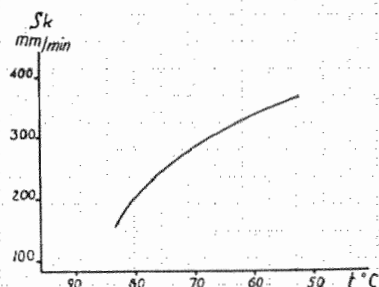


Abb. 6. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit des Natriums von der Temperatur des Xylolbades. S_k Kristallisationsgeschwindigkeit, t Temperatur des Xylolbades.

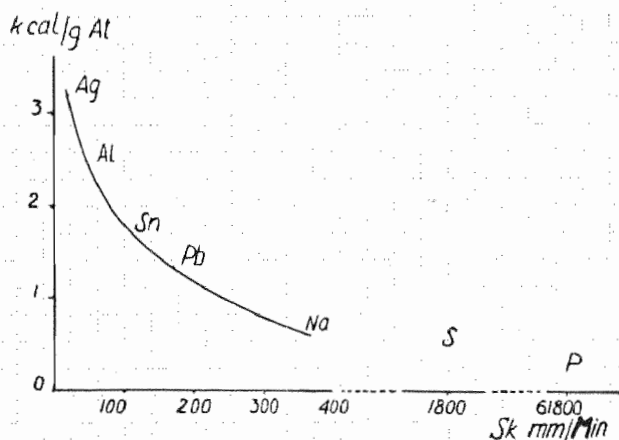


Abb. 7. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit einiger Elemente (S_k) von der atomaren Kristallisationswärme.

⁸⁾ D. Gernez, Compt. rend. 96, 1300 (1883).

können. Darüber hinaus dürfte auch der Reinheitsgrad der Metalle einen bedeutenden Einfluss auf die erhaltenen Zahlen ausüben.

4. Rekristallisation.

a) *Mg.* Das in der Arbeit von I. Feldmann⁹⁾ aufgestellte Rekristallisationsdiagramm des Magnesiums wurde wie folgt erhalten: Die Höhenabnahme der Proben beim Stauchen betrug 3, 6, 9 und 12 % der ursprünglichen Höhe. Bei grösseren Höhenabnahmen trat Bruch ein. Das Ausglühen erfolgte bei verschiedenen Temperaturen; die Glühdauer betrug 30 Minuten. Als Ausgangsmaterial wurde technisches Magnesium verwendet.

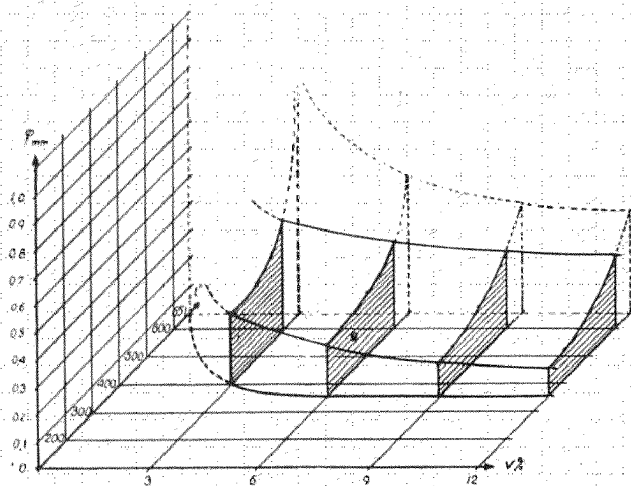


Abb. 8. Rekristallisationsdiagramm des technischen Magnesiums.

Bei 400° wurden die Proben ungeschützt geglüht, bei 500° und 600° in einem eutektischen Salzgemisch von LiCl + KCl. Das rekristallisierte Metall zeigt zahlreiche Zwillingsbildungen.

Das technische Metall wies folgende Verunreinigungen auf: Na 0,10 %, Fe 0,08 %, Mn 0,04 %. Als Ätzmittel wurde alkoholische Salpetersäure verwendet. (Methylalkohol 100 cm³, 1,40 % Salpetersäure 2,5 cm³.)

Proben aus chemisch reinem, gewalztem Metall zeigten nach dem Zusammendrücken in den verschiedenen Achsenrichtungen abweichendes Verhalten (auch nach dem Ausglühen bei 500°). Dies dürfte mit der durch Walzen hervorgerufenen Faserstruktur im Zusammenhang stehen.

Das Rekristallisationsdiagramm des Magnesiums (Abb. 8) weist gegenüber den bisher bekannten Rekristallisationsdiagrammen keine grundsätzlichen Unterschiede auf.

Tabelle II.

Material	Cu	Al	Fe
Bronze 2 %	97,83	1,86	Spuren
Bronze 5 %	94,45	5,28	Spuren

⁹⁾ I. Feldmann, Wiad. Inst. Met. 1, 21 (1934).

