

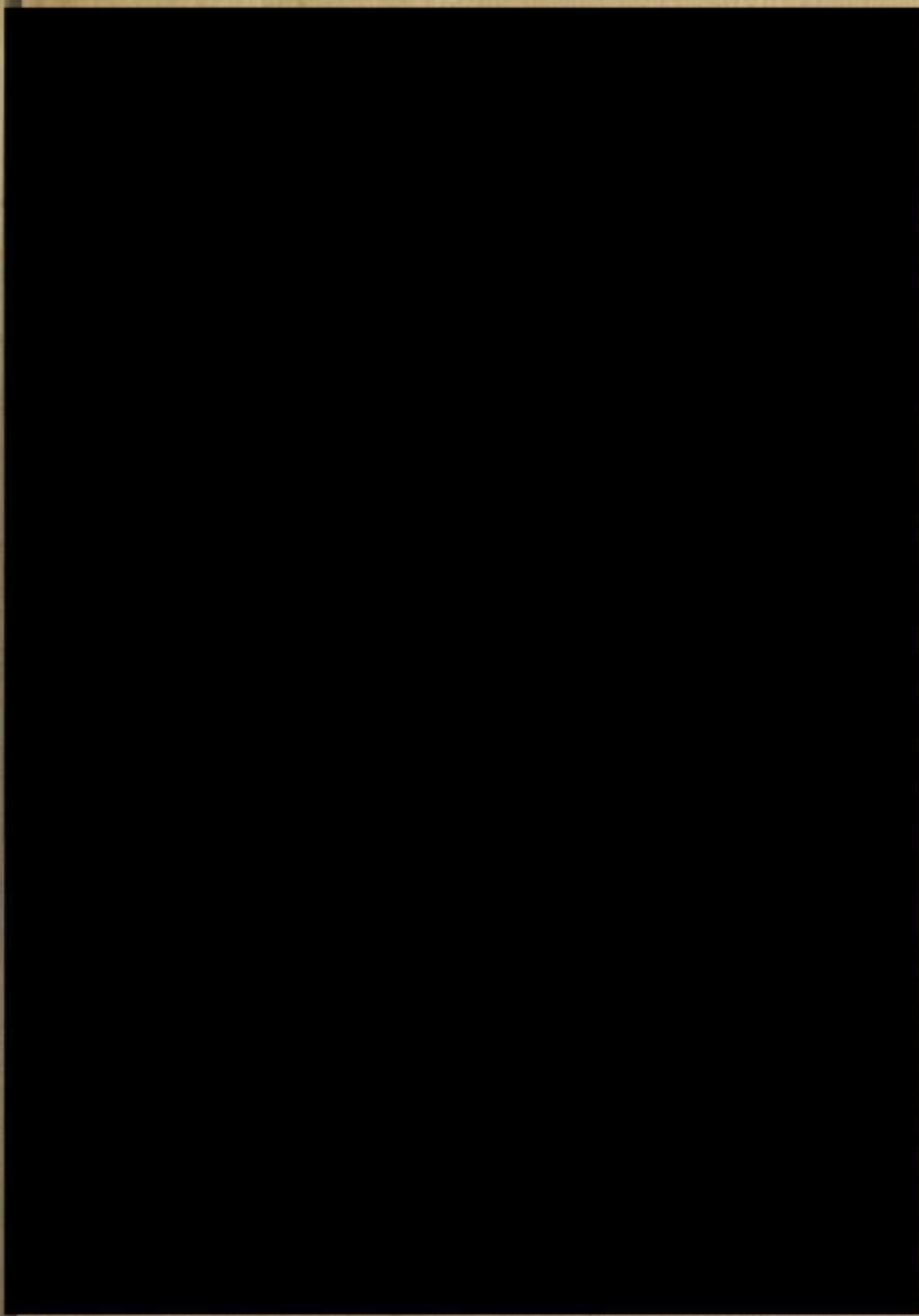
65.490 a 4^o



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



65.490/1 4.



Untersuchungen
über den Wasserstoffgehalt und die Entgasung
von Aluminium-Silizium-Legierungen

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Bergakademie Freiberg zur
Verleihung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.) genehmigte
Dissertation

Eingereicht am 14. Oktober 1964 von
Diplom-Chemiker Lothar Tauscher

Tag der mündlichen Prüfung und öffentlichen
Verteidigung der Dissertation: 1. Februar 1965

Referent: Prof. Dr.-Ing. W. Mannchen

Korreferent: Prof. Dr.rer.nat. W. Burkhardt

Bücherei
* Bergakademie *
Freiberg i. Sa.

65.490 a

4^o
0

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1959 bis 1964 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent bzw. Oberassistent am Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie Freiberg.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Mannchen, gebührt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1.0 <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2.0 <u>Herstellung und chemisch-analytische Untersuchung der Legierungen</u>	5
2.1 Herstellung der Legierungen	5
2.2 Chemisch-analytische Untersuchung der Legierungen	7
2.2.1 Wasserstoffbestimmung	7
2.2.2 Natriumbestimmung	8
2.2.3 Siliziumbestimmung	12
3.0 <u>Über den Wasserstoffgehalt der eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium- Legierungen</u>	14
3.1 Der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt	14
3.2 Der Wasserstoffgehalt nach einer Vakuum- behandlung	20
3.3 Der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Absteig- bzw. Gießtemperatur	23
4.0 <u>Die Entgasung der eutektischen und unter- eutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen</u>	25
4.1 Die experimentelle Durchführung der Entgasung	25
4.1.1 Die Apparatur zur Entgasung	25
4.1.2 Zur Temperaturmessung	29
4.1.3 Eichung des Volumens für den Analysenraum und Berechnung der Gasmengen	31
4.1.4 Die erhaltenen Entgasungskurven	33

	<u>Seite</u>
4.2 Die Entgasungsgeschwindigkeit	40
4.2.1 Berechnung von effektiven Diffusionskoeffizienten	41
4.2.2 Auswertung der Entgasungskurven nach einer Reaktion 1.Ordnung	60
4.2.3 Auswertung der Entgasungskurven nach einer Reaktion 2.Ordnung	61
4.3 Die Temperaturabhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit	64
5.0 <u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	76
6.0 <u>Literaturverzeichnis</u>	78

✓ 1.0 Einleitung und Problemstellung

Aluminium-Silizium-Legierungen sind auf Grund ihrer großen technischen Bedeutung als Gußlegierungen und wegen der nach Zugabe von Natrium oder Natriumsalzen zur Schmelze beim Erstarren erfolgenden feinen Ausscheidung des eutektischen Siliziums schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die letztere Erscheinung -häufig als "Veredlung" oder auch "Modifizierung" bezeichnet- wurde von PACZ (1) entdeckt und machte damit die eutektischen und untereutektischen Legierungen dieser Art erst technisch verwendbar. Von der ge-läufigen Handelsbezeichnung "Silumin" für diese Aluminium-Silizium-Legierungen ist die genannte Erscheinung auch unter dem Namen "Silumineffekt" bekannt. Man kann sagen, dass bis heute, trotz zahlreicher Versuche zur Aufklärung dieses Effektes, der Mechanismus des zur Veredlung führenden Vorganges noch nicht bekannt ist. Sehr wahrscheinlich kommt die Veredlung durch eine Beeinflussung der Keimbildung des Siliziums zustande. Die Funktion des Natriums und sein Zusammenwirken mit anderen in der Legierung enthaltenen Bestandteilen hat in dieser Hinsicht noch keine eindeutige Erklärung gefunden.

Die von CHRÉTIEN, NIPPER und PIWOWARSKY (2) veröffentlichten Messungen des Wasserstoffgehaltes von veredeltem und unveredeltem Silumin hatten gezeigt, daß veredeltes und unveredeltes Silumin einen unterschiedlichen Wasserstoffgehalt besitzen, und zwar lag dieser beim veredelten Silumin höher als beim unveredelten.

Auf Grund dieser Tatsache und von Beobachtungen, die bei der Kornfeinung von Magnesium durch Chlorieren gemacht wurden, vermutete MANNCHEN (3) eine Beteiligung des Wasserstoffs am Mechanismus des Veredlungsvorganges. Bei einer kritischen Überprüfung der von CHRÉTIEN, NIPPER und PIWOWARSKY verwendeten Lösungsmethode zur Bestimmung des Wasserstoffs in Silumin (4a) stellte sich jedoch heraus, daß dieses Analysenverfahren fehlerhafte Ergebnisse liefert (5). Damit waren

zunächst die in (2) angegebenen Wasserstoffwerte als nicht zutreffend erwiesen.

Bei Untersuchungen über die Veränderung des Wasserstoffgehaltes durch Veredlung von etwa eutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen mit durchschnittlich 12,8 % Silizium wurde daraufhin von FISCHER (6) die weit zuverlässigere Heißextraktionsmethode verwendet. Die wichtigsten bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

- 1.) Der Wasserstoffgehalt der unveredelten Legierungen liegt bei einer Gießtemperatur von 650°C im Mittel bei $0,55 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Legierung. Die veredelten Legierungen haben dagegen bei gleicher Gießtemperatur einen niedrigeren im Mittel bei $0,42 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Legierung liegenden Wasserstoffgehalt, wobei die Temperatur für Veredeln und Abstehen ebenfalls 650°C beträgt. Im veredelten Zustand wird demnach ein niedrigerer Wasserstoffgehalt gefunden, und zwar beträgt die Differenz zum Wasserstoffgehalt des unveredelten Silumins im Mittel $0,13 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Legierung. Die von MANNCHEN und FISCHER (7) übernommene Abb. 1 auf Seite 3 stellt diese durch die Untersuchung von 25 Proben erhaltenen Ergebnisse grafisch dar.
- 2.) Die Höhe des Natriumzusatzes ist ohne Einfluss auf die Höhe des Wasserstoffgehaltes. Es wurden Zusätze von 0,02 bis 0,5 % Natrium gemacht.
- 3.) Der Wasserstoffgehalt bleibt beim Veredeln unabhängig von der Abstezeit konstant auf dem unmittelbar nach dem Veredeln erreichten niedrigen Niveau, wogegen der Natriumgehalt durch Ausbrennen rasch abnimmt (z.B. innerhalb 30 Minuten von einem Gehalt von $8 \cdot 10^{-3} \%$ auf $1 \cdot 10^{-3} \%$ Na).
- 4.) Eine zweite Veredlung bewirkt keine erneute Senkung des Wasserstoffgehaltes.
- 5.) Das Einleiten von gasförmigem Wasserstoff in die Schmelze hat keinen Einfluss auf die Höhe des Wasserstoffgehaltes in der erstarrten Legierung.

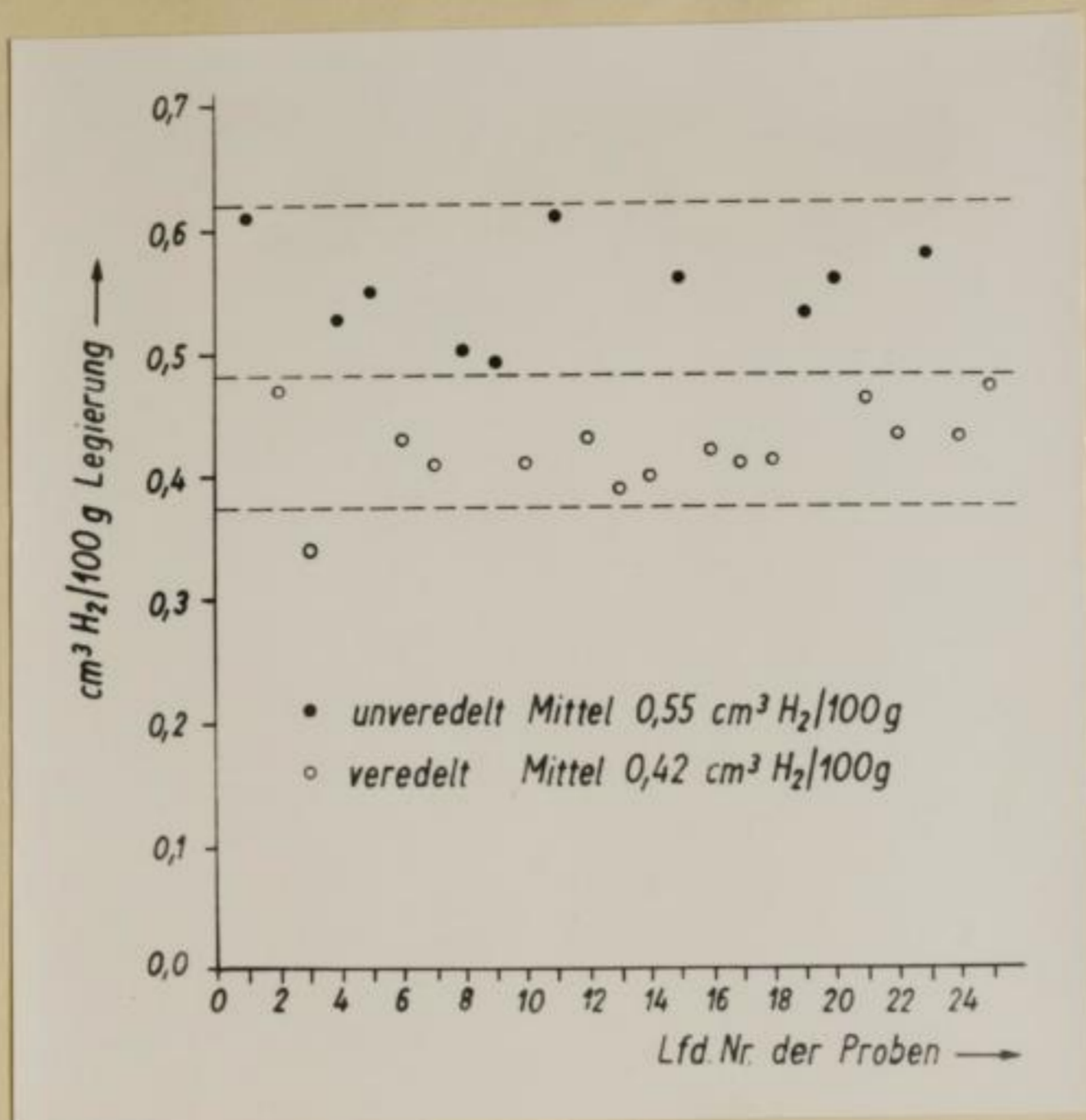


Abb. 1: Wasserstoffgehalt von etwa eutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen im veredelten und unveredelten Zustand; Siliziumgehalt durchschnittl. 12,8%; nach MANNCHEN und FISCHER (7).

✓ 6.) Alle erhaltenen Ergebnisse gelten sowohl für Kokillen- als auch für Sandguß. Auch die Höhe der gefundenen Wasserstoffgehalte ist die gleiche.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Untersuchungen über den Wasserstoffgehalt und das Verhalten des Wasserstoffs in Aluminium-Silizium-Legierungen fortgesetzt werden. In diese Untersuchungen waren eutektische und untereutektische Legierungen sowie zum Vergleich auch reines Aluminium einzubeziehen. Insbesondere war dabei festzustellen, wie die Entgasung dieser Legierungen erfolgt und ob eventuell diesbezüglich Unterschiede zwischen veredelten und unveredelten Legierungen auftreten.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen waren Legierungen mit etwa 2, 3, 5, 7, 10 und 13% Silizium und ausserdem reines Aluminium zu erschmelzen. Das Abgießen (meist in

Sand) sollte sowohl mit als auch ohne vorherigen Natriumzusatz zur Schmelze erfolgen.

Die fertigen Legierungen mußten auf ihren Gehalt an Wasserstoff, Silizium und Natrium untersucht werden.

Von den Legierungen mit etwa 3, 7 und 13 % Silizium und von reinem Aluminium sollten Entgasungskurven aufgenommen und die Geschwindigkeit der Entgasung sowie deren Temperaturabhängigkeit rechnerisch behandelt werden, um einen quantitativen Vergleich der verschiedenen veredelten und unveredelten Legierungen anstellen zu können.

Über die Durchführung der experimentellen Untersuchungen und die erhaltenen Ergebnisse wird nachfolgend berichtet.

