

Umwandlungen im flüssigen Aluminium

Von Franz Lihl und Alois Schwaiger

(Aus dem Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule in Wien
und der Forschungsanstalt der Vereinigten Metallwerke Ranshofen-Berndorf)

Über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Aluminiums liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Als günstigstes Meßverfahren wird die Schwingtiegelmethode angesehen, welche auf der Messung des logarithmischen Dämpfungsdekrementes eines mit der Schmelze gefüllten Tiegels beruht und eine Eichung mit Metallen bekannter Viskosität erfordert^{1) bis 5)}. Die Auswertung der Meßergebnisse wird zweckmäßig nach A. Knappwost^{6) 7)} vorgenommen.

¹⁾ E. Gebhardt, M. Becker und S. Dorner, Z. Metallkde. 44 (1953) 510.

²⁾ E. Gebhardt, M. Becker und S. Dorner, Z. Metallkde. 45 (1954) 83.

³⁾ E. Gebhardt, M. Becker und S. Dorner, Aluminium 31 (1955) 815.

⁴⁾ V. M. Glazow und Y. C. Chystiakow, Bull. Acad. Sci. UdSSR 7 (1958) 141.

⁵⁾ F. Lihl, E. Nachtigall und G. Pointner, Metall 18 (1964) 1054.

⁶⁾ A. Knappwost, Z. Metallkde. 39 (1948) 314.

⁷⁾ E. Gebhardt und M. Becker, Z. Metallkde. 42 (1951) 111.

Wenn man, wie dies bisher geschehen ist, die Viskosität von 900 °C abfallend in Temperaturintervallen von 50° bestimmt, dann erhält man eine stetige, monoton vom Schmelzpunkt des Aluminiums abfallende Kurve. Bei Messungen in kleineren Temperaturintervallen wurden jedoch merkliche Abweichungen von diesem glatten Kurvenverlauf festgestellt. Da diese Abweichungen streng reproduzierbar waren, schien es notwendig, die Meßpunkte noch enger zu legen. Dabei ergab sich für Reinaluminium (99,99% Al) der in Bild 1 dargestellte Zusammenhang zwischen der Differenz der logarithmischen Dämpfungsdekremente des mit der Schmelze gefüllten und des leeren Tiegels einerseits und der Temperatur andererseits. Diese Untersuchungen wurden mit verschiedenen Einsätzen mehrmals wiederholt und sowohl mit fallender wie mit steigender Temperatur durchgeführt, wobei eine ausgezeichnete Übereinstimmung festgestellt werden konnte. In Bild 2 ist die aus Bild 1 berechnete Viskosität-Temperatur-Kurve dargestellt. Demnach ändert sich die

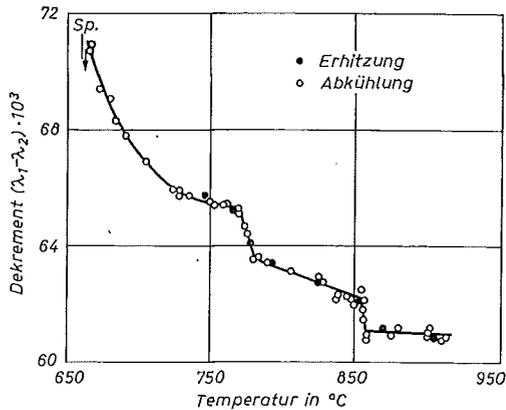


Bild 1. Temperaturabhängigkeit der Differenz der logarithmischen Dämpfungsdekremente des mit einer Reinstaluminiumschmelze gefüllten und des leeren Tiegels

Viskosität des Aluminiums bei 775 und bei 855 °C unstetig. Ob oberhalb 900 °C noch weitere Unstetigkeiten auftreten, konnte nicht entschieden werden, weil die Heizung des Viskosimeterofens nur für Temperaturen bis 900 °C bemessen war. Da jedoch die Viskosität-Konzentration-Kurve oberhalb der 855°-Stufe nahezu horizontal verläuft, hat die Annahme einer weiteren Unstetigkeit große Wahrscheinlichkeit.