¹⁰⁾ J. Czochralski und N. Lewicka, Wiad. Inst. Met. 4, 61 (1937).

b) *Aluminiumbronze mit 2 % und 5 % Al.*¹⁰⁾ Die Legierungen wurden aus raffiniertem Aluminium (99,992) und Elektrolytkupfer unter Verwendung einer 50prozentigen Vorlegierung erschmolzen (chemische Zusammensetzung siehe Tab. 2). Nach dem Walzen wurde das Ausgangsmaterial einer ausgleichenden Glühung unterworfen (850°, Dauer 8 Std.). Aus den Walzstreifen wurden Würfel von 10 mm Kantenlänge geschnitten und nach dem Schleifen einer Stauchung unterzogen, wobei die Höhenabnahme 2, 5, 25, 75 und 90 % betrug. Die Proben wurden daraufhin serienweise bei 250, 300, 400, 500, 600, 700, 850 und 1000° einer halbstündigen Glühung unterzogen und an der Luft gekühlt.

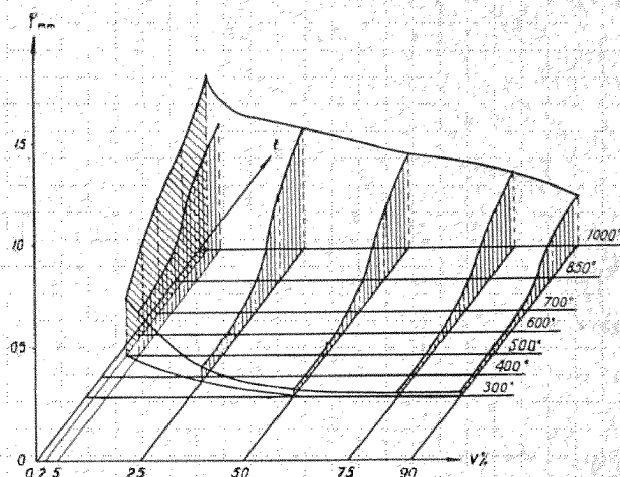


Abb. 9. Rekristallisationsdiagramm der Aluminiumbronze mit 2 % Al.

Die Gefügeuntersuchung erfolgte an Schlifflflächen parallel zur Würfeläche durch den Mittelpunkt der Proben. Geätzt wurde mit 10prozentiger Ammoniumpersulfatlösung. Die Korngrössebestimmung erfolgte mit Hilfe des Fadenkreuzes. Die Ergebnisse der Korngrössenmessungen (φ in mm) sind in den Diagrammen (Abb. 9 und 10) in Funktion der Temperatur (t) und der Höhenabnahme beim Stauchen (V) dargestellt. Das Schlibbild (Abb. 11) zeigt den Beginn der Rekristallisation.

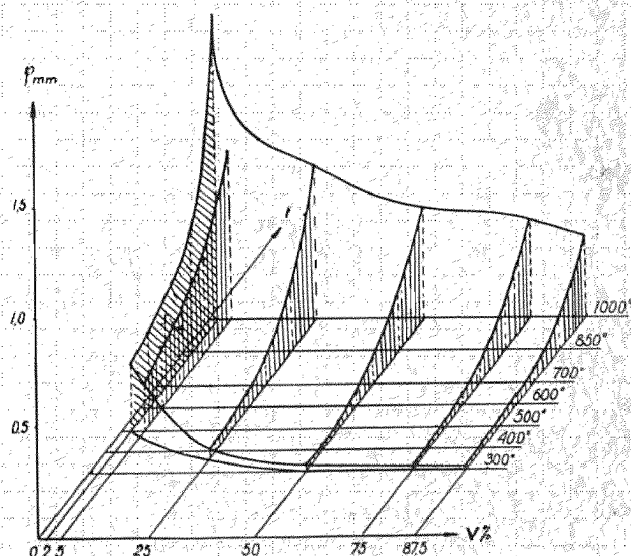


Abb. 10. Rekristallisationsdiagramm der Aluminiumbronze mit 5 % Al.

(400 \times , 25 % Höhenabnahme). Schliffbilder 12, 13 und 14 zeigen weitere Stufen des Kornwachstums. Die erhaltenen Diagramme weichen nicht ab vom üblichen Rekristallisationsschema der reinen Metalle. Im Vergleich zum Rekristallisationsdiagramm des Kupfers liegen die erhaltenen Korngrößen höher, besonders für die Legierungen mit dem höheren Al-Gehalt. Die Korngrößenunterschiede wachsen an mit steigender Temperatur:



Abb. 11. Gefüge der Al-Bronze mit 2 % Al, Höhenabnahme 25 %; gegläht bei 400 $^{\circ}$ (Temperatur des Beginnes der Rekristallisation).



Abb. 12. Gefüge der Al-Bronze mit 5 % Al, Höhenabnahme 87,5 %, gegläht bei 700 $^{\circ}$.

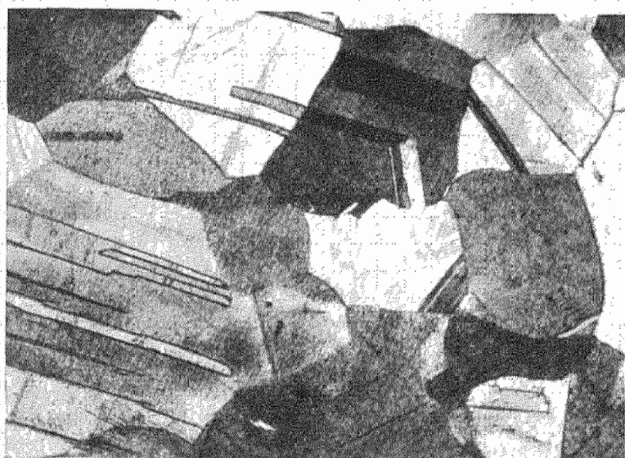


Abb. 13. Gefüge der Al-Bronze mit 5 % Al, Höhenabnahme 75 %, gegläht bei 850 $^{\circ}$.