2.0 Herstellung und chemisch-analytische Untersuchung der Legierungen

2.1 Herstellung der Legierungen

Die zur Durchführung der Versuche verwendeten Aluminium-Silizium-Legierungen wurden aus Al 99,99 (Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) und einer Aluminium-Silizium-Vorlegierung (Leichtmetallwerk Rackwitz) mit einem Siliziumgehalt von 31,6 % hergestellt. Das in einem Grafittiegel befindliche Aluminium wurde in einem Silitstab-Kammerofen bei einer Temperatur von 700°C eingeschmolzen und dann die in Brocken zerkleinerte Aluminium-Silizium-Vorlegierung darin gelöst. Nach Umrühren und Abschlacken erfolgte der Abguß in eine stehende auf etwa 350°C vorgewärmte Kokille. Schmelzsalz wurde nicht verwendet. Das erhaltene Gußstück hatte ein Gewicht von etwa 900 g und wurde in Anteile von etwa 50 g zerlegt zur Durchführung der weiteren Abgüsse.

Aus der wie eben beschrieben hergestellten Legierung wurden Rundstäbe von 19 mm Durchmesser und 190 mm Länge in Sand gegossen. Der Formsand hatte bei allen Abgüssen einen Feuchtigkeitsgehalt von durchschnittlich 6,2 % mit einer Schwankung von $\pm 0,4$ %. Aufschmelzen, Veredeln und Abstehen erfolgten unter Verwendung eines Grafittiegels in einem kleinen Muffelofen mit elektrischer Widerstandsheizung bei einer Temperatur von 700°C (Temperaturkonstanz ± 10 °C).

Das Veredeln wurde einheitlich mit einem Natriumzusatz von 0,2 % des Gußgewichtes durchgeführt. Bei einem Gußgewicht von 240 g waren demnach 0,48 g Natrium erforderlich. Diese Natriummenge hatte sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen als ausreichend erwiesen, um einerseits eine vollkommene Veredlung zu erreichen, und andererseits eine Überveredlung zu vermeiden. Die zur Veredlung verwendete Natriummenge wurde absichtlich konstant gehalten, um für alle Proben einheitliche Veredlungsbedingungen zu haben. Das Natrium wurde

in eine mit Deckel versehene zylindrische Kapsel aus der jeweils zu veredelnden Legierung unmittelbar vor dem Veredeln eingewogen. Nach dem Einwerfen dieser Kapsel in die Schmelze wurde das Natrium mit einem Sinterkorundstab gut verrührt. Veredelte Proben wurden von jeder Legierung unter sonst gleichen Bedingungen jeweils mit 15 und 30 Minuten Abstehtzeit nach Natriumzugabe vergossen. Zum Vergleich erfolgte der Abguß einer Probe ohne Natriumzusatz, jedoch unter Einhaltung aller anderen Bedingungen.

Aus den Rundstäben wurden nach Abdrehen einer Randzone von 2 mm Stärke die Probekörper für die Gasbestimmung und Bestimmung der Entgasungsgeschwindigkeit hergestellt. Ein etwa 20 mm langes Stück diente zur Anfertigung eines metallografischen Schliffes. Ungefähr 15 g wurden jeweils durch Drehen zerspant für die chemisch-analytische Bestimmung von Natrium und Silizium.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

2.2 Chemisch-analytische Untersuchung der Legierungen

2.2.1 Wasserstoffbestimmung

Der Wasserstoffgehalt der Aluminium-Silizium-Legierungen wurde durch die Heiextraktionsmethode in einer Apparatur nach RANSLEY und Mitarbeitern (8), (9), (10) bestimmt. ber Apparatur und Methode wird eingehend bei RANSLEY sowie bei FISCHER (6) berichtet, so dass hier auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Eine Erläuterung zur Arbeitsweise wird außerdem in Abschnitt 4.1.1 dieser Arbeit bei der Schilderung der durchgeführten Entgasungsversuche gegeben.

Im Prinzip handelt es sich darum, daß eine zylindrische Legierungsprobe von etwa 10 g Gewicht im Hochvakuum bei 700°C zum Schmelzen gebracht wird und das entweichende Gas in einem Analysenraum, dessen Volumen bekannt ist, gesammelt wird. Durch Druckmessung wird die gesamte Menge des gesammelten Gases bestimmt. Dann entfernt man den Wasserstoff durch ein auf 450°C erhitztes Palladium-Röhrchen aus dem Analysenraum und stellt durch erneute Druckmessung den Anteil des verbliebenen Restgases fest. Aus der Differenz beider Druckmessungen lässt sich der Anteil des Wasserstoffs berechnen. Auch die hier vorliegenden Messungen ergaben, daß etwa 95 % des aus dem Metall stammenden Gases aus Wasserstoff besteht. Man kann also bei Routinemessungen durchaus auf eine besondere Wasserstoffbestimmung verzichten. Die durchgeführte Wasserstoffbestimmung bietet jedoch eine gute Kontrolle für das richtige Arbeiten der Apparatur und dafür, dass die verwendeten Legierungsproben von normaler Beschaffenheit, d.h. zum Beispiel ohne besondere Lunker oder Gasblasen, gewesen sind. Es sei noch ergänzend bemerkt, daß vor jeder Gasbestimmung ein zwei Stunden dauerndes Ausheizen des Quarzrohres bei 800°C erfolgte. Erst dann wurde die Probe mittels der magnetischen Einschiebevorrichtung auf ihren Platz im Sinterkorundrohr gebracht. Die Entgasung wurde

meist drei Stunden lang durchgeführt. Nach dieser Zeit ist praktisch kein weiterer Druckanstieg mehr zu verzeichnen.

Über die Ergebnisse der Wasserstoffbestimmungen wird in 3.0 berichtet.

2.2.2 Natriumbestimmung

Die Bestimmung des Natriums erfolgte in Anlehnung an die von GINSBERG (4b) für Aluminium gegebene Arbeitsvorschrift, die auch von FISCHER (6) auf Silumin übertragen wurde. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit stellte sich heraus, daß in dem als Löserückstand zurückbleibenden Silizium ein Teil des Natriums ungelöst bleibt und sich damit der Bestimmung entzieht. Es wurde daher auch in diesem Löserückstand nach der weiter unten gegebenen Arbeitsvorschrift das Natrium bestimmt.

Arbeitsvorschrift

zur Natriumbestimmung im salzsäurelöslichen Anteil (alpha-Mischkristall) der eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen:

1 g Späne werden in einem hohen Quarzbecherglas von 250 ml Inhalt mit 25 ml bidestilliertem Wasser übergossen. Dazu gibt man dann in mehreren Anteilen 30 ml 1 : 1 verdünnte Salzsäure. Nach Abklingen der heftigen Löserreaktion läßt man auf der Heizplatte kurze Zeit kochen und läßt dann warm stehen. Nach 1 1/2 Stunden haben sich die Späne zersetzt. Man filtriert noch warm in einen 100 ml-Meßkolben unter Verwendung eines harten Filters, das man vorher mehrmals mit 1:1 verdünnter Salzsäure und bidestilliertem Wasser gewaschen hat. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat im Kolben mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Diese Lösung wird unmittelbar zur flammenfotometrischen Messung des Natriumgehaltes verwendet. Benutzt

wurde hierzu das Flammenfotometer des VEB Carl Zeiss, Jena, mit dem Natriuminterferenzfilter NaI 59. Die untersuchten veredelten Legierungen ergaben meist 20 bis 60 Skalenteile Ausschlag am Zeißschen Skalengalvanometer. Die abgelesenen

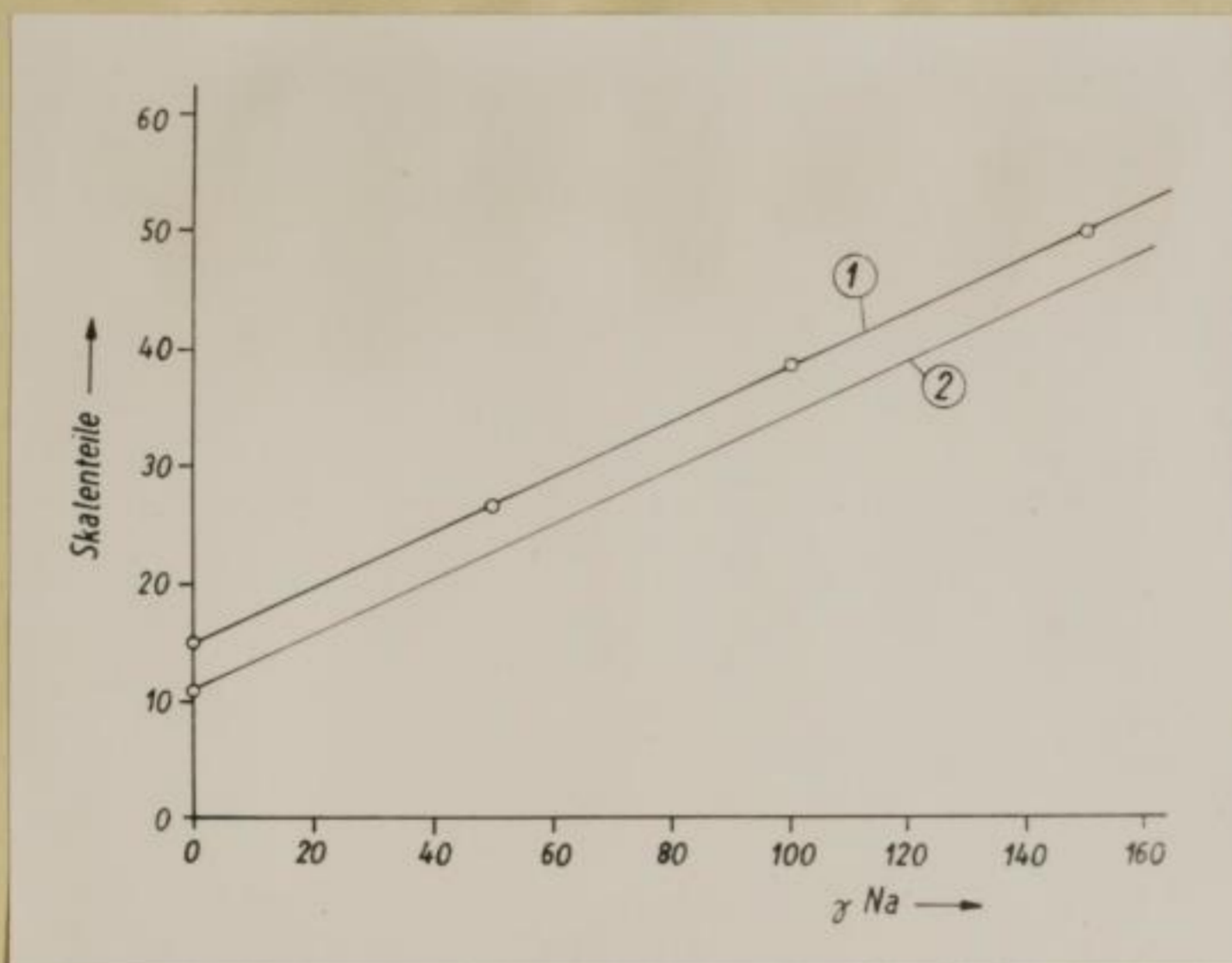


Abb. 2: Eichkurve zur flammenfotometrischen Natrium-Bestimmung im salzsäurelöslichen Anteil (alpha-Mischkristall)

Skalenteile wurden mittels der in Abb. 2 dargestellten Eichkurve ausgewertet. Diese wurde erhalten, indem Proben der unveredelten Legierung auf die gleiche Weise wie oben beschrieben behandelt wurden, es erfolgte jedoch vor dem Auffüllen des Filtrates jeweils die Zugabe einer bestimmten Menge Kochsalzlösung

(0, 10, 20 bzw. 30 ml einer Kochsalzlösung von 5 γ Na/ml, entsprechend 0, 50, 100 bzw. 150 γ Na-Zusatz). Der Skalennullpunkt wurde bei geschlossenem Verschluß eingestellt. Der Skalendepunkt wurde mittels einer Eichprobe mit 150 γ Na-Zusatz auf 50 Skalenteile begrenzt, was durch Einstellen der Blendenöffnung bei etwa 25 zu erreichen ist. Der Pressluftdruck betrug 0,3 kp/cm². Der günstigste Acetylendruck von etwa 45 bis 48 mm Wassersäule wurde für jede neue Acetylenfüllung durch Aufnahme einer Acetylen-Druck-Fotostrom-Charakteristik ermittelt. Wie aus Kurve 1 in Abb. 2 ersichtlich, ergibt 1 g unveredelte Legierungsprobe ohne Natriumzusatz eine Anzeige von 15 Skalenteilen, während die verwendeten Chemikalien allein -d.h. also ohne

Metallprobe- einen Ausschlag von 11 Skalenteilen ergeben (vgl. Kurve 2 in Abb. 2). Diese Werte wurden bei allen Messungen mit ± 1 Skalenteil Abweichung erhalten. Kurve 2 in Abb. 2 wurde durch Parallelverschiebung der Kurve 1 erhalten und erlaubt die grafische Ermittlung des Absolutgehaltes an Natrium aus der jeweils erhaltenen Skalenanzeige. Rechnerisch erhält man: $\gamma \text{ Na} = 4,285 \cdot \text{Skalenteile} - 11$. Man entnimmt Abb. 2, daß die unveredelten Legierungsproben etwa $18 \gamma \text{ Na}/1 \text{ g}$, d. s. 0,0018 Gew.% Natrium, enthalten. Die in dieser Arbeit angegebenen Natriumgehalte sind immer derartige aus Kurve 2 in Abb. 2 erhaltene Absolutwerte, die noch um den nach der folgenden Arbeitsvorschrift bestimmten Natrium-Anteil im eutektischen Silizium erhöht sind.