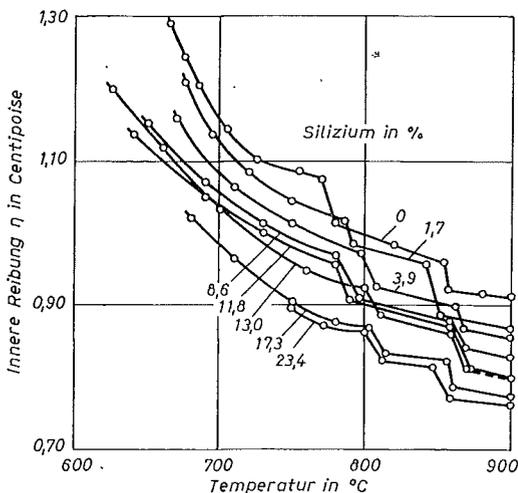


Bild 2. Viskosität-Temperatur-Kurve von Aluminium-Silizium-Legierungen

Die unstetige Viskositätsänderung wurde nicht nur bei Reinstaluminium sondern auch bei aluminiumreichen Legierungen festgestellt. Als Beispiel sei in Bild 2 aus einer demnächst erscheinenden Arbeit⁸⁾, welche sich mit Viskositätsmessungen in binären Systemen des Aluminiums befassen wird, Viskosität-Temperatur-Kurven von Aluminium-Silizium-Legierungen wiedergegeben. Die Höhe des Silizium-Zusatzes äußert sich in der Lage und der Höhe der Stufen. Die 775°-Stufe wird gemäß Bild 3 bis etwa 4 Gew.-% Si zu höheren Temperaturen hin verschoben, dann fällt sie zur eutektischen Konzentration ab und steigt mit weiterer Erhöhung des Silizium-Zusatzes wieder an. Auch die Höhe der Stufen ändert sich gemäß Bild 4 im Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm insofern, als sich die Konzentration der maximalen Löslichkeit

⁸⁾ F. Lihl und A. Schwaiger, demnächst.

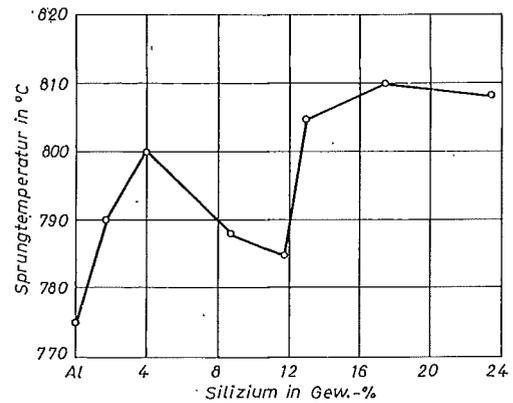


Bild 3. Temperaturabhängigkeit der 775°-Stufe bei Aluminium-Silizium-Legierungen

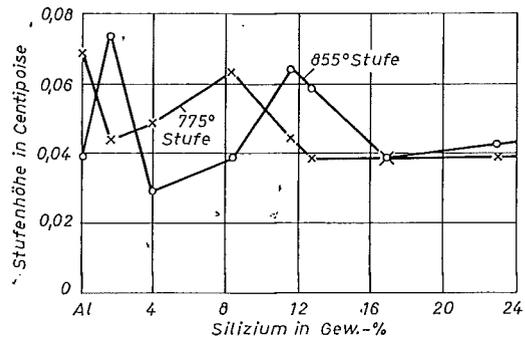


Bild 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe vom Siliziumgehalt

abzeichnet (Minimum für die 775°-Stufe bzw. Maximum für 855°-Stufe). Ferner entspricht der eutektischen Zusammensetzung ein Maximum in der Kurve für die 855°-Stufe; die Höhe der 775°-Stufe erreicht hingegen bei der eutektischen Konzentration einen Tiefstwert, der bei weiterer Steigerung des Silizium-Zusatzes innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches unverändert bleibt.

Die beiden Stufen in den Viskositätskurven wurden auch bei Legierungen des Aluminiums mit Kupfer bis zur eutektischen Konzentration und bei Legierungen mit Magnesium bis rund 15% Mg beobachtet. Die Schärfe und die Ausprägung dieser Stufen nimmt in beiden Fällen mit steigender Konzentration des Zusatzmetalles ab.

Diskussion

Die unstetige Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann als unstetige Änderung der Koordinationszahl in der Schmelze gedeutet werden. Eine solche Änderung der Koordinationszahl muß sich als Wärmetönung an den Unstetigkeitsstellen äußern, die jedoch, entsprechend dem gelockerten Bindungszustand in der Schmelze, im Vergleich zu einer Wärmetönung im festen Zustand nur sehr klein sein kann. Der Nachweis solcher Wärmetönungen wird am sichersten differentialthermoanalytisch erbracht.

Die Untersuchungen wurden nach einer in⁹⁾ angegebenen Methode durchgeführt, wobei als Vergleichssubstanz eine Legierung des Aluminiums mit 39,2 Gew.-% Mg diente, die keine Unstetigkeiten im Viskosität-

⁹⁾ W. Lugscheider, Ber. d. Bunsenges. f. physikal. Chemie 71 (1967) 228.

Temperatur-Verlauf aufweist. Die Auswertung ergab die in Bild 5 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Temperaturdifferenz. Demnach ändert sich bei 773 und bei 858 °C die Steigung der im allgemeinen linear von der Temperatur abhängigen Temperaturdifferenz unstetig (Knicke). Die Übereinstimmung der Lage dieser Knicke mit der Lage der Stufen in der Viskosität-Temperatur-Kurve ist somit als vollständig zu bezeichnen. Der Unterschied beträgt nur 2 bzw. 3 °C. Aus der Richtung der Gradientenänderung in Bild 5 kann auf eine sprunghafte Zunahme der spezifischen Wärme bei den beiden Temperaturen geschlossen werden. Damit ist erstmals der Beweis für eine Umwandlung im flüssigen Zustand erbracht. Diese Umwandlung bei der eine unstetige Änderung der Koordinationszahl erfolgt, kann in Analogie zu einer polymorphen Umwandlung im kristallinen Zustand gesetzt werden.