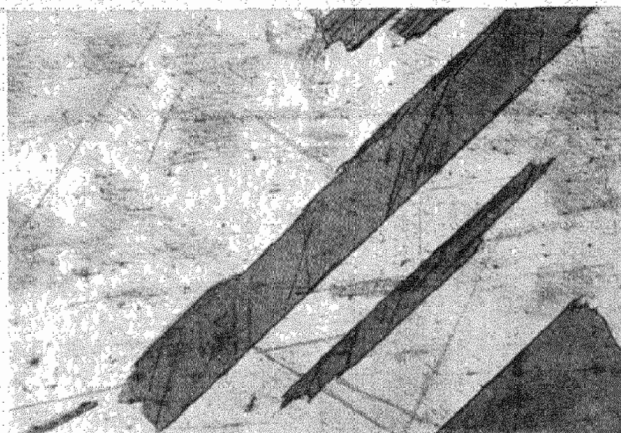


Abb. 14. Gefüge der Al-Bronze mit 5 % Al, Höhenabnahme 2 %; gegläht bei 1000 $^{\circ}$.

B. Wärmeeffekte, die bei dem Vergütungs (Aushärtungs)-Prozess von Aluminiumlegierungen auftreten.¹¹⁾

Bei der Vergütung und Alterung einiger Legierungen sind in höheren Temperaturbereichen Wärmeeffekte öfters beobachtet worden (Al-Zn, Duralumin). Dass ähnliche Effekte in niederen Temperaturbereichen, z. B. Zimmertemperatur bei der Rekristallisation der Metalle sowie bei der Aushärtung des Duralumins eine wichtige Rolle spielen dürften, wurde seit langem vermutet. Es war also zu erwarten, dass sich diese Effekte mit Hilfe von sehr empfindlichen Einrichtungen feststellen

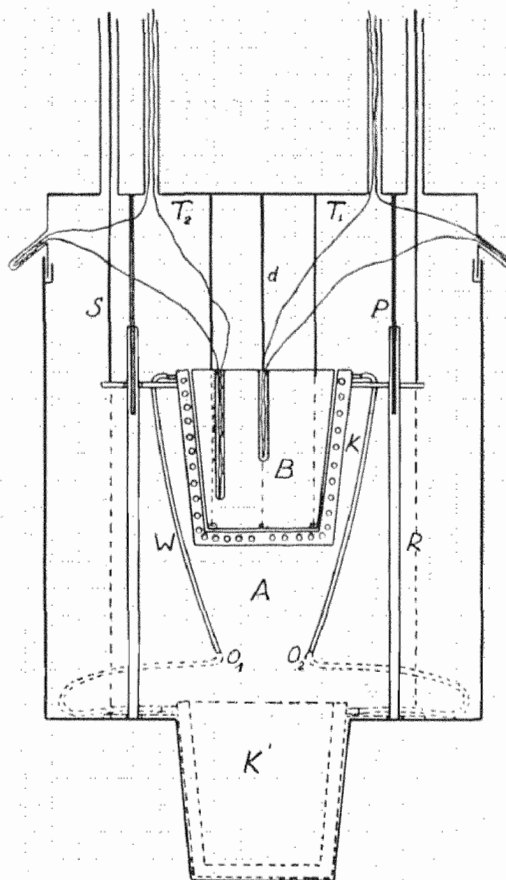


Abb. 15. Schema des Mikrokalorimeters, Bauart W. Swietoslawski.

¹¹⁾ W. Swietoslawski und J. Czocharski (Versuchsdurchführung: Z. Bukowski, H. Calus und M. Rosinski), Wied. Inst. Met., 3, 59 (1936).

In dem Gefäß A hängt der an drei Drähten befestigte Duraluminblock B. Das Gefäß wurde nach sorgfältigem Abdichten in einen Thermostat von ungefähr 300 l Inhalt eingeführt. Die Temperatur

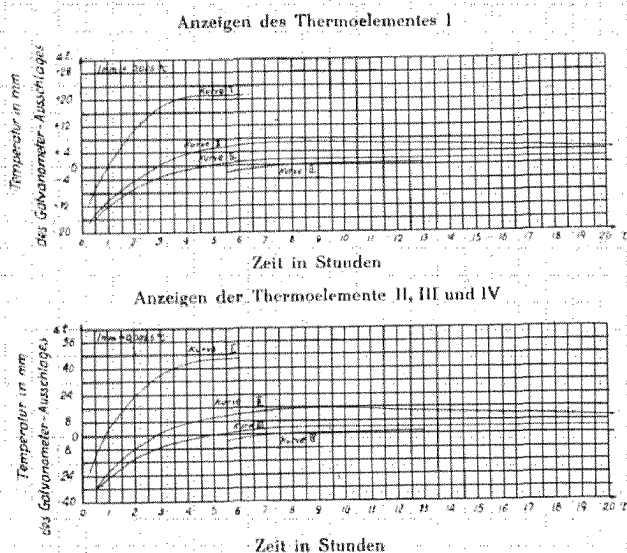


Abb. 16. Verlauf der Erwärmung in Funktion der Zeit (Duralumin).