Arbeitsvorschrift

zur Natriumbestimmung im salzsäureunlöslichen Anteil (eutektisches Silizium) der eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen:

Der Silizium-Rückstand wird aus 2 x 2,5 g Probespänen gewonnen. Man behandelt diese Einwaage in Quarzbechergläsern in analoger Weise wie vorhin beschrieben mit verdünnter Salzsäure und filtriert durch ein hartes Filter in einen 250 ml-Meßkolben. Das Filtrat ist nach der oben gegebenen Vorschrift zur flammenfotometrischen Natriumbestimmung im salzsäurelöslichen Anteil der Legierungen verwendbar. Die beiden Filter mit dem Siliziumrückstand werden im Trockenschrank getrocknet und dann über einer Platinschale verbrannt. Verkohlte Filterreste wirft man in die Schale. Man gibt nun 25 ml 40 %ige Flußsäure p.A. hinzu und löst den schwarzen Siliziumrückstand durch tropfenweise Zugabe (etwa 15 Tropfen) von konzentrierter Salpetersäure auf. Nach beendeter Reaktion schwimmen nur noch die verkohlten Filterreste in der Flüssigkeit. Man gibt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, dampft ein und raucht ab. Anschliessend wird kurze Zeit schwach geglüht, bis die Filter-

reste verbrannt sind. Der verbleibende Rückstand wird mit 15 ml 1:1 verdünnter Salzsäure und 25 ml bidestilliertem Wasser aufgenommen und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Nach dem Auffüllen und Umschütteln wird das Natrium flammenfotometrisch bestimmt. Die Bedingungen am Flammenfotometer sind die gleichen wie vorher beschrieben. Bei gleichbleibender Arbeitsweise ergeben die benutzten Chemikalien und Filter einen Blindwert von 16 Skalenteilen. Die verwendeten Filter sind vor Benutzung mit verdünnter Salzsäure zu waschen. Natürlich sind die Chemikalien immer in genau gleichen Mengen zuzugeben. Die Eichkurve 1 in Abb. 3 wurde mit Natriumchlorid-

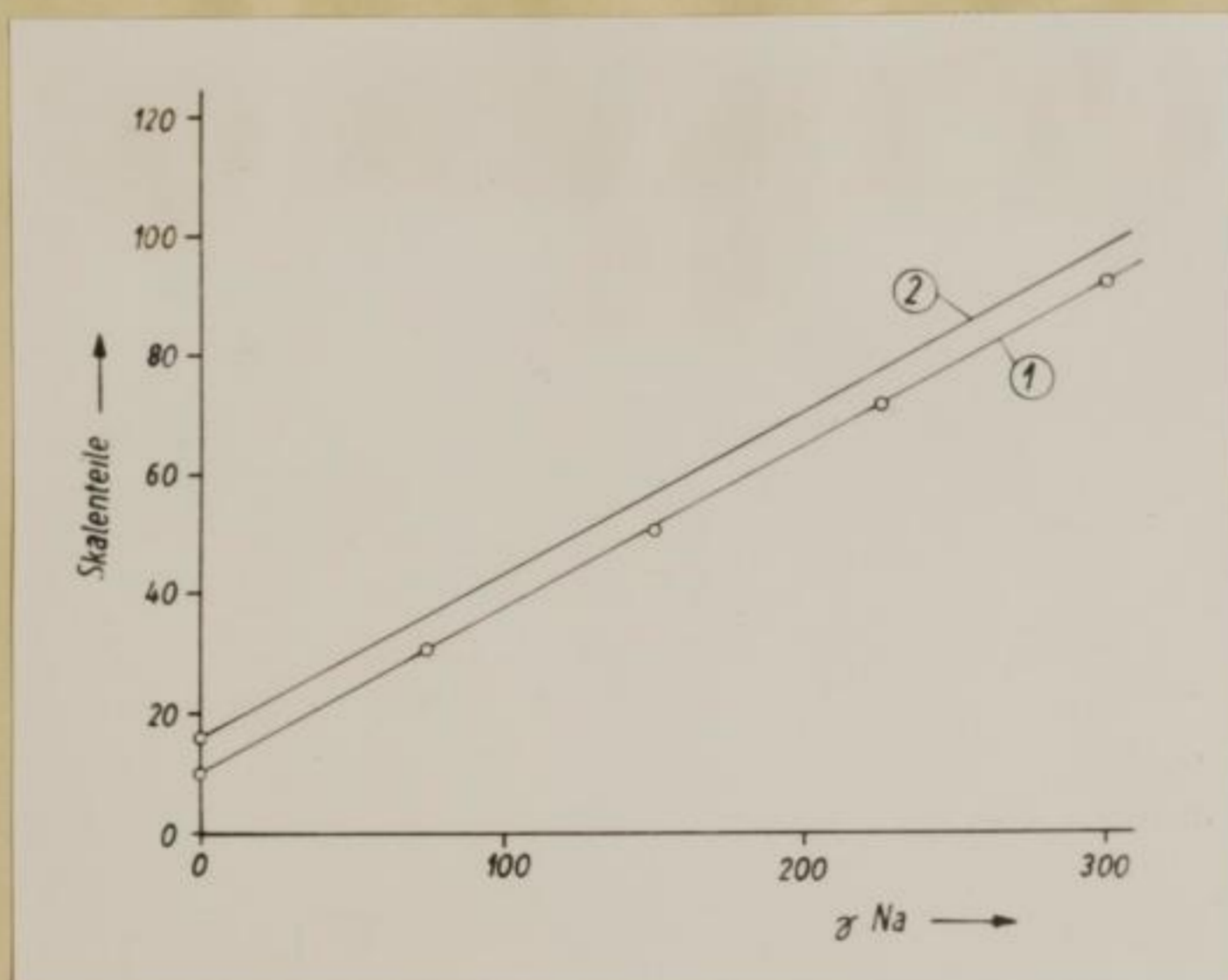


Abb. 3: Eichkurve zur flammenfotometrischen Natrium-Bestimmung im salzsäureunlöslichen Anteil (eutektisch ausgeschiedenes Silizium)

lösungen erhalten, denen je 15 ml 1:1 verdünnte Salzsäure zugesetzt waren. Die Lösung ohne Natriumchloridzusatz ergibt einen Ausschlag von 10 Skalenteilen. Kurve 2 in Abb. 3 dient zur Ermittlung des Natriumgehaltes aus den Galvanometeraus-

schlägen. Diese Kurve wurde durch Parallelverschiebung der Kurve 1 durch den Blindaus-

schlag von 16 Skalenteilen erhalten. Man kann den Natriumgehalt auch aus der Steigung dieser Geraden berechnen nach: $\gamma \text{ Na} = 3,580 \cdot \text{Skt} - 16$, wenn Skt die Anzahl der Skalenteile bedeutet, die am Galvanometer abgelesen wurde und 16 Skalenteile als Blindwert abzuziehen sind. Die Galvanometeranzeige lag bei den untersuchten Legierungsproben etwa zwischen 30 und 140 Skalenteilen.

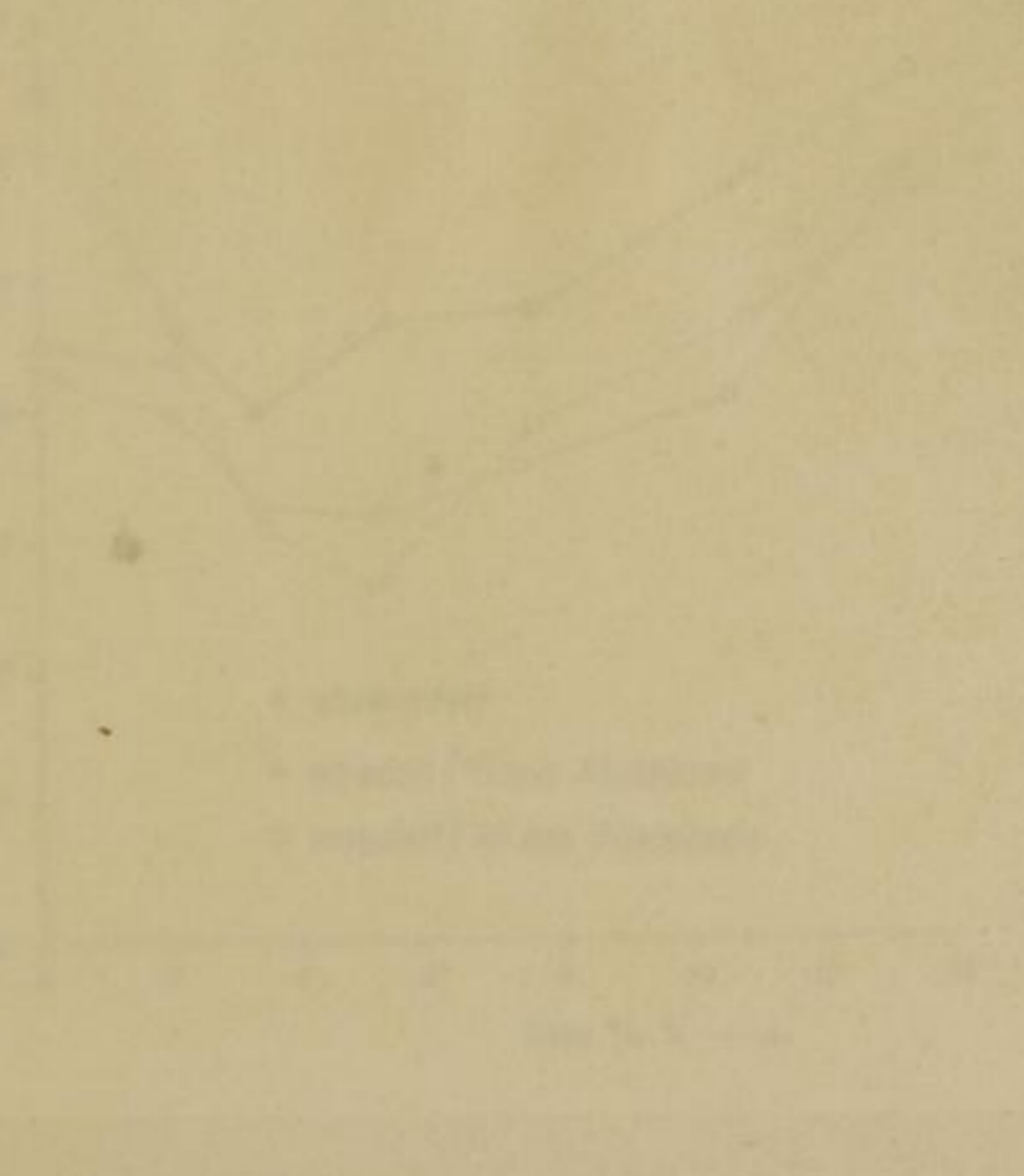
2.2.3 Siliziumbestimmung

Der Siliziumgehalt der hergestellten Legierungen wurde nach der bei GINSBERG (4b) beschriebenen Methode REGELSBERGER-WEISS durchgeführt. Die den vorliegenden Verhältnissen angepasste Arbeitsvorschrift lautet:

Man wiegt je nach Gehalt an Silizium 0,5 bzw. 1 g Späne in eine vorher mit Atznatron ausgeschmolzene Nickelschale, gibt 2 g Atznatronplättchen und allmählich 10 ml Wasser hinzu. Dabei wird die Schale mit einem Uhrglas abgedeckt. Anschliessend wird der Schaleninhalt etwa 5 Minuten erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Danach spritzt man Uhrglas und Schalenrand ab und läßt völlig erkalten. Inzwischen hat man in ein hohes Becherglas von 400 ml Inhalt 50 ml 1:1 verdünnte Schwefelsäure gegeben und gießt nun den Schaleninhalt vorsichtig unter dauerndem Umrühren in die Säure. Die Nickelschale spült man mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser aus. Nach Zugabe von 10 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure wird unter Umrühren erhitzt und bis zur Salzausscheidung eingedampft. Man läßt mindestens eine Stunde stark rauchen. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei mit 10 ml 1:1 verdünnter Salzsäure versetzt und nach Zugabe von 100 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Danach läßt man auf 60°C abkühlen und gibt 10 ml frisch bereitete 1 %ige wässrige Gelatinelösung unter Rühren hinzu. Nach dem Absitzen der Kieselsäure wird durch ein mittleres Filter abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 60°C warmem Wasser, dem 5 g Gelatine und 60 ml konzentrierte Salzsäure pro Liter zugesetzt sind, etwa fünf mal ausgewaschen. Man verascht das Filter mit dem Niederschlag im Platintiegel und glüht eine Stunde in der Muffel bei 1000°C. Nach dem Erkalten im Exsiccator wiegt man den Tiegel mit dem Siliziumdioxid, raucht unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und einiger ml Flußsäure zweimal zur Trockne, glüht und wiegt erneut. Die Differenz beider Wägungen entspricht dem im Tiegel vorhanden

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

gewesenen Siliziumdioxid und ergibt nach Multiplikation mit 0,4672 die in der Legierungseinwaage enthaltene Siliziummenge. Das Abrauchen mit Flußsäure hat sich als unbedingt notwendig erwiesen, da die Rohkieselsäure wechselnde Mengen Verunreinigungen enthält.



3.0 Über den Wasserstoffgehalt der eutektischen und unter-eutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen

3.1 Der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt

Bei der Verfolgung der Entgasung der hergestellten Aluminium-Silizium-Legierungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur, worüber in 4.0 berichtet wird, wurden auch die Gesamtgehalte an Wasserstoff nach Totalentgasung erhalten. Von einem

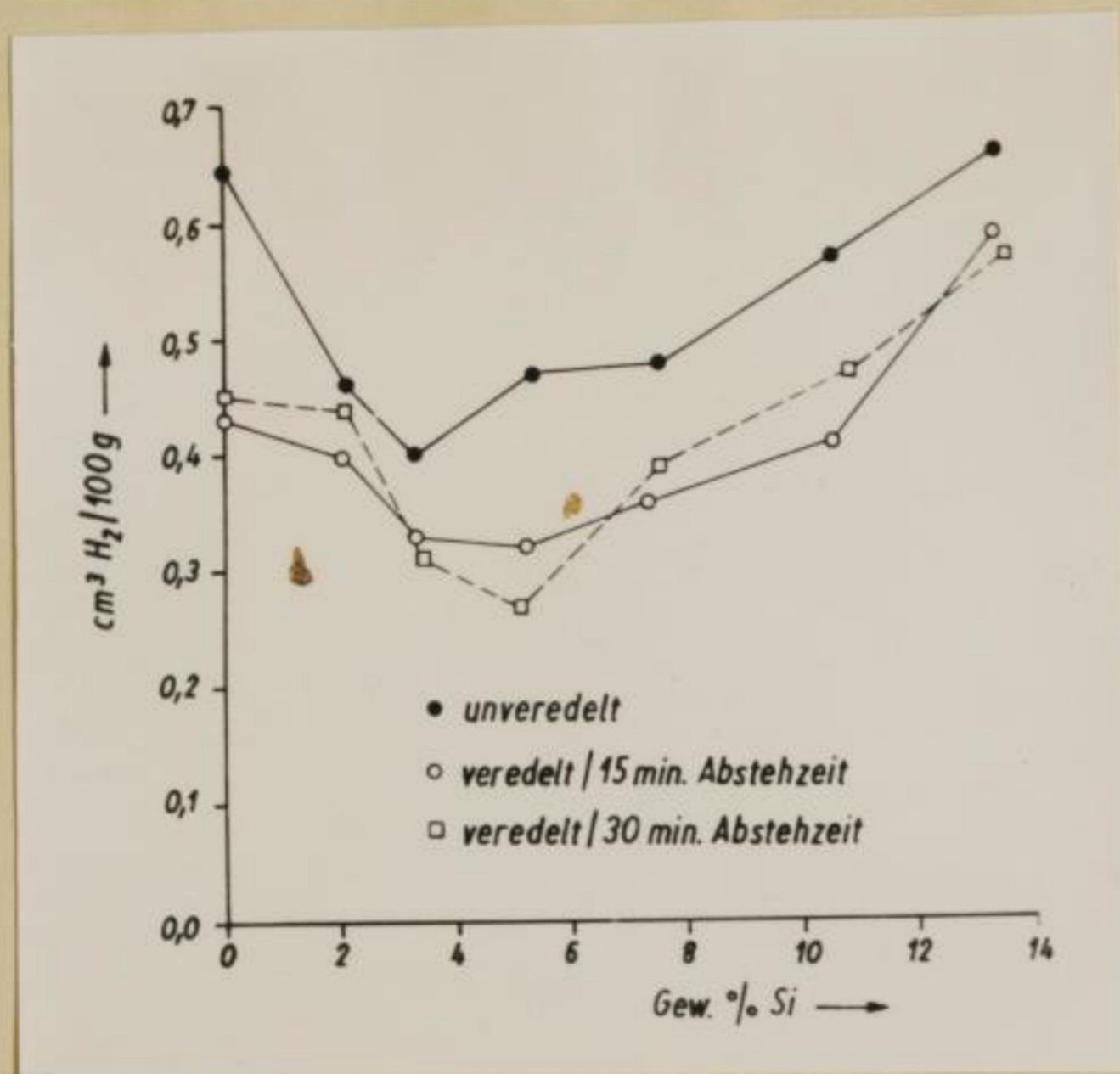


Abb.4: Mittelwerte der Wasserstoffgehalte von Aluminium-Silizium-Legierungen im veredelten und unveredelten Zustand.