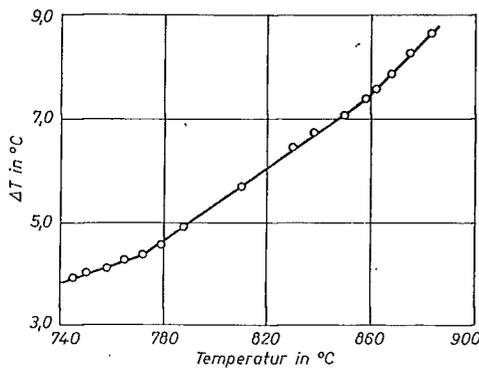


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der Differenztemperatur zwischen Aluminium und einer Aluminium-Legierung mit 39,2 Gew.-% Mg

Es ist interessant, daß Hinweise auf solche Umwandlungen im flüssigen Aluminium schon vor 35 Jahren gegeben wurden. So fanden bereits D. Saito und T. Matzuka¹⁰⁾ in der Viskosität-Temperatur-Kurve des Aluminium bei 765 und bei 875 °C wohl keine Stufen, jedoch Knicke und später W. R. D. Jones und W. L. Bartlett¹¹⁾ einen schwach ausgeprägten Knick zwischen 750 und 800 °C. Die letztgenannten Autoren wiesen ferner nach, daß dieser Knick, den sie als Umwandlungspunkt bezeichneten, auch bei Aluminium-Silizium-Legierungen auftritt und daß sich die Lage dieses Knickes im Einklang mit dem Zustandsschaubild ändert. Warum diese Arbeiten keine Beachtung gefunden haben, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die angegebenen Absolutbeträge der Viskosität ein Vielfaches der später gemessenen Werte betragen. Auch neueste Untersuchungen an flüssigem Aluminium unter Anwendung der Röntgen- und Neutronenbeugung zeigen wohl eine Änderung der Koordinationszahl auf, geben jedoch keine Hinweise auf die unstetige Änderung

¹⁰⁾ D. Saito und T. Matzuka, Mem. Coll. Engng. Kyoto Imp. Univ. 7 (1932) 49.

¹¹⁾ W. R. D. Jones und W. L. Bartlett, J. Inst. Metals 81 (1952) 145.

dieser Größe. Es muß ferner bemerkt werden, daß die veröffentlichten Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen keineswegs eindeutig sind. So finden z. B. P. J. Black und J. A. Cundall¹²⁾ für die Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahl des flüssigen Aluminiums abhängig von der verwendeten Strahlung einen unterschiedlichen Verlauf (siehe nachfolgende Tabelle).

Tabelle 1.

Temperatur °C		670	800	1000
Koordinationszahl gemessen mit	Cu _{Kα} -Strahlung	11,1	10,7	11,2
	Mo _{Kα} -Strahlung	9,7	9,2	8,7

Bei Verwendung von Mo_{Kα}-Strahlung nimmt also die Koordinationszahl mit steigender Temperatur gleichmäßig ab, bei Cu_{Kα}-Strahlung hingegen erfolgt nach einem Abfall ein erneuter Anstieg der Koordinationszahl.

Zusammenfassung

Messungen der Viskosität an flüssigem Reinaluminium, durchgeführt mit der Schwingtiegelmethode, ergaben eine unstetige Änderung der Viskosität bei 775 und 855 °C, die sich in scharf ausgeprägten Stufen in der Viskosität-Temperatur-Kurve äußert. Auf Grund der Ergebnisse differentialthermoanalytischer Untersuchungen sind diese Stufen auf unstetige Änderungen der Koordinationszahl, also auf Umwandlungen zurückzuführen, die in Analogie mit polymorphen Umwandlungen im festen Zustand gesetzt werden können.

Die gleichen Unstetigkeiten wurden auch auf der Aluminiumseite der binären Legierungssysteme mit Silizium, Kupfer und Magnesium nachgewiesen. Lage und Höhe der Stufen sind abhängig von der Konzentration des Zusatzelementes.

Summary

Transformations in Liquid Aluminium. Viscosity measurements on liquid of high purity aluminium, carried out with the oscillating crucible method, showed a discontinuous change in viscosity at 775 and 855 °C which express themselves in sharply pronounced steps in the viscosity-temperature curve. According to the results of differential thermal analysis these steps are due to discontinuous changes of the coordination number, i. e. transformations analogous to polymorphous transformations in the solid state.

The same discontinuities were found in the aluminium-rich part of the binary alloy systems with silicon, copper and magnesium. Temperature of occurrence and height of the steps are dependent on the concentration of the respective alloying additions.

¹²⁾ P. J. Black und J. A. Cundall, Acta Cryst. (Copenhagen) 19 (1965) 807.