des Thermostaten wurde auf $\pm 0,001^\circ$ mit Hilfe eines elektrischen Thermoregulators reguliert. Ein besonderes Kathodenrelais nach E. Jurkowski gestattete eine weitgehende Herabsetzung der Stromstärke des durch Klemmen des Thermoregulators fließenden Stromes. Die Funkenbildung zwischen dem Quecksilbermeniskus und der Platinnadel wurde dadurch wirksam bekämpft, so dass das Quecksilber weder oxydiert noch zerstreut wurde. Zum Ausgleich der Temperatur des Blockes und der Temperatur der Umgebung wurde das Gefäß K' benutzt, das so in die Höhe gehoben werden

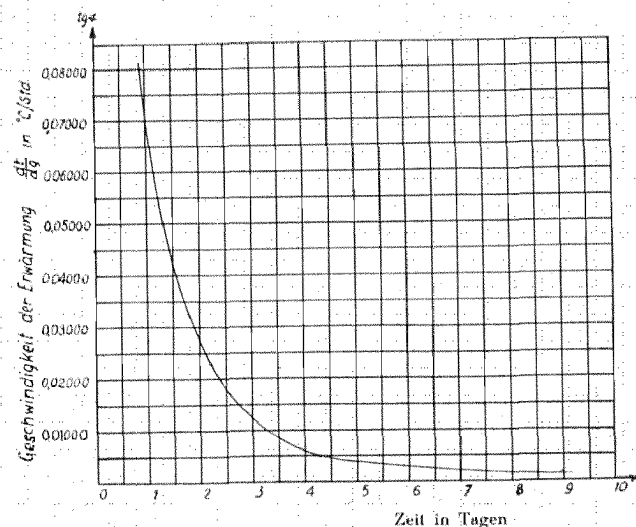


Abb. 17. Erwärmungsgeschwindigkeit in Funktion der Zeit (Duralumin).

kann, dass es den ganzen Block umschliesst. Das Gefäß K' ist mit einer bifilaren Ziehsschlange aus Messing umgeben und steht in Verbindung mit dem Wasserthermostaten. Die Temperaturunterschiede zwischen dem Blocke und dem Thermostaten wurden mit Hilfe von Differentialthermoelementen (Kupfer, Konstantan-Kupfer) in der Weise geeicht, dass bei 1 mm Ausschlag auf der Skala des Galvanometers und bei 1 m Spiegelabstand für das einfache Thermoelement ein Temperaturunterschied von $0,005^\circ$ hervorgerufen worden ist, während bei drei Thermoelementen in Serienschaltung 1 mm auf der Skala $0,0025^\circ$ entsprach.

Die Messung beruht auf der Prüfung des Temperaturverlaufes des Blockes, der sich zufolge der Wärmeentwicklung im Innern des Blockes sowie des Einflusses des sich in höherer Temperatur befindenden Kalorimeters langsam erwärmt. Wegen des Vorhandenseins der inneren Wärmeentwicklung wird die Temperatur des Kalorimeters nicht nur erreicht, sondern überschritten. Nach dem

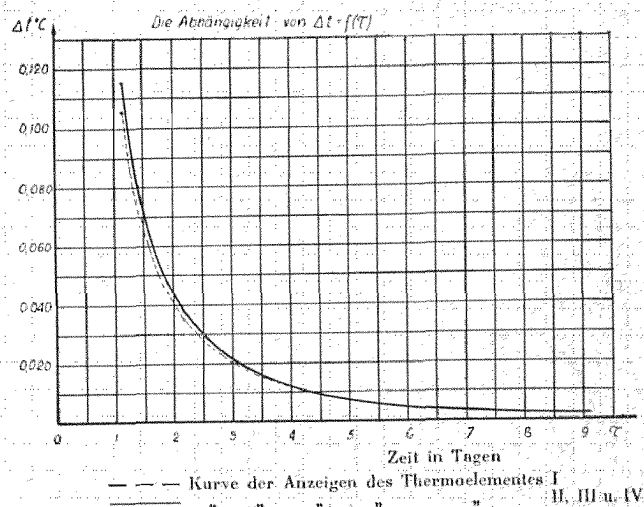


Abb. 18. Verlauf der Temperaturdifferenz Δt in Funktion der Zeit.

Abklingen des Wärmeeffektes fällt die Temperatur des Blockes wieder zu der Temperatur des Kalorimeters. Im Moment, in dem die Temperatur des Blockes und des Kalorimeters gleich ist, entspricht die Geschwindigkeit der Erwärmung des Blockes der inneren Wärmeentwicklung des untersuchten Metalls.

Ein Aluminiumblock von 580 g nachstehender Zusammensetzung: 4,20 % Cu; 0,66 % Fe; 0,33 % Mn; 0,54 % Si; 0,63 % Mg; Rest Al, ist bei einer Temperatur von 510° in kaltem Wasser abgeschreckt worden.