Teil der Legierungen wurden nur Bestimmungen des Gesamtwasserstoffgehaltes durchgeführt. Die Zahlenwerte dieser Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 auf Seite 15 enthalten. Die Mittelwerte sind in Abb. 4 in Abhängigkeit vom Gehalt an Gesamt-Silizium aufgetragen. In die Messungen wurden etwa eutektische Legierungen mit einbezogen, um den Anschluß an die Ergebnisse von FISCHER (6) herzustellen. Außerdem wurde auch reines Aluminium der gleichen Behandlung unterworfen und untersucht. Aus Abb. 4 ist zunächst ersichtlich, daß alle veredelten Legierungen einen niedrigeren Wasserstoffgehalt besitzen als die unveredelten. Damit wird die gleiche von FISCHER (6) für etwa eutektische Aluminium-Silizium Legierungen gemachte Feststellung bestätigt (vgl. Abb. 1 auf

Teil der Legierungen wurden nur Bestimmungen des Gesamtwasserstoffgehaltes durchgeführt. Die Zahlenwerte dieser Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 auf Seite 15 enthalten. Die Mittelwerte sind in Abb. 4 in Abhängigkeit vom Gehalt an Gesamt-Silizium aufgetragen. In die Messungen wurden etwa eutektische Legierungen mit einbezogen, um den Anschluß an die

Bezeichnung der Probe	Gew.% Si	Wasserstoffgehalt (Mittel) cm ³ /100 g Legierung	Einzelwerte
G 1	0,00	0,64	0,65/0,65/ 0,64/0,64/ 0,61
F 1	2,07	0,46	0,46
A 1	3,28	0,41	0,38/0,43/ 0,42
A 2	3,10	0,39	0,39
A 5	3,50	0,40	0,38/0,43/ 0,38/0,40
C 1	5,34	0,47	0,45/0,49
B 1	7,42	0,49	0,49
B 2	7,46	0,45	0,46/0,43
B 5	7,56	0,51	0,49/0,52
E 1	10,46	0,57	0,59/0,55
D 1	13,26	0,66	0,66

Tabelle 1: Wasserstoffgehalte der unveredelten Legierungen

Bezeichnung der Probe	Gew.% Si	Wasserstoffgehalt (Mittel) cm ³ /100 g Legierung	Einzelwerte
C 2	0,00	0,43	0,42/0,43 0,42/0,43
F 2	2,01	0,40	0,40
A 3	3,32	0,34	0,33/0,36/ 0,32
A 6	3,30	0,32	0,34/0,28/ 0,33/0,34
C 2	5,14	0,32	0,32
B 3	7,06	0,34	0,34
B 6	7,46	0,38	0,41/0,38/ 0,36
E 2	10,54	0,41	0,41
D 2	13,23	0,59	0,59

Tabelle 2: Wasserstoffgehalte der veredelten Legierungen nach 15 Minuten Abstezeit

Bezeichnung der Probe	Gew.% Si	Wasserstoffgehalt (Mittel) cm ³ /100 g Legierung	Einzelwerte
G 3	0,00	0,45	0,45
F 3	2,11	0,44	0,44
A 7	3,40	0,31	0,31
C 3	5,06	0,27	0,27
B 4	7,66	0,39	0,40/0,38
B 7	7,34	0,39	0,39
E 3	10,83	0,47	0,47
D 3	13,50	0,57	0,57

Tabelle 3: Wasserstoffgehalte der veredelten Legierungen nach 30 Minuten Abstezeit

Seite 3). Neu ist, daß dies auch auf untereutektische Legierungen zutrifft, und interessanterweise zeigt auch reines Aluminium den gleichen Effekt.

Die Abstezeit nach Zugabe des Natriums hat keinen deutlichen Einfluß auf den Wasserstoffgehalt. Die Kurve für die Legierungsproben mit 30 Minuten Abstezeit liegt einmal etwas über und ein andermal etwas unter der für die Legierungsproben mit 15 Minuten Abstezeit. Diese Schwankungen sind durch natürliche Streuungen der Wasserstoffwerte bedingt. Es ist daher berechtigt, die Wasserstoffgehalte als unabhängig von der Abstezeit zu betrachten.

Es ist bemerkenswert, daß alle Kurven durch ein Minimum laufen. Die Lage dieses Minimums läßt sich nicht genau angeben. Man kann aber annehmen, daß es unterhalb eines Gesamt-Siliziumgehaltes von 3 % liegt. Es wird vermutet, daß es bei Einstellung des Gleichgewichtes bei der Zusammensetzung des gesättigten alpha-Mischkristalles, d.h. bei 1,65 % Si, liegt. In Abb. 6 ist die Lage dieses Minimums angedeutet. Betrachtet man den absteigenden Teil der Kurven, so kann man sagen, daß im alpha-Mischkristall umso weniger Wasserstoff enthalten ist, je mehr Silizium er enthält. Im aufsteigenden Teil der Kurven dagegen ist der Wasserstoffgehalt umso höher, je mehr Silizium außerhalb des alpha-Mischkristalles vorhanden ist, wobei die Menge an alpha-Mischkristallen, deren Zusammensetzung sich jetzt nicht mehr ändert, abnimmt.

Man kann annehmen, daß die in der erstarrten Legierung gefundenen Wasserstoffmengen etwa die Löslichkeitsverhältnisse in der Schmelze wiedergeben. Festes Aluminium löst z.B. bei 660°C nur 0,036 cm³ Wasserstoff/100 g, während flüssiges Aluminium bei der gleichen Temperatur 0,69 cm³ Wasserstoff/100 g aufnimmt (11). Löslichkeitsuntersuchungen an geschmolzenen Aluminium-Silizium-Legierungen haben BAUKLOH und OESTERLEN (12) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abb. 5 gibt die von ihnen bei 700°C erhaltenen Ergebnisse wieder, die mit den hier vorliegenden

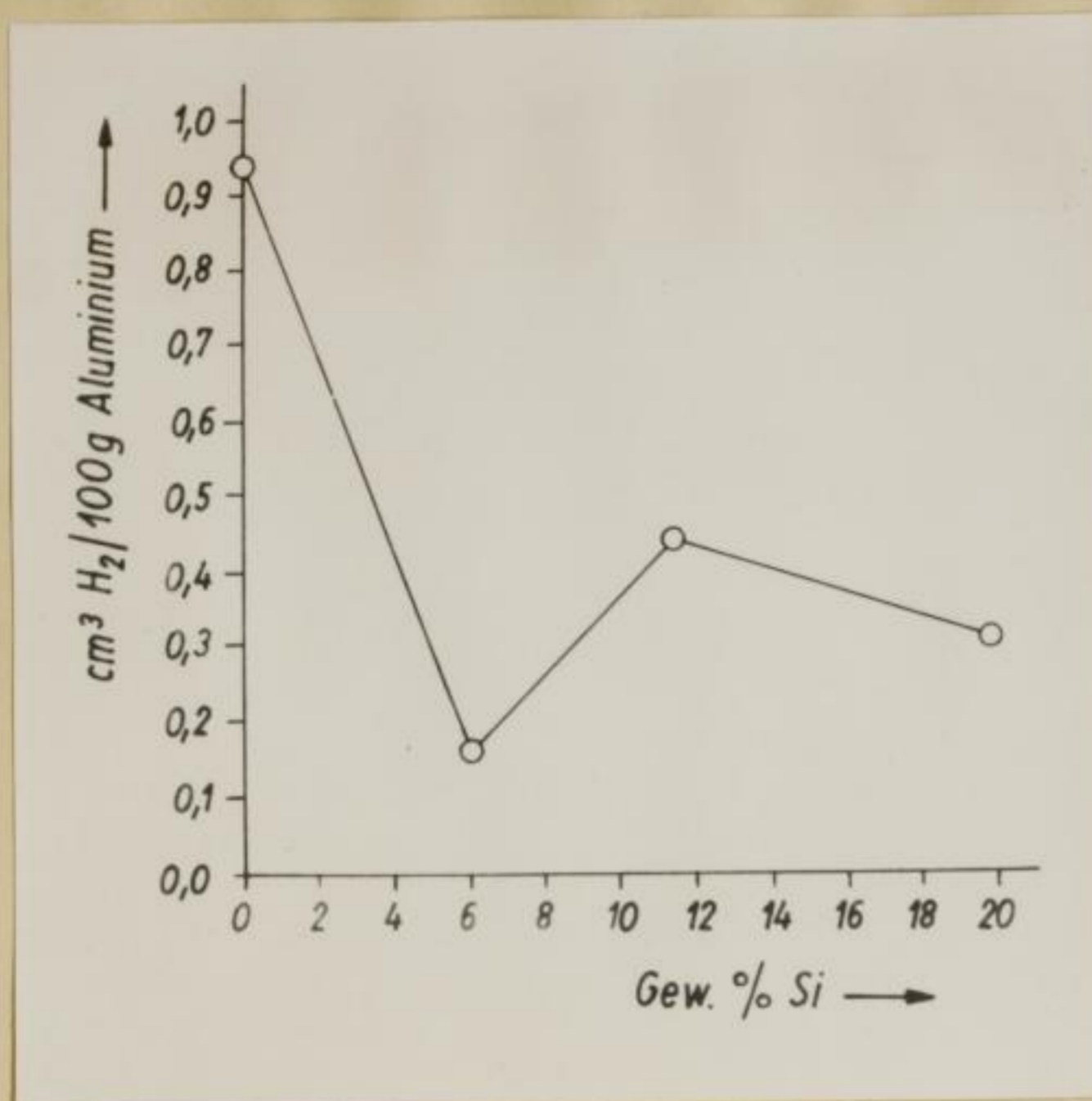


Abb. 5: Einfluß von Silizium auf die Wasserstofflöslichkeit von Aluminium bei 700°C; nach BAUKLOH und OESTERLEN.

hängigkeit vom Siliziumgehalt, d.h. bei steigendem Siliziumgehalt ergibt sich anfangs ein Absinken der Löslichkeit für Wasserstoff, und nach dem Durchlaufen eines Minimums geht die Kurve in einen Anstieg über. Allerdings haben BAUKLOH und OESTERLEN in dem hier zur Diskussion stehenden Teil der Kurve nur Legierungen bei 6,0 und 11,4 Gew. % Silizium untersucht, so daß über die genaue Lage des Minimums sich nichts aussagen läßt. Vergleicht man unsere an erstarrten Legierungen erhaltenen Werte, so darf man annehmen, daß dieses Minimum bei niedrigeren Siliziumgehalten liegt, als es die Abb. 5 zeigt. Der Wasserstoffgehalt des reinen Aluminiums dürfte bei BAUKLOH und OESTERLEN etwas zu hoch liegen. Nach neueren Messungen von EICHENAUER, HATTENBACH und PEBLER (13) lösen sich in reinem Aluminium bei 700°C 0,63 cm³ Wasserstoff/100 g, welcher Wert dem von uns in festem Aluminium nach dem Gießen bei einer Temperatur von 700°C gefundenen entspricht. OPIE und GRANT, die ebenfalls Messungen der Löslichkeit von Wasserstoff in geschmolzenen Aluminium-

Messungen ohne Natriumzusatz vergleichbar sind, da die Schmelz- und Gießtemperatur ebenfalls 700°C beträgt. Die von BAUKLOH und OESTERLEN gefundenen Wassermengen entsprechen etwa den in dieser Arbeit erhaltenen. Ebenso ergibt sich für die flüssigen Legierungen ein analoger Verlauf der Kurve in Ab-

Silizium-Legierungen durchführten, konnten jedoch kein deutliches Minimum der Löslichkeit feststellen (14).

In Abb. 6 sind die Werte der Einzelmessungen aus den Tabellen 1 bis 3 eingetragen. Durch die Meßpunkte der Legierungen von etwa 3 bis 13 Gew. % Silizium wurden die mittleren Geraden gelegt, die sich durch Ausgleichsrechnung

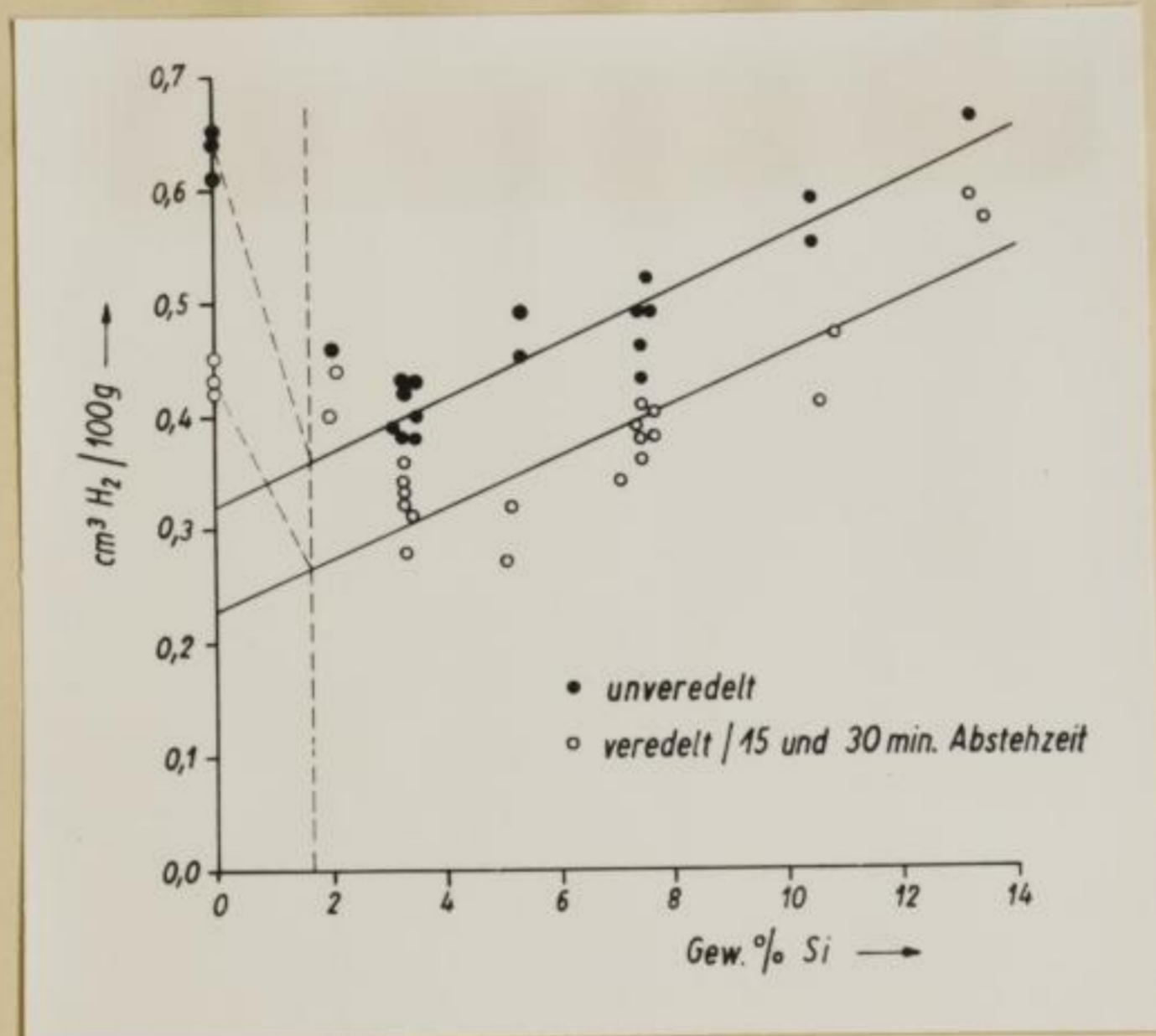


Abb. 6: Einzelwerte der Wasserstoffbestimmungen und mittlere Geraden für Silizium-Gehalte von 3 bis 13 % für veredelte und unveredelte Legierungen (vgl. hierzu Abb. 1 für etwa eutektische Legierungen).

ergeben. Für die unveredelten Legierungsproben ergibt sich aus den 18 Einzelwerten folgende Beziehung für den Wasserstoffgehalt:

$$\text{cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ g} = 0,320 + 0,0237 \cdot \% \text{ Si} \quad 1)$$

Für den Wasserstoffgehalt der veredelten Legierungsproben (15 und 30 Minuten Abstehtzeit) errechnet sich aus den 21 Einzelwerten:

$$\text{cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ g} = 0,232 + 0,0221 \cdot \% \text{ Si} \quad 2)$$

Die Geraden laufen praktisch parallel zueinander, so daß man abgerundet schreiben kann:

$$\text{für unveredelte Legierungen: } \text{cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g} = 0,32 + 0,023 \cdot \% \text{ Si} \quad 3)$$

$$\text{für veredelte Legierungen: } \text{cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g} = 0,23 + 0,023 \cdot \% \text{ Si} \quad 4)$$

Diese Beziehungen gelten für Veredlungs-, Absteht- und Gießtemperaturen von 700°C und Siliziumgehalte von etwa 3 bis 13 Gew.%. Als Differenz beider Geraden erhält man für gleiche Siliziumgehalte $0,09 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$. Um diesen Betrag sind die Wasserstoffgehalte der veredelten Legierungen durchschnittlich niedriger als die der unveredelten. FISCHER (6) hatte für etwa eutektische Aluminium-Silizium-Legierungen im gleichen Sinne eine Differenz von $0,13 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$ bei einer Gießtemperatur von 650°C erhalten (vgl. Abb.1).