Mit Rücksicht auf die erforderliche lange Vorbereitungs- und Messdauer der Probe ist mit der eigentlichen Messung erst 22 Stunden nach dem Abschrecken des Blockes begonnen worden. Demzufolge konnten die Anfangsstadien der Wärmeabfuhr leider nicht beobachtet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in den Abb. 16–18 zusammengestellt. Abb. 16 gibt die Zahlenwerte wieder, die bei der Erwärmung des Blockes

erhalten wurden, und zwar in Zeitabständen gemäss nachstehender *Tab. 3*.

Tabelle III.

Kurven-Nummern auf Abb. 16	Anfang der Messung	Ende der Messung	Messdauer	Erreichung des adiab. Punktes vom Zeitpunkt des Abschreckens gerechnet
I	21 h 30'	27 h 45'	6 h 15'	22 h 30'
II	45 h 15'	73 h 30'	28 h 15'	52 h 30'
III	96 h	113 h 30'	19 h 30'	103 h 30'
IV	212 h	219 h 30'	7 h 30'	215 h

Bei der vierten Messung beträgt der Temperaturunterschied des Thermostaten nicht $0,100^\circ$ wie bei den drei ersten Messungen, sondern zwecks Abkürzung der Messdauer nur $0,010^\circ$ (*Abb. 17*).

Um eine bessere Uebersicht der Versuchsergebnisse zu erhalten, wurde in *Abb. 17* und *18* der Verlauf der Wärmeausscheidung schaubildlich dargestellt, und zwar in Abhängigkeit von $\lg \alpha$ und der Zeit τ nach Massgabe des in *Abb. 17* dargestellten Fortschreitens der Vergütung nach dem Abschrecken. In *Abb. 18* wurde die Abhängigkeit von

$$\Delta t = f(\tau)$$

graphisch dargestellt.

Die Kurven in *Abb. 17* und *18* zeigen analogen Verlauf und weisen darauf hin, dass die Wärmeeffekte in dem abgeschreckten Block nach und nach verklingen. Praktisch liessen sich weitere Wärmeausscheidungen in dem untersuchten Block nicht mehr feststellen. Nach der Bestimmung der spezifischen Wärme des untersuchten Blockes ($C_p = 0,218 \text{ cal/g}$) (die Bestimmung wurde nach dem gänzlichen Ausbleiben der Wärmeausscheidungen durchgeführt, d. h. als der Block thermisch bereits indifferent war) ist die während der ganzen Messdauer abgegebene Wärmemenge berechnet worden, und zwar vom Beginn der Messung bis zum gänzlichen Verklingen der Wärmeausscheidung. Diese Wärmemenge betrug für 1 g der untersuchten Legierung

$$Q_h = 0,4712 \text{ cal/g.}$$

Die gesamte ausgeschiedene Wärmemenge, die von dem Block (580 g) abgegeben wurde, betrug also $Q = 273,3 \text{ cal}$.

Die Brinellhärte unmittelbar nach dem Abschrecken betrug $76,3 \text{ kg/mm}^2$, nach beendeter Wärmeausscheidung ist sie auf 107 kg/mm^2 angewachsen.

Folgerungen.

Die mit Hilfe des Mikrokolorimeters durchgeführten Messungen bestätigten vollständig die Vermutungen. Es erwies sich nämlich, dass das Duralumin im Verlaufe des Vergütungsprozesses auch bei Zimmertemperatur Wärme entbindet. Die grössten Wärmemengen wurden kurz nach dem Abschrecken abgegeben; nach und nach sind die

freiwerdenden Wärmemengen immer kleiner und nähern sich nach einigen Tagen dem Nullwert; der Vergütungsprozess ist beendet; die Legierung ist thermisch indifferent geworden. In Funktion der Zeit kann eine regelmässige Wärmeausscheidung beobachtet werden. Dies steht in gutem Einklang mit der Aenderung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften, die, wie bekannt, eine analoge Regelmässigkeit aufweist. Demnach dürfte die abgegebene Wärme in funktionellem Zusam-

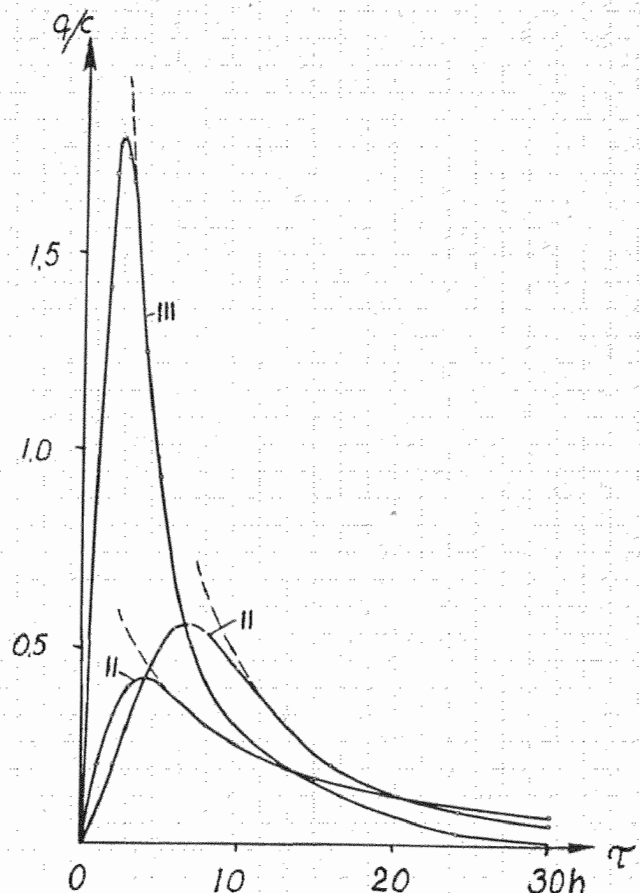


Abb. 19. Verlauf des Anwachsens der Wärmeemission für einen bei 510° gehärteten Duraluminblock. I. Kurve erhalten bei Anwendung der Methode A. Anfangstemperatur der Messung 22° . II. Kurve, erhalten bei Anwendung der adiabatischen Methode. Anfangstemperatur der Messung $22,2^\circ$. III. Kurve, erhalten bei Anwendung der adiabatischen Methode. Anfangstemperatur der Messung 26° .

menhang mit den physikalischen Veränderungen stehen, die wahrscheinlich das Ergebnis eines und desselben Prozesses sind, der sich innerhalb der frischabgeschreckten Legierung vollzieht.

Im Zusammenhang mit obiger Arbeit wird noch auf die gemeinsame Arbeit des Verfassers mit R. Smoluchowski und Calus,¹²⁾ sowie auf die Publikation des H. Calus¹³⁾ und R. Smoluchowski verwiesen, von denen die erste das Ziel verfolgte, den Zeitabstand zwischen der durchgeführten Abschreckung und dem Beginn der Messung möglichst zu verringern, die zweite die Ermittlung des Einflusses der Abschreck- und Aushärtungstem-

¹²⁾ J. Czoehrlski, R. Smoluchowski und H. Calus, Wiad. Inst. Met. 4, 45 (1937).

¹³⁾ H. Calus und R. Smoluchowski, Wiad. Inst. Met. 4, 112 (1937).

peratur auf die erhaltenen Werte. Bei entsprechender Ausbildung des Messverfahrens war es möglich, den ersten Messpunkt bereits nach Ablauf von 65 Minuten nach der Aushärtung zu erhalten.

Dies wurde erreicht durch die Einführung besonderer Gleichungen, die gestatteten, den vollständigen Verlauf der Erwärmungskurven für die Errechnung der freigewordenen Wärmemengen auszunützen und nicht nur den Moment des Ueberschreitens der Temperatur des Kalorimeters durch die Erwärmungskurve des Blockes, wie es in vorigen Untersuchungen der Fall war. Die Messungen wurden gleichfalls nach der adiabatischen Methode kontrolliert, in welcher die Temperatur des Blockes und seiner Umgebung immer zu einander gleich gehalten, also ständig erhöht werden. Beide Methoden zeigten Uebereinstimmung im Bereiche der Fehlergrenze.

Es ist gelungen, nicht nur das Abklingen des Wärmeeffektes, sondern auch sein Anwachsen von sehr kleinen Werten im Anfang der Aushärtung bis zu einem Maximalwert und den weiteren Abfall zu verfolgen. Die gesamte, abgeschiedene Wärmemenge betrug für bei 510° abgeschrecktes Duralumin $1,67 \pm 0,05$ cal/g (Abb. 19).

Die bisherigen Versuchsergebnisse mit der thermischen Methode lassen über den Mechanismus der Ausscheidungshärtung noch keine endgültigen Schlüsse ziehen. Indes scheint es sehr wahrschein-

des diffundierenden Mediums in das Kristallgitter entsprechen. Diese Annahme dürfte vielleicht in ihrer weiteren Konsequenz eine thermodynamische Erfassung der Aushärtungsvorgänge gestatten.

Um den Einfluss der Temperatur der Umgebung auf den Verlauf der Wärmeausscheidung festzustellen, wurden zwei Versuchsserien durchgeführt. Die erste für einen Duraluminblock, der bei 510° abgeschreckt wurde, die zweite für einen

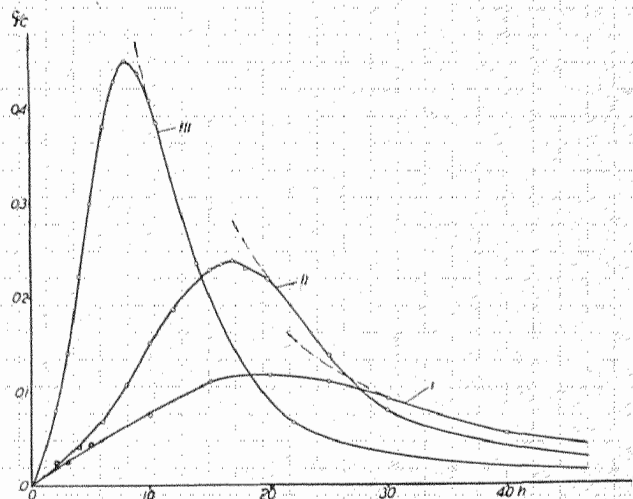


Abb. 21. Verlauf des Anwachsens der Wärmeemission für einen bei 450° gehärteten Duraluminblock. I. Kurve, erhalten bei Anwendung der Methode A. Anfangstemperatur der Messung 20,5°. II. Kurve, erhalten bei Anwendung der adiabatischen Methode. Anfangstemperatur der Messung 20,4°. III. Kurve, erhalten bei Anwendung der adiabatischen Methode. Anfangstemperatur der Messung 26°.