Die durch obige Messungen gemachten Feststellungen der Unabhängigkeit der Abnahme des Wasserstoffgehaltes von der Menge des gebildeten Eutektikums, bestätigt die bereits früher ausgesprochene Vermutung (7), daß dieser Wasserstoffverlust mit dem Mechanismus der Veredlung nicht im Zusammenhang steht. Wäre nämlich dieser Mechanismus irgendwie mit dem gefundenen Wasserstoffverlust verknüpft, so hätte sich eine deutliche Abhängigkeit dieses Verlustes von der Menge des eutektisch ausgeschiedenen Siliziums zeigen müssen. Die zum Vergleich durchgeführten Schmelzen mit reinem Aluminium sind ein eindeutiger Beweis dafür, daß die Entfernung des Wasserstoffs allein eine Wirkung des Natriumzusatzes ist. Es wird angenommen, daß durch den Natriumzusatz ein Teil des Wasserstoffs unter Bildung von Natriumhydrid, das in die Schlacke geht, entfernt wird. Die Einstellung eines Löslichkeitsgleichgewichtes für den Wasserstoff verhindert die weitere Entfernung durch Erhöhung des Natriumzusatzes bzw. durch eine zweite Veredlung (vgl. hierzu die Ergebnisse in (6) bzw. (7) über den Wasserstoffgehalt bei Zugabe ver-

schiedener Natriummengen und nach einer zweiten Veredlung).

3.2 Der Wasserstoffgehalt nach einer Vakuumbehandlung

Nachdem alle bisherigen Messungen des Wasserstoffgehaltes ergeben hatten, daß der Wasserstoffgehalt der veredelten Legierungen immer niedriger ist als derjenige der unveredelten, sollte festgestellt werden, welche Werte der Wasserstoffgehalt nach einer vorherigen Vakuumbehandlung der Schmelze annimmt. Bei den vorher beschriebenen Untersuchungen wurden die Legierungen in normaler Ofenatmosphäre, d.h. unter Luftzutritt aufgeschmolzen, veredelt und abstehen gelassen. Im Gegensatz dazu wurden die Legierungen H1, H2, H3, H4 und K1 mit einem Siliziumgehalt von etwa 13 Gewichtsprozenten wie folgt behandelt: Das Aufschmelzen erfolgte in einem Vakuumofen unter dem Vakuum einer Dreh-

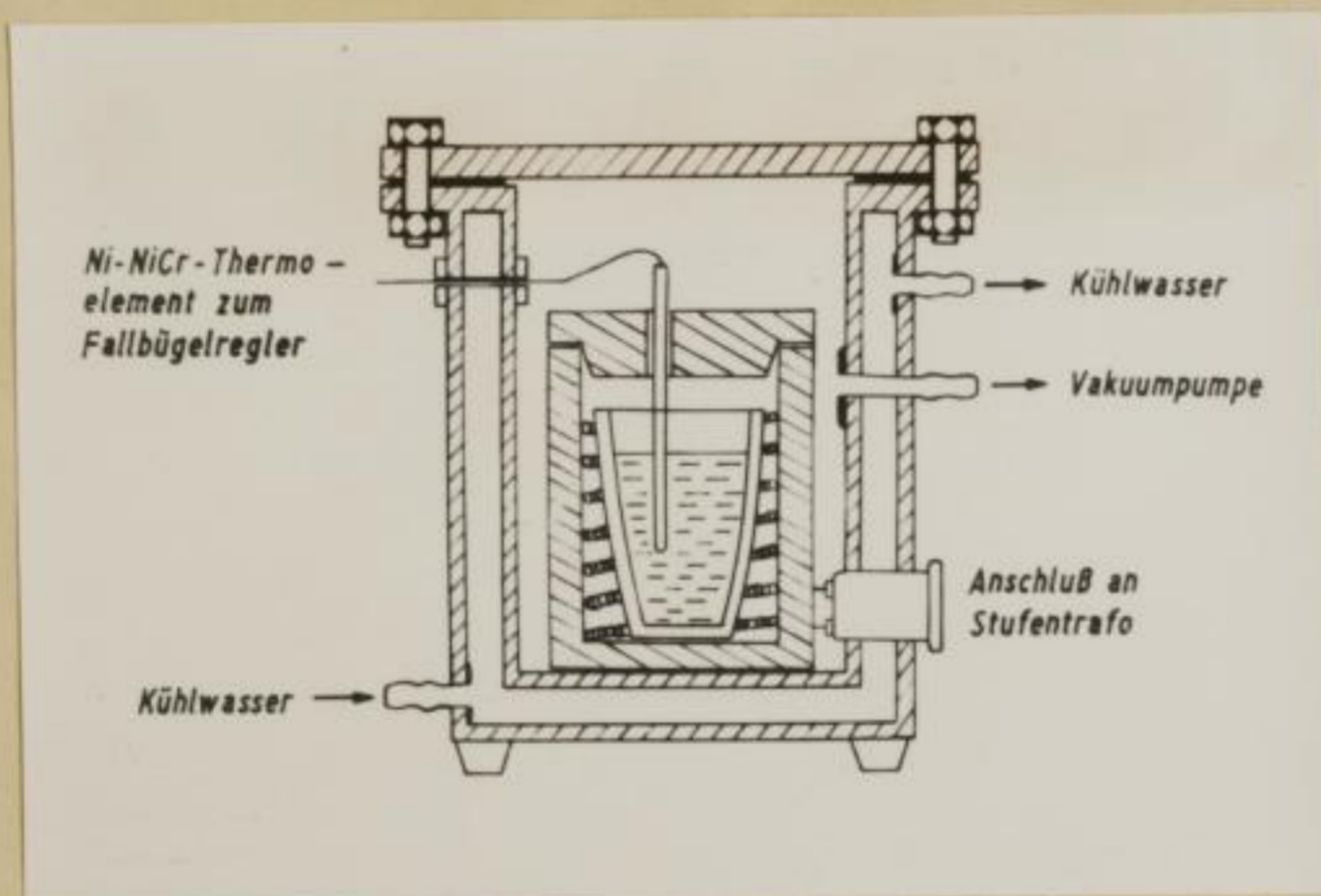


Abb.7: Vakuumschmelzofen, schematisch

als 0,2 Torr zurückgegangen. Bei laufender Vakuumpumpe wurde nun die Schmelze bei 700°C sieben Stunden lang entgast. Danach wurde über einen Dreiweghahn durch den Vakuumstutzen des Ofens langsam Argon bis zum Druck der Außenatmosphäre eingelassen. Den Schmelzen der Legierungen H2 und H4 wurden

schieberpumpe.

Abb.7 zeigt eine schematische Skizze des verwendeten Vakuumofens. Das Vakuum wurde durch ein Grobmanometer kontrolliert.

Etwa eine Stunde nach dem Anheizen war der Druck, der vorher einige Torr betrug, auf weniger

nach dem Öffnen des Ofendeckels 0,2 Gewichtsprozent Natrium zum Veredeln zugegeben. Dabei wurde in den Tiegelraum laufend Argon eingeleitet. Das verwendete Argon war vorher mit Silicagel getrocknet worden. Nach 15 Minuten Abstehtzeit wurde die Schmelze H2 in Sand und die Schmelze H4 in eine auf 350°C vorgewärmte gußeiserne Kokille vergossen. Die Schmelzen H1 und H3 wurden ganz analog behandelt, nur der Natriumzusatz unterblieb. Um den Einfluß der Manipulationen des Öffnens, Argoneinleitens und Vergießens auf den Wasserstoffgehalt feststellen zu können, wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Legierung K1 erschmolzen, die Erstarrung der Schmelze erfolgte diesmal aber im Vakuum. Die Ergebnisse der chemisch-analytischen Untersuchung dieser Legierungen sind unter Angabe ihrer besonderen Behandlung in Tabelle 4 enthalten. Betrachtet

Bezeichnung d. Legierung	Zustand	gegossen in	Gew.% Si	Gew.% Na	cm ³ H ₂ /100g ²
H 1	unveredelt	Sand	13,18	0,6 · 10 ⁻³	0,24
H 2	veredelt	Sand	13,70	58,9 "	0,37
H 3	unveredelt	Kokille	13,18	0,6 "	0,21
H 4	veredelt	Kokille	13,15	58,6 "	0,30
K 1	unveredelt	im Ofen erstarrt	13,12	0,6 "	0,15

Tabelle 4: Ergebnisse nach einer Vakuumbehandlung

man die Werte für die Wasserstoffgehalte, so fällt auf, daß nach vorheriger Vakuumbehandlung die veredelten Legierungen einen höheren Wasserstoffgehalt haben als die unveredelten. Vergleicht man die einzelnen Proben untereinander, so zeigt sich, dass der Wasserstoffgehalt allein durch das Vergießen in die Kokille bzw. in Sand zunimmt. Im ersteren Falle beträgt diese Zunahme 0,06 cm³ H₂/100 g (Legierung H3), im letzteren Fall 0,10 cm³ H₂/100 g (Legierung H1) gegenüber der nichtvergossenen Legierung K1. Bei Zugabe von Natrium zum Veredeln steigt der Wasserstoffgehalt nochmals um einen Betrag von 0,09 cm³ H₂/100 g (Legierung H4) bzw. 0,12 cm³ H₂/

100 g (Legierung H₂). In Tabelle 5 sind diese Differenzen übersichtlich zusammengestellt. Abb. 8 gibt eine grafische Darstellung der Zahlenwerte aus Tabelle 5.

Bezeichnung und Zustand d. Probe	Wasserstoff insgesamt cm ³ /100 g	Wasserstoff-zunahme gegen- über nichtver- goss. Leg. K1	Wasserstoff- aufnahme durch cm ³ / 100 g
K1 unveredelt, nicht vergoss.	0,15	0,00	- -
H3 Kokille, unveredelt	0,21	0,06	Ver- gieß.in Kokille 0,06
H4 Kokille veredelt	0,30	0,15	Zugabe 0,09 von Na
H1 Sand, unveredelt	0,25	0,10	Ver- gieß.in Sand 0,10
H2 Sand, veredelt	0,37	0,22	Zugabe 0,12 von Na

Tabelle 5: Veränderung des Wasserstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Behandlung nach vorheriger Entgasung im Vakuum (siehe auch Abb.8).

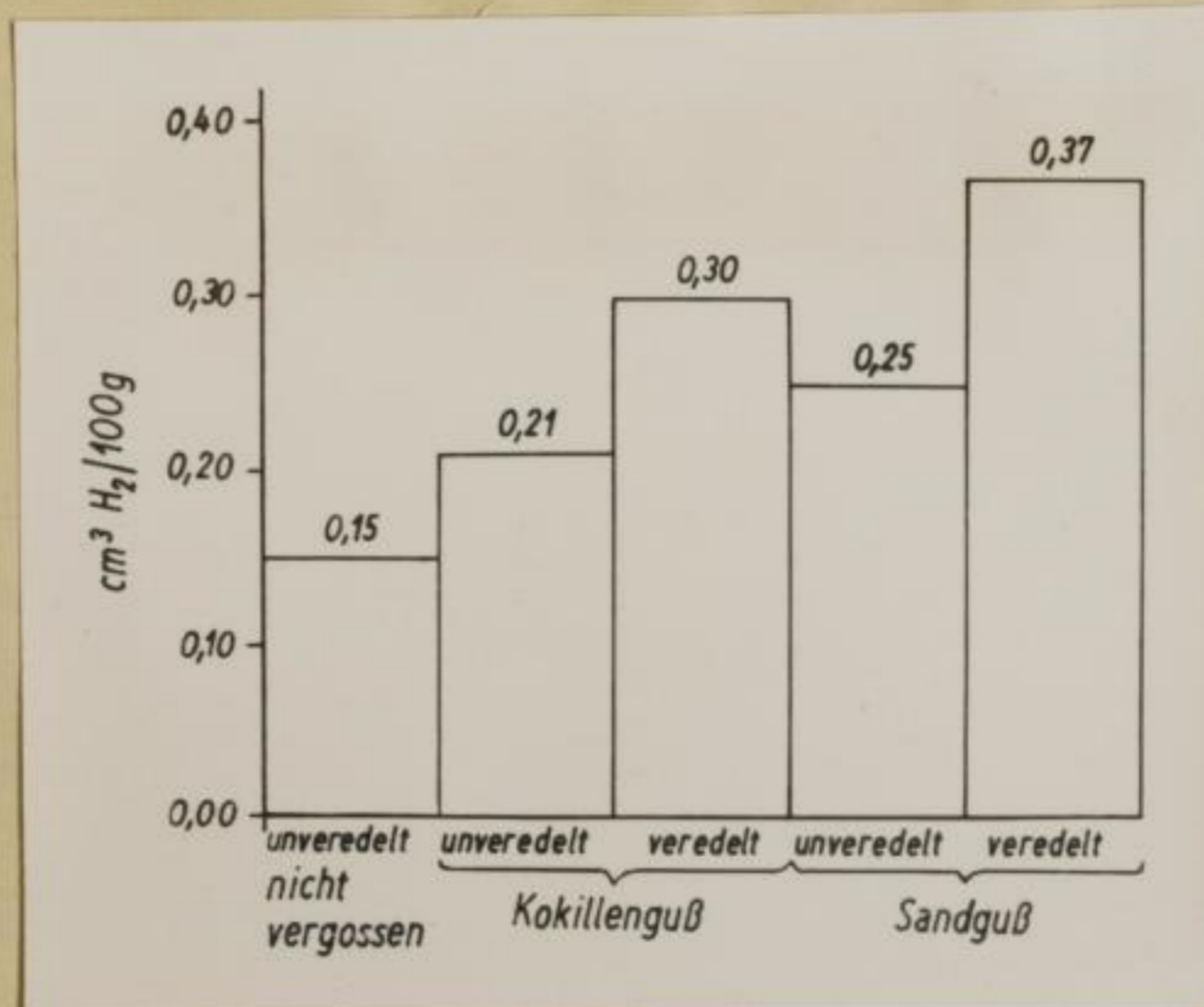


Abb. 8: Veränderung des Wasserstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Behandlung nach Entgasung im Vakuum (zu Tab. 5)

3.3 Der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Absteht- bzw. Gießtemperatur

Es sei hier eine Bemerkung zur nicht näher untersuchten Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes von der Absteht- bzw. Gießtemperatur gestattet. Wie schon in Abschnitt 3.1 (Seite 16) diskutiert, kann man annehmen, daß die in der erstarrten Legierung gefundenen Wasserstoffmengen etwa den Löslichkeitsverhältnissen in der Schmelze bei der Abstehtemperatur entsprechen. Demgemäß steigen die gefundenen Wasserstoffmengen mit steigender Abstehtemperatur an. Das ist eine der Praxis sehr gut bekannte Tatsache. Dort legt man Wert auf eine möglichst niedrige Abstehtemperatur vor dem Vergießen, um den Gasgehalt der Schmelze möglichst niedrig zu halten. Bei zu hoher Temperatur gehaltene Schmelzen ergeben dementsprechend Abgüsse, deren Qualität durch Gaseinschlüsse gemindert ist. Die etwas höheren Wasserstoffgehalte der etwa eutektischen Legierungen dieser Arbeit gegenüber den von FISCHER (6) gefundenen, dürften sich daher auf die bei letzterem um 50°C tiefer liegende Absteht- und Gießtemperatur zurückführen lassen. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung dieser Wasserstoffwerte. Zugleich sind die gefundenen Differenzen zwischen den veredelten und unveredelten Le-

	cm ³ H ₂ /100 g im Mittel für etwa eutektische Legierungen			Bemerkungen
	veredelt	unveredelt	Diff. zw. vered. u. unvered.	
Absteht- und Gießtemp. 650°C bei FISCHER(6)	0,42	0,55	0,13	arithmet. Mittel aus Messungen bei Fischer
Absteht- und Gießtemp. 700°C bei dies. Arbeit	0,52	0,61	0,09	berechnet nach 3) bzw. 4) Seite 19
Tabelle 6: Wasserstoffgehalte bei Absteht- und Gießtemperaturen von 650 und 700°C für etwa eutektische Aluminium-Silizium-Legierungen				

gierungen eingetragen. Beim Vergleich der Ergebnisse hat man den Eindruck, als würden die Wasserstoffdifferenzen zwischen den veredelten und unveredelten Legierungen mit steigender Temperatur geringer. Das würde bedeuten, daß bei steigender Temperatur im Endeffekt immer weniger Wasserstoff von dem zugesetzten Natrium entfernt wird, was möglicherweise auf eine bei höheren Temperaturen schneller erfolgende Einstellung des alten Löslichkeitsgleichgewichtes zurückzuführen sein könnte. Diese Vermutung müsste indessen noch durch eine eingehendere experimentelle Untersuchung ihre Bestätigung finden.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

4.0 Die Entgasung der eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen

4.1 Die experimentelle Durchführung der Entgasung

4.1.1 Die Apparatur zur Entgasung

Die Entgasung der Aluminium-Silizium-Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen jeweils konstant gehaltenen Temperaturen wurde in der bereits erwähnten Apparatur nach RANSLEY gemessen. Abb. 9 gibt den Aufbau der Apparatur in einer schematischen Skizze wieder. Die Funktion soll der nachfolgend beschriebene Ablauf einer Entgasung erläutern.