gleichen Block nach der Abschreckung bei 450°. Die Aushärtung erfolgte bei zirka 20 bzw. 26°. Hierbei wurden grosse Unterschiede im Verlauf der Wärmeausscheidungskurven festgestellt. Die Wärmeausscheidung wird schon durch geringe Erhöhung der Temperatur der Umgebung, bei der die Aushärtung erfolgte, sehr beschleunigt; die totale Wärmemenge bleibt jedoch dieselbe. Dies weist darauf hin, dass die Hauptrolle hierbei dem Diffusionsvorgange zuzufallen scheint. (Im Zusammenhang hiemit vgl. Abb. 20 und 21.)

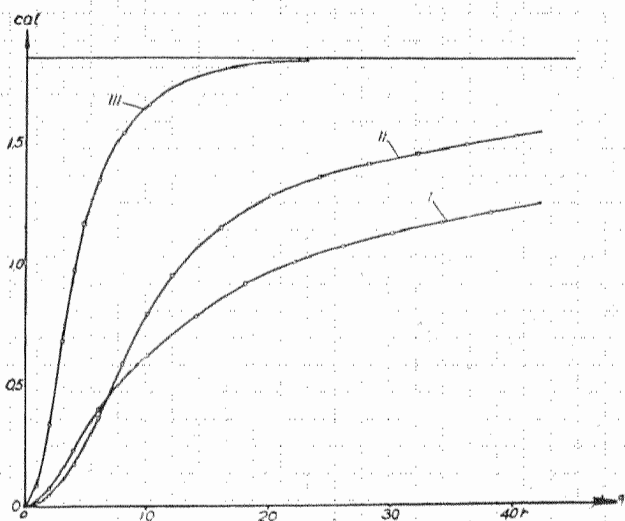


Abb. 20. Errechnete ausgeschiedene Wärmemenge als Zeitfunktion für einen bei 510° gehärteten Duraluminblock.

lich, dass über die Kinetik der Vorgänge die thermische Methode erfolgreichen Aufschluss geben wird. Auf Grund der Eigenschaftsänderung, insbesondere mechanischer und elektrischer Natur, lässt sich voraussehen, dass bei Zimmertemperatur das erste Stadium der selbsttätigen Aushärtung mit dem Diffusionsprozess verknüpft ist. Die Ausscheidung selbst erfolgt erst sehr viel später. Die freigewordene Wärmemenge scheint proportional zu der Diffusionsintensität zu sein. Der Kurvenverlauf (Abb. 19) würde also implizite dem mengenmässigen Verlauf der relativen Atomeindringung

C. Veredelung von Aluminium-Silizium-Legierungen durch Erdalkalimetalle.

1. Veredelung von Aluminium-Silizium-Legierungen.¹⁴⁾

Der Einfluss der Erdkalimetalle auf die Eigenschaften der Aluminium-Silizium-Legierungen ist mit Ausnahme von Strontium verhältnismässig gering. Bei Verwendung von Strontium werden Effekte erhalten, die etwa der Grössenordnung des Silumineffektes entsprechen.

Die Versuche wurden auf die Alkalimetalle Ca, Sr, Ba ausgedehnt.

¹⁴⁾ J. Czocharski und J. Kaczynski, Wiad. Inst. Met. 3, 173 (1936).

Die Strontiumveredelung ruft ähnliche Gefügeveränderungen hervor, wie sie bei der Natriumveredelung beobachtet werden können. Der optimale Gehalt an Strontiumzusatz wurde bei zirka 0,05 % ermittelt. (Der Gehalt im Metall betrug 0,01 %.) Die Abhängigkeit der Festigkeit und Deh-

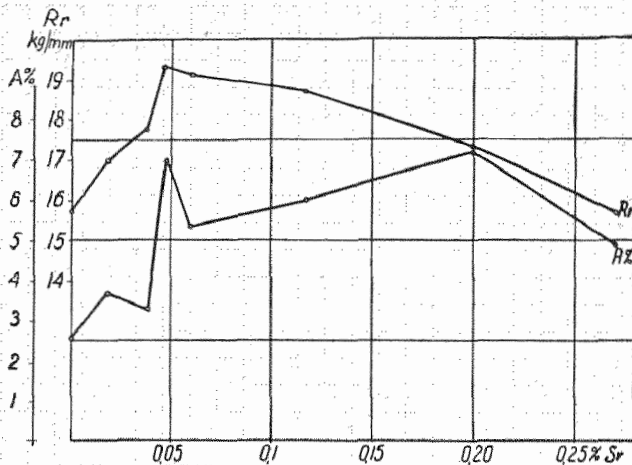


Abb. 22. Zugfestigkeits-Dehnungsdiagramm des Silumin in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt.