Herstellung des zylindrischen Probekörpers und Einsetzen in die Apparatur:

Aus den gegossenen Probestäben von 190 mm Länge und 19 mm Durchmesser wird für eine Entgasung jeweils ein Zylinder von 20 mm Länge und 15 mm Durchmesser durch Drehen hergestellt. Drehstuhl, Haltevorrichtung, Mikrometerschraube und Pinzette werden vorher sorgfältig mit Tetrachlorkohlenstoff (zur Analyse) entfettet. Der Zylinder wird nach dem Abdrehen sofort in einen mit Schliffkappe versehenen Glasbehälter gegeben, gewogen und in das Quarzrohr 3 in Höhe des Kühlschliffes eingelegt. Nach dem Fetten des Schliffes mit Hochvakuumfett wird das Quarzrohr mit dem darin befindlichen einseitig geschlossenen Sinterkorundrohr (18 x 24 x 300 mm) in den Kühlschliff hochvakuumdicht eingesetzt.

Das Auspumpen der Apparatur:

Anschliessend wird über den Vorvakuumanschluss bei 16 die Apparatur mittels einer Drehschieberpumpe ausgepumpt. Ein zwischengeschaltetes Grobmanometer gestattet die Kontrolle dieses Vorganges. Vor Einschalten der Drehschieberpumpe wird über die bei 11 und 19 befindlichen Zweiweghähne mittels einer zweiten Vorvakuumpumpe leicht abgesaugt, um ein Hoch-

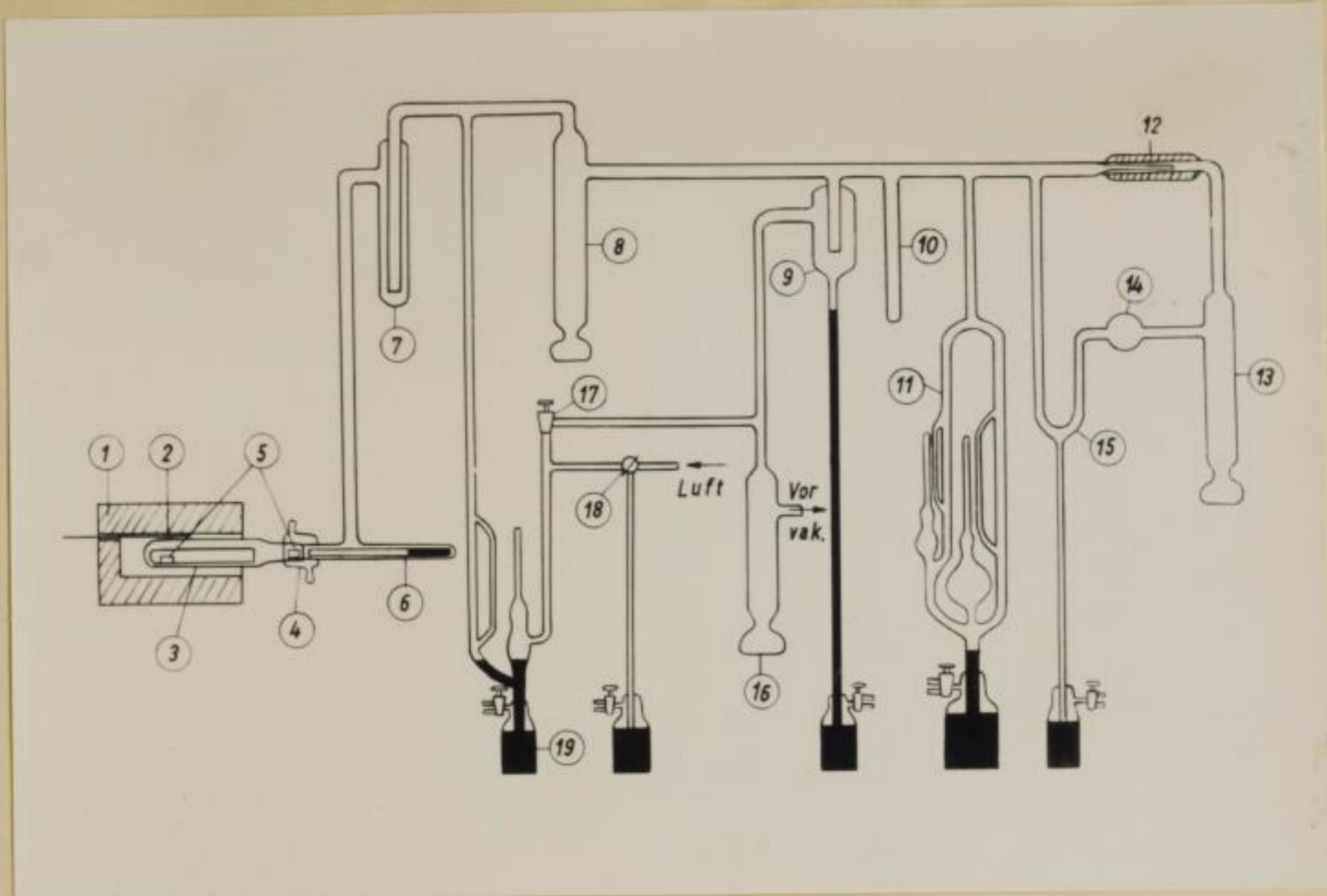


Abb. 9: Schematische Skizze der zur Entgasung verwendeten Apparatur.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1 = Ofen | 9 = Hg-Hauptventil |
| 2 = Ni-NiCr-Thermoelement | 11 = Doppel-Mc-Leod (300 und 15 ml) |
| 3 = Quarzrohr mit eingelegtem Sinterkorundrohr | 12 = Pd-Röhrchen |
| 4 = Kühlschliff | 13 = einstufige Hg-Diffusionspumpe |
| 5 = Lage der Metallprobe (beim Ausheizen im Kühlschliff, beim Entgasen im Sinterkorundrohr) | 14 = Glaskugel |
| 6 = magnetische Einführvorrichtung | 15 = Hg-U-Ventil |
| 7 u. 10 = Kühlfallen | 16 = dreistufige Hg-Diffusionspumpe |
| 8 = zweistufige Hg-Diffusionspumpe | 17 = Schiff'scher Hahn |
| | 18 = Dreiwegehahn |
| | 19 = Eich-Mc-Leod |

steigen des Quecksilbers in den beiden Mc Leod-Manometern zu vermeiden. Nach Anstellen des Kühlwassers wird dann die dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe 16 in Betrieb genommen. Wenn diese Pumpe arbeitet, was nach etwa zehn Minuten der Fall ist, versperrt man in dem als Quecksilberventil wirkenden Eich-Mc Leod 19 den weg von 7 nach 18 mittels Quecksilber. Nach fünfzehn Minuten ist ein Vakuum von etwa 10^{-6} Torr erreicht.

Das Ausheizen:

In der Zwischenzeit kann man den auf einem fahrbaren Gestell befindlichen Ofen 1 über das Quarzrohr 3 schieben und anheizen (Anschluss an 220 Volt Wechselstrom über einen Stufen-Transformator, Heizstrom anfangs 4 A). Nach etwa 25 Minuten ist die Ausheiztemperatur erreicht und der Heizstrom kann herabgesetzt werden. Die Ausheiztemperatur beträgt 800°C . Sie liegt damit 100 Grad über der später zur Totalentgasung anzuwendenden Temperatur von 700°C . Von jetzt ab arbeitet auch die zweistufige Quecksilber-Diffusionspumpe 8 mit. Die Kühlfalle 7 ist nun mit flüssiger Luft zu kühlen. Weiterhin wird auch die einstufige Quecksilberpumpe 13 in Betrieb genommen. Insgesamt hält man die Ausheiztemperatur bei laufenden Pumpen (Vorpumpe, 8, 16) etwa sechs Stunden. Während dieser Zeit wird das Vakuum mit dem McLeod-Manometer 11 öfter kontrolliert. Bei richtigem Arbeiten der Apparatur ist die Gasabgabe nach dem Ausheizen vernachlässigbar gering (vgl. Abschnitt 4.1.4 Abb.16 und 17).

Die Entgasung:

Der Ofen 1 kann vorübergehend abgenommen werden, um Quarz- und Sinterkorundrohr 3 schneller auf die gewünschte Entgasungstemperatur abkühlen zu lassen. Dann wird der Ofen wieder über das Quarzrohr geschoben und auf Entgasungstemperatur eingeregelt. Auch der Kühlfinger 10 wird nun mit flüssiger Luft gekühlt. Etwa eine Stunde nach Erreichen der Entgasungstemperatur wird die eigentliche Meßapparatur von der Vorvakuumpumpe getrennt. Dies geschieht durch Schließen des Quecksilber-Hauptventils 9. Außerdem ist das Quecksilber-U-Ventil 15 zu schließen. Zwischen der Quecksilber-Diffusionspumpe 8 und diesem U-Ventil 15 ist damit der sogenannte Analysenraum eingeschlossen, dessen Volumen geeicht ist und in welchem das abgegebene Gas aufgefangen und durch Druckmessung der Entgasungsverlauf verfolgt wird. Nun kann der Metallzylinder 5 mit der magnetischen Einschiebevorrichtung 6 an die für die Entgasung vorgesehene Stelle im Ofenraum geschoben werden. Von diesem Augenblick an ist der

Beginn der Entgasungszeit zu rechnen. Der Entgasungsverlauf wird nun verfolgt, indem in geeigneten Zeitabständen -je nach Temperatur bzw. Geschwindigkeit der Entgasung alle 5, 10, 15 oder mehr Minuten- mit dem McLeod-Manometer 11 der Gasdruck gemessen wird. Ein Entgasungsverlauf wird auf diese Weise etwa 8 Stunden lang beobachtet. Nach dieser Zeit wird entweder eine weitere Entgasungskurve bei höherer Temperatur aufgenommen, oder es erfolgt die Totalentgasung nach dem Aufschmelzen der Metallprobe, um den Gesamtgasgehalt zu ermitteln. Die Totalentgasung wird solange durchgeführt, bis kein merklicher Druckanstieg mehr zu verzeichnen ist, was praktisch nach zwei bis drei Stunden der Fall ist.

Wasserstoffbestimmung:

Zur Kontrolle kann nun eine Wasserstoffbestimmung angeschlossen werden. Der Ofen 1 wird vom Quarzrohr gezogen, die Quecksilberpumpe 13 eingeschaltet und das Palladiumröhrchen 12 auf 450°C geheizt. Der Wasserstoff diffundiert nun aus dem Analysenraum durch das Palladiumröhrchen und wird von der einstufigen Quecksilberpumpe 13 in den kugelförmig erweiterten Vorratsraum 14 gepumpt. Durch Druckablesung von 15 zu 15 Minuten wird der niedrigste Enddruck festgestellt. Das ist meist nach 3/4 bis 1 Stunde der Fall. Aus der Differenz der Drücke vor und nach der Wasserstoffentfernung aus dem Analysenraum läßt sich der vorhandene gewesene Wasserstoff errechnen.

Neubeschickung, Reinigung:

Nach beendeter Entgasung und Wasserstoffbestimmung kann die Apparatur in geschlossenem Zustand unter Vakuum stehen bleiben, bis eine neue Entgasungsprobe eingeführt werden soll. Bei Neubeschickung ist die Apparatur über den Dreiweghahn 18 zu belüften. Hierzu müssen vorher die Quecksilber-Ventile 9, 15 und 19 geöffnet werden. Außerdem ist es ratsam, das Quecksilber im McLeod 11 langsam ansteigen zu lassen. Die zugeführte Luft wird über Silicagel und Phosphorpentoxid getrocknet. Ist in der Apparatur der Druck der äußeren Atmosphä-

re erreicht, so nimmt man das Quarzrohr ab, läßt das Sinterkorundrohr vorsichtig herausgleiten und entfettet sorgfältig den Schliff. Das Quarzrohr wird der Reihe nach mit konzentrierter Salzsäure, destilliertem Wasser, Methanol und Tetrachlorkohlenstoff (zur Analyse) ausgespült und kurz über einer Gasflamme ausgeglüht. Es ist nach dem Einlegen eines gereinigten Sinterkorundrohres zur Aufnahme einer neuen Entgasungsprobe bereit. Das dem Quarzrohr entnommene Sinterkorundrohr ist mit 1:1 verdünnter Salzsäure solange zu behandeln, bis der darin befindliche Metallregulus entfernt ist. Man spült im Anschluß daran mit destilliertem Wasser und trocknet mindestens einen Tag im Trockenschrank bei 160°C . Dann kann man es in einen Glühofen geben, in dem es bei etwa 800°C mehrere Tage ausgeglüht wird und in dem es verbleibt, bis es für eine weitere Entgasung benötigt wird.