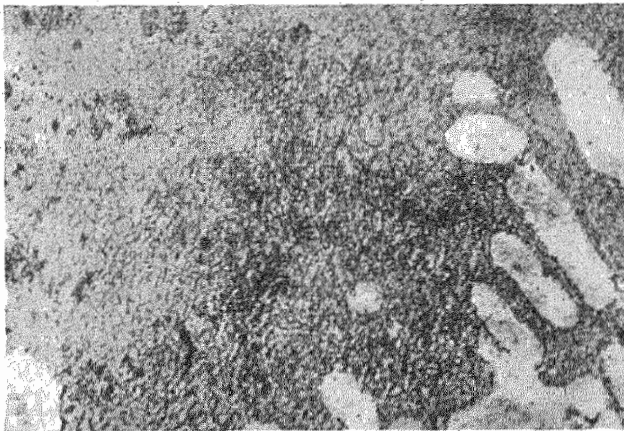


Abb. 23. Gefüge einer eutektischen Al-Siliziumlegierung mit 0,01 % Sr (Zusatz 0,047 % Sr).

nung ist in Abb. 22 veranschaulicht. Das Gefüge des mit 0,047 % Strontium veredelten Metalles ist in Abb. 23 wiedergegeben.

Es scheinen gewisse Analogien zwischen der Strontium- und Natriumveredelung zu bestehen. Sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch

das Gefügebild werden in annähernd der gleichen Weise beeinflusst.

Eine Reihe von Hypothesen, die den Veredelungseffekt zu erklären versuchen, stützt sich auf den niederen Schmelzpunkt des Natriums. Das Natrium soll die Entwicklung der Kristallkeime durch das «Einhüllen» verhindern und auf diese Weise die Strukturmodifikationen hervorrufen. Das Strontium besitzt im Gegensatz zu dem Natrium einen sehr hohen Schmelzpunkt (757°). Trotzdem ist der Einfluss nicht nennenswert verschieden von dem des Natriums. Die Rolle des Natriums als Schmelzkaloid erscheint demnach wenig wahrscheinlich.

2. Veredelung der Aluminium-Silizium-Legierungen durch Metalle der Kaliumgruppe.¹⁵⁾

Die Fähigkeit, Aluminium-Silizium-Legierungen zu veredeln, besitzen fast alle Metalle der Kaliumgruppe. Hierbei spielt die Siedetemperatur, die Leichtigkeit der Oxydation bei hohen Temperaturen sowie die chemische Verwandtschaft der Metalle mit Aluminium und Silizium eine wichtige Rolle. Am intensivsten wirkt neben Natrium das Kalium. Die optimale Zusatzmenge beträgt 0,6 bis 0,8 % bei einer Veredelungstemperatur von 720°. Der Kaliumgehalt des veredelten Metalls übersteigt nicht 0,02 %.

Lithium wirkt ähnlich wie das Kalium. 0,14 % Lithium sind von starkem Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des Metalls. Grössere Zusätze ziehen eine Verschlechterung der Eigenschaften nach sich. Das Metall wird grobbrüchig und fleckig. Ähnliche Wirkungen ruft auch das Kalium hervor. Rubidium und Cäsium bewirken nur eine teilweise Veredelung. Kalium und Lithium wurden in metallischer Form zugegeben, Rubidium und Cäsium in Form von Fluoriden. Die optimalen Ziffern, die bei der Kaliumveredelung erreicht wurden, betragen für die Zerreissfestigkeit = 19,15 mm², für die Dehnung ($A = 7,7\%$). Bei der Lithiumveredelung wurden niedere Werte erhalten; die ungünstigsten bei Rubidium- und Cäsiumzusätzen.

¹⁵⁾ J. Czochralski und J. Kaczynski, Wiad. Inst. Met. 4, 18 (1937).

Warszawa, Technische Hochschule.

Buchbesprechung

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen.
S. Koller. Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden, 1940. Preis geb. Rm. 7.50.

Verschiedene Wissensgebiete verwenden für die Forschung statistische Methoden. Besonders wichtig sind derartige Methoden in der Medizin; ebenso spielen sie in landwirtschaftlicher Forschung sowie bei der Auswertung und Beurteilung gewisser sozialer Probleme (Betriebsüberwachungen, Materialprüfungen, Versicherungen) eine grosse Rolle. Die Ausarbeitung derartiger statistischer Versuchsreihen erfordert oft

eine langwierige und mühsame Rechenarbeit. Mit Hilfe des vorliegenden Buches kann diese Arbeit wesentlich vereinfacht werden, indem es eine Anzahl graphischer Tafeln enthält, aus denen die Rechnungsergebnisse abgelesen werden können. Neben Hilfsrechentafeln sind vor allem Tafeln für die häufigsten Aufgaben wie: Beurteilung von Prozentzahlen, ferner Tafeln zur Beurteilung von Mittelwerten, Häufigkeitsverteilungen und Korrelationen in diesem Buche enthalten. Eine Anzahl von Beispielen aus Biologie, Medizin, Wirtschaft und Technik zeigen, wie diese Tafeln angewendet werden müssen.