4.1.2 Zur Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Ni-NiCr-Thermo-

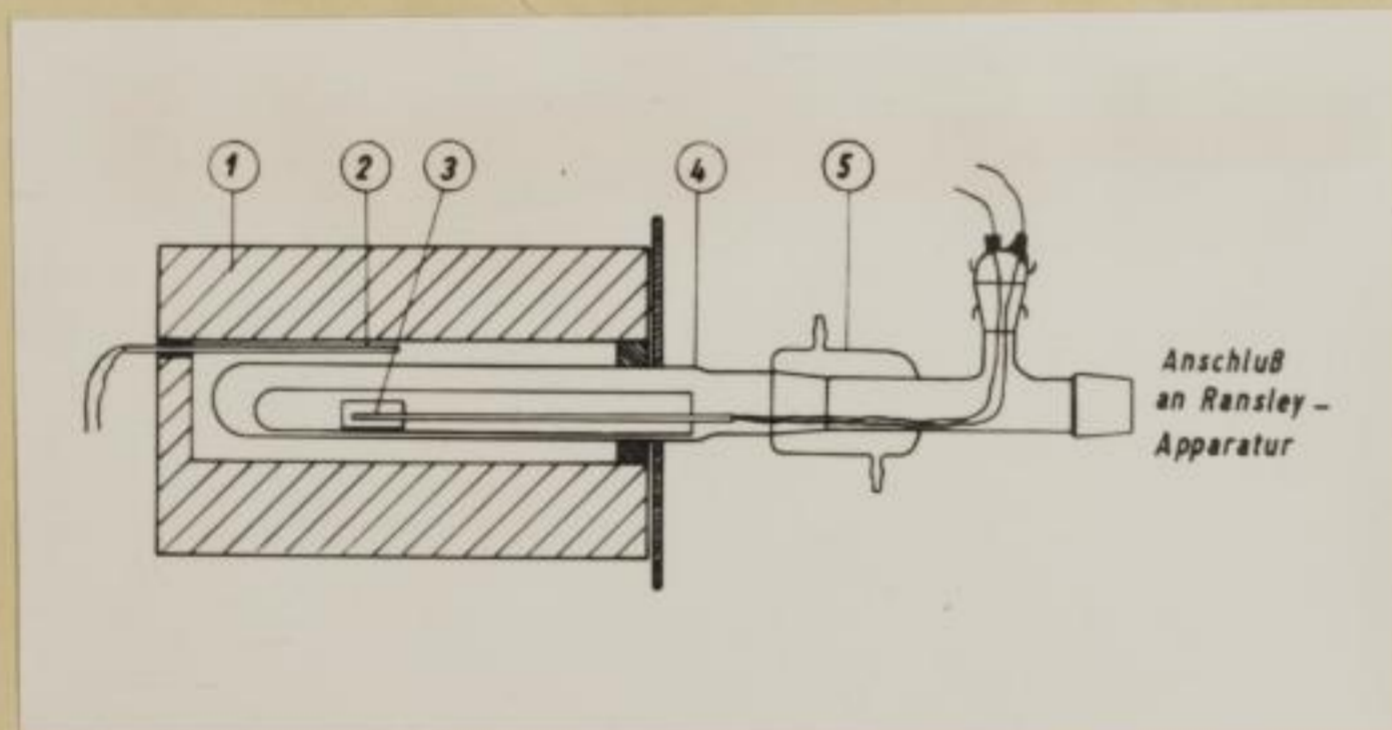


Abb 10: Einrichtung der Apparatur zum Temperaturvergleich

- 1 = Ofen
- 2 = Thermoelement außen
- 3 = Thermoelement innen
- 4 = Quarzrohr mit eingelegtem Sinterkorundrohr und einer darin befindlichen Metallprobe
- 5 = zwecks Temperaturvergleich zusätzlich eingefügtes Schliffzwischenstück mit Kühlschliff und Kabelausführung für das Thermoelement

element im Ofenraum zwischen Schamotterrohr des Ofens und Quarzrohr genau in Höhe der Probe. Die Temperaturkonstanz betrug ± 1 Grad bei Regelung über einen Stufentransformator, wobei die gemessene Temperatur auf etwa ± 2 Grad genau angenommen werden kann. Da die Temperaturmessung von außen

vorgenommen wurde, war es notwendig, festzustellen, ob zwischen Innen- und Außentemperatur Differenzen vorhanden sind. Zu diesem Zweck wurde ein Schliffzwischenstück mit Kühlschiff und Kabelausführung für das Thermoelement gemäß Abbildung 10 zwischen RANSLEY-Apparatur und Quarzrohr eingesetzt. Um zur Entgasung völlig analoge Verhältnisse zu haben, wurde das innere Thermoelement in die Bohrung eines Metallzylinders eingeführt. Die vergleichenden Temperaturmessungen wurden dann bei laufenden Quecksilber-Diffusionspumpen 8 und 16 durchgeführt. Aus den Tabellen 7 und 8, sowie den dazugehörigen Abbildungen 11 und 12 geht hervor, dass kein Unterschied zwischen der im Ofenraum und in der Metallprobe gemessenen Temperatur besteht. Die Temperatur-

Zeit min	Temperatur °C		Heiz- strom A
	außen	innen	
0	20	20	4,0
5	270	32	4,0
10	421	108	4,0
15	408	184	2,4
20	408	244	2,4
25	408	296	2,1
30	408	340	2,1
35	408	367	2,02
40	408	380	2,0
45	410	394	1,9
50	408	399	1,86
55	407	401	1,92
60	408	403	1,88
65	409	404	1,80
70	408	405	1,80
75	408	406	1,80
80	408	406	1,78
90	408	406	1,78
105	408	407	1,72
120	407	406	1,72

Tabelle 7: Zeitlicher Verlauf der Temperatur innen und außen beim Aufheizen auf 407°C

Zeit min	Temperatur °C		Heiz- strom A
	außen	innen	
0	20	20	4,0
5	293	30	4,0
10	426	100	4,0
15	536	222	4,0
20	538	312	3,2
25	540	403	2,8
30	546	463	2,5
35	540	502	2,5
40	540	520	2,47
45	540	529	2,37
50	540	534	2,32
55	540	536	2,32
60	542	538	2,28
65	544	539	2,22
70	542	540	2,20
75	541	540	2,20
80	540	540	2,16
85	540	540	2,16
90	540	540	2,16
95	540	539	2,14
120	540	540	2,12
140	540	540	2,14

Tabelle 8: Zeitlicher Verlauf der Temperatur innen und außen beim Aufheizen auf 540°C

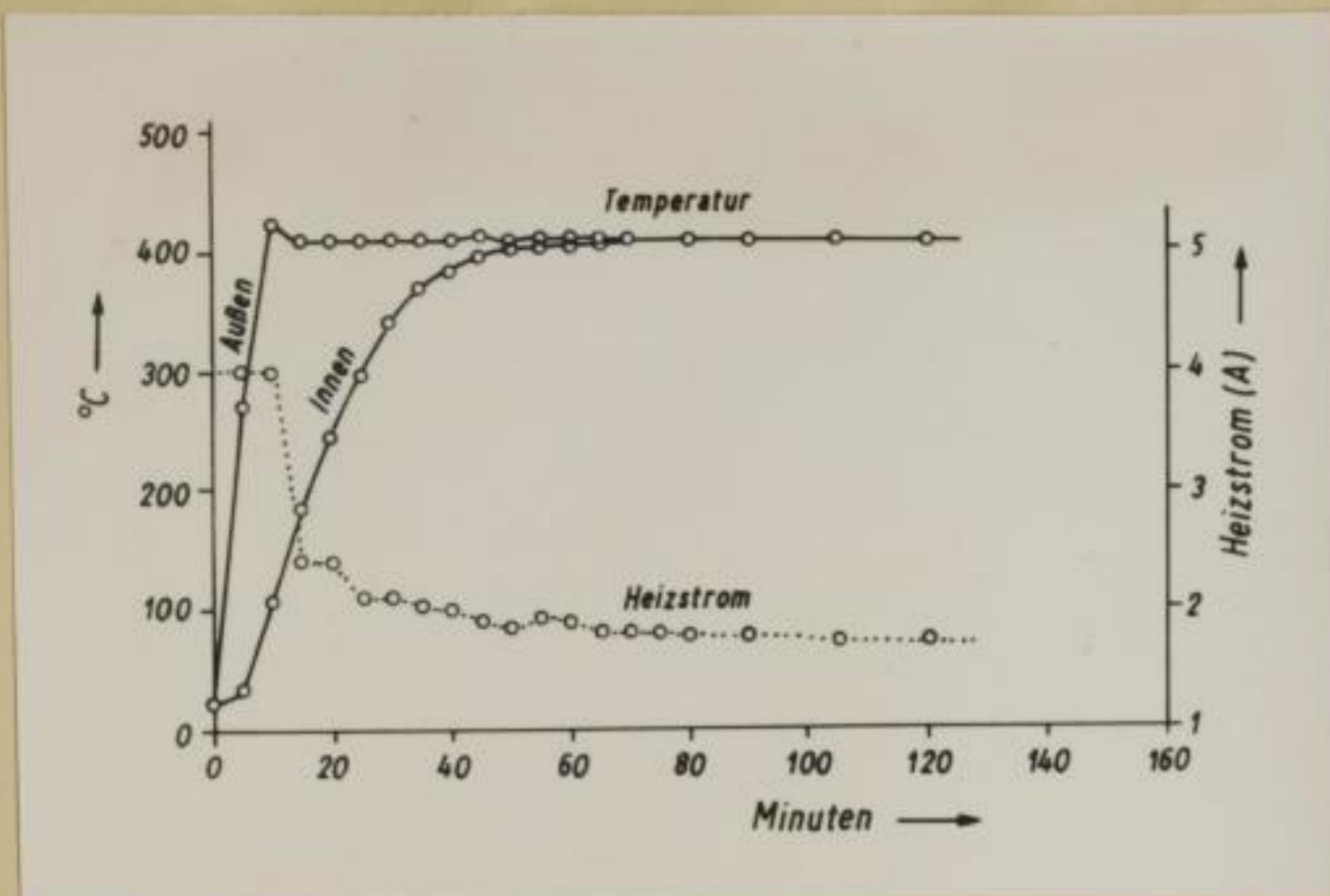


Abb. 11: Temperaturverlauf außen und innen beim Aufheizen auf 407°C

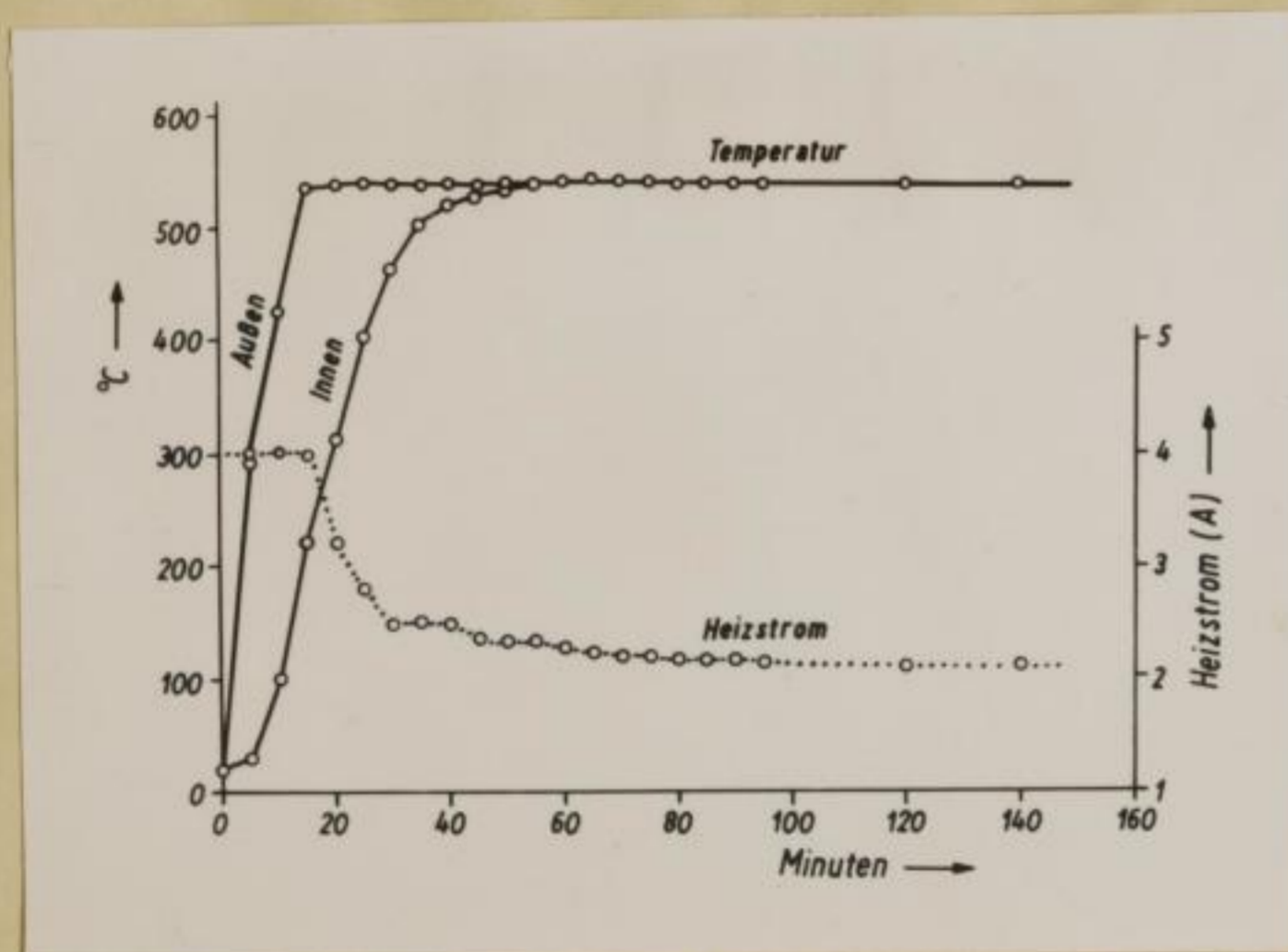


Abb. 12: Temperaturverlauf außen und innen beim Aufheizen auf 540°C

eines Widerstandsofens muß eine derartige Verzögerung in Kauf genommen werden.

4.1.3 Eichung des Volumens für den Analysenraum und Berechnung der Gasmengen

Sollen die am McLeod ll gemessenen Druckwerte in cm^3 Wasserstoff/100 g Legierung umgerechnet werden, so muß das konstante Volumen des zwischen der Diffusionspumpe 8 und dem U-Ven=til 15 eingeschlossenen Analysenraumes bekannt sein. Diese

messung ist also außen am Quarzrohr durchführbar. Ofen- und Proben-temperatur nähern sich allerdings mit starker zeitlicher Verzögerung. Während der Ofenraum in 10 bis 15 Minuten auf die gewünschte Temperatur kommt, erreicht der Metallzylinder im Quarzrohr beim Anheizen von Raumtemperatur die gleiche Temperatur erst nach etwa einer Stunde. Das ist verständlich, da im Inneren des Quarzrohres notwendigerweise Hochvakuum herrscht und die Wärmeleitung dadurch stark gehemmt wird. Bei der hier verwendeten Außenheizung mittels

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Umrechnung hat zunächst nur Bedeutung zur Ermittlung der während der Entgasung entbundenen Gasmengen und zur Ermittlung der Gesamtgasmenge nach der Totalentgasung. Zur Verfolgung des Entgasungsverlaufes braucht diese Umrechnung nicht unbedingt durchgeführt zu werden. Es genügen hierzu die unmittelbar gemessenen Druckwerte, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird. Die Eichung des konstanten Volumens wird mit Hilfe des Eich-Mc Leods 19 durchgeführt und ist im Einzelnen schon früher (6) beschrieben worden. Eine Nachprüfung ergab auch für die vorliegenden Messungen ein konstantes Volumen des Analysenraumes von 783 cm^3 . Dieser Wert ist auf $\pm 1 \%$ genau, wobei diese Abweichung durch die Druckablesungen am Mc Leod 11 bedingt ist. Für Eichung und Messungen wurde eine Raumtemperatur von 20°C nach Möglichkeit eingehalten. Starke Temperaturschwankungen sind nie vorgekommen, jedoch waren Abweichungen von maximal $\pm 3^\circ\text{C}$ möglich, wenn sie auch nur selten zu verzeichnen waren. Bedenkt man, daß Schwankungen der Temperatur zwar eine entsprechende Druckänderung des im Analysenraum eingesperrten Gases zur Folge haben, daß aber auch dieser Analysenraum selbst bei höherer Temperatur eine Ausdehnung und bei niedrigerer Temperatur eine Kontraktion erfährt, so kompensiert sich dieser Temperaturfehler immerhin etwas. Andererseits macht eine Schwankung von $\pm 3^\circ\text{C}$ -wie die Rechnung unter Annahme eines konstant bleibenden Volumens des Analysenraumes ergibt- eine Schwankung von rund $\pm 1 \%$ bei der ermittelten Gasmenge aus. Dieser Unterschied ist gering und liegt innerhalb der bei dem verwendeten Verfahren zu erwartenden Schwankungsbreite der Einzelwerte. Diese wird zum Beispiel von RANSLEY und TALBOT (15) mit ± 5 bis 6% angegeben. Bei einem angenommenen Wasserstoffgehalt von $0,40 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ wäre demnach der Einzelwert auf $\pm 0,02 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ genau, während die Schwankung durch die oben angegebene Temperaturdifferenz maximal $\pm 0,004 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ausmachen würde.

Die aus den Druckmessungen zu berechnenden Gasmengen werden üblicherweise in $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ Legierung unter Normalbedingungen,

d.h. für 1 atm = 760 Torr Druck und $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$, angegeben. Zur Kennzeichnung dieser Bedingungen kann man schreiben: $\text{cm}^3 \text{NTP}/100 \text{ g}$ oder $\text{Ncm}^3/100 \text{ g}$. In dieser Arbeit angegebene Gasmengen gelten immer für Normalbedingungen, auch wenn dies der Kürze halber nicht ausdrücklich angezeigt wird.

4.1.4 Die erhaltenen Entgasungskurven

Insgesamt wurden über 80 Entgasungskurven von veredelten und unveredelten eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen, sowie von reinem Aluminium aufgenommen. Einige veredelte und unveredelte etwa eutektische Legierungen wurden auch nach einer Glühbehandlung von 24 Stunden an Luft der Entgasung unterworfen. Tabelle 9 enthält die Zusammenstellung der verwendeten Legierungen.

Experimentell erhält man bei der Verfolgung des Entgasungsverlaufes in Abhängigkeit von der Zeit bei konstant gehaltener Temperatur eine Reihe von Druckmessungen. Eine solche Meßreihe ist als Beispiel in Tabelle 10 wiedergegeben (Legierung 17 C, veredelt, geglüht, Entgasungstemperatur 513°C). p_t ist der zur Zeit t gemessene Druck und p_e der Enddruck nach Totalentgasung. Den typischen Verlauf einer Entgasungskurve zeigt die aus den Werten der Tabelle 10 gezeichnete Abbildung 13. Es handelt sich um eine p_t, t -Kurve, die den Druckanstieg im Analysenraum in Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Die in Tabelle 10 ebenfalls enthaltenen p_t/p_e -Werte, die den Entgasungsgrad (bzw. mit 100 multipliziert die prozentuale Entgasung) angeben, sind in Abbildung 14 in Abhängigkeit von der Zeit eingetragen. Damit erhält man eine $p_t/p_e, t$ -Kurve, die den Entgasungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit abzulesen gestattet. Es zeigt sich, daß nach einer Anlaufzeit die Entgasung verhältnismäßig rasch, dann aber immer langsamer verläuft. Die Anlaufzeit ist vor allem durch die Anheizzeit für die Probe bedingt. Schon beim Vergleich der Temperatur von Probe und Ofenraum

Lfd. Nr.	Legierung	Zustand	% Si	% Na	Wasserstoff cm ³ /100 g
1	G1	u	0,00	-	0,64
2	Al 99,99	u +)	0,00	-	0,22
3	A1	u	3,28	-	0,41
4	A2	u	3,10	-	0,39
5	A5	u	3,50	-	0,40
6	B1	u	7,42	-	0,49
7	B2	u	7,46	-	0,45
8	B5	u	7,56	-	0,51
9	10B	u	13,43	-	0,61
10	12A	u	13,32	-	0,50
11	14A	u	13,21	-	0,55
12	15D	u	12,83	-	0,56
13	16A	u	12,25	-	0,53
14	G2	v	0,00	0,003	0,43
15	A3	v	3,32	0,003	0,34
16	A6	v	3,30	0,013	0,32
17	B3	v	7,06	0,027	0,34
18	B6	v	7,47	0,023	0,38
19	15C	v	12,80	0,011	0,39
20	16C	v	12,64	0,035	0,42
21	19C	v	13,87	0,016	0,37
22	15D	ug	12,83	-	0,49 (0,56)++)
23	17A	ug	13,15	-	0,49 (0,55) "
24	16C	vg	12,64	0,035	0,57 (0,42) "
25	17C	vg	13,32	0,011	0,47 (0,43) "
26	17F	vg	13,03	0,011	0,54 (0,46) "

Tabelle 9: Zusammenstellung der für die Entgasungsversuche verwendeten Legierungen.

v = veredelt, u = unveredelt, vg = veredelt und geglüht, ug = unveredelt und geglüht

+) Original aus Bitterfeld (EKB Charge 190)

++) in Klammern: Werte vor dem Glühen

(vgl. 4.1.2, die Abb. 11 und 12 auf Seite 31) zeigte sich eine Verzögerung im Anstieg der Probentemperatur gegenüber der Ofentemperatur. Im vorliegenden Fall wurde die Probe in den bereits auf 513°C geheizten Ofenraum eingeschoben. Trotzdem benötigt die Probe einige Zeit (etwa 0,5 Stunden), bis sie die gewünschte Entgasungstemperatur erreicht hat.

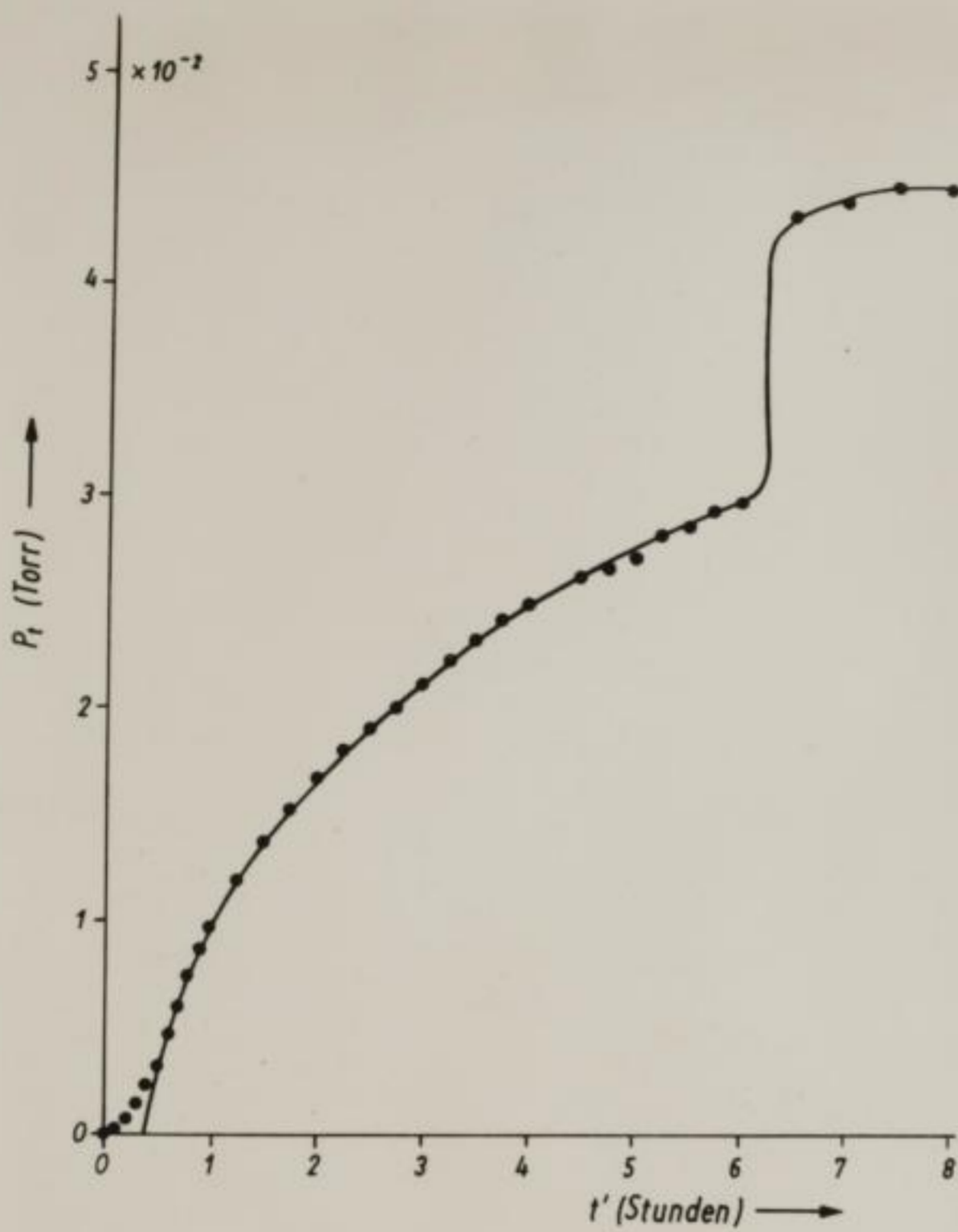


Abb. 13:

Entgasungskurve
nach Werten der
Tabelle 10.

(p_t, t -Kurve;
Legierung 17C vg)

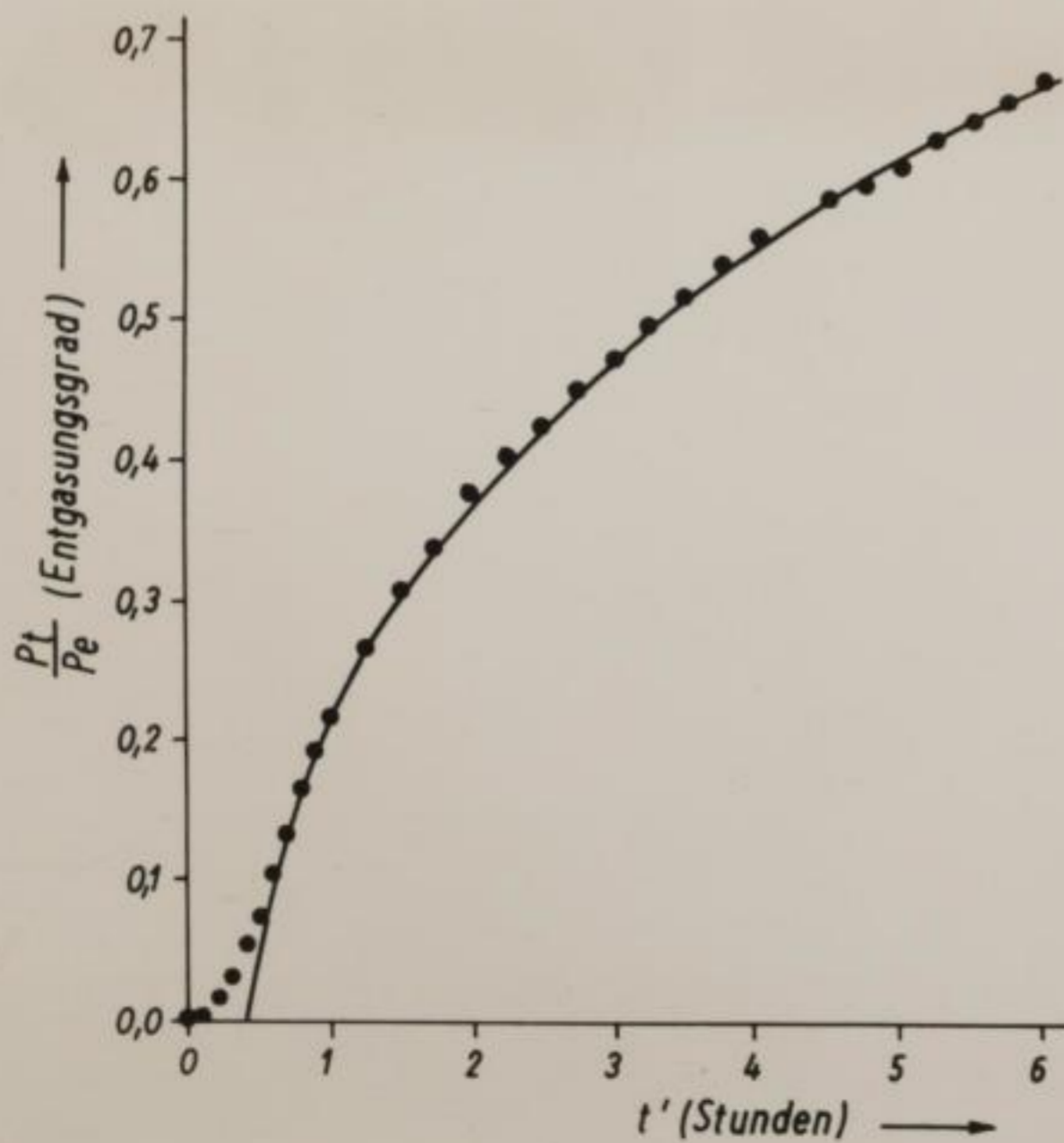


Abb. 14:

Entgasungskurve
nach Werten der
Tabelle 10.

($p_t/p_e, t$ -Kurve;
Legierung 17C vg)

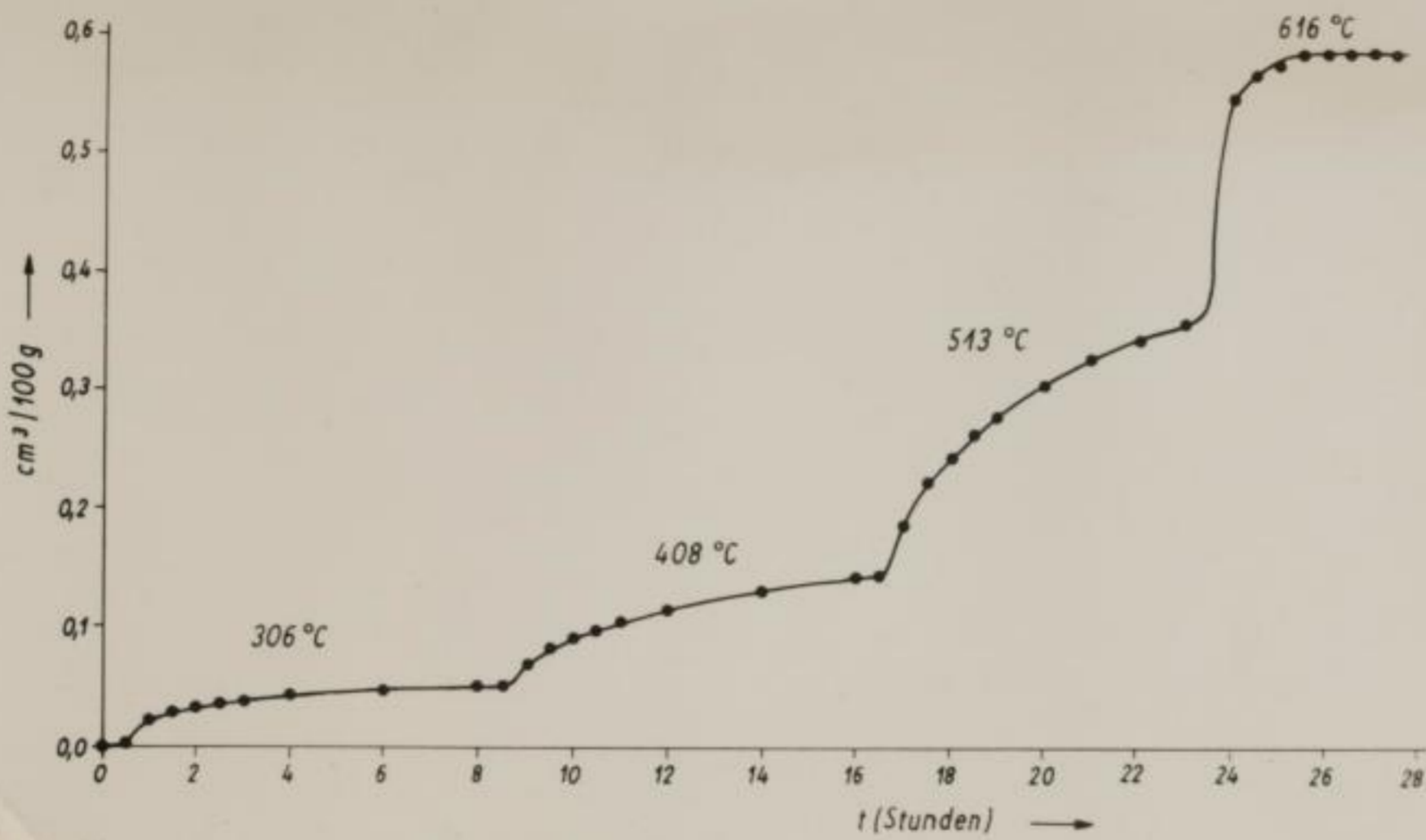


Abb. 15: Stufenweise Entgasung bei verschiedenen Temperaturen; Totalentgasung bei 616°C. Darstellung als cm^3, t -Kurve (Legierung 14A, unveredelt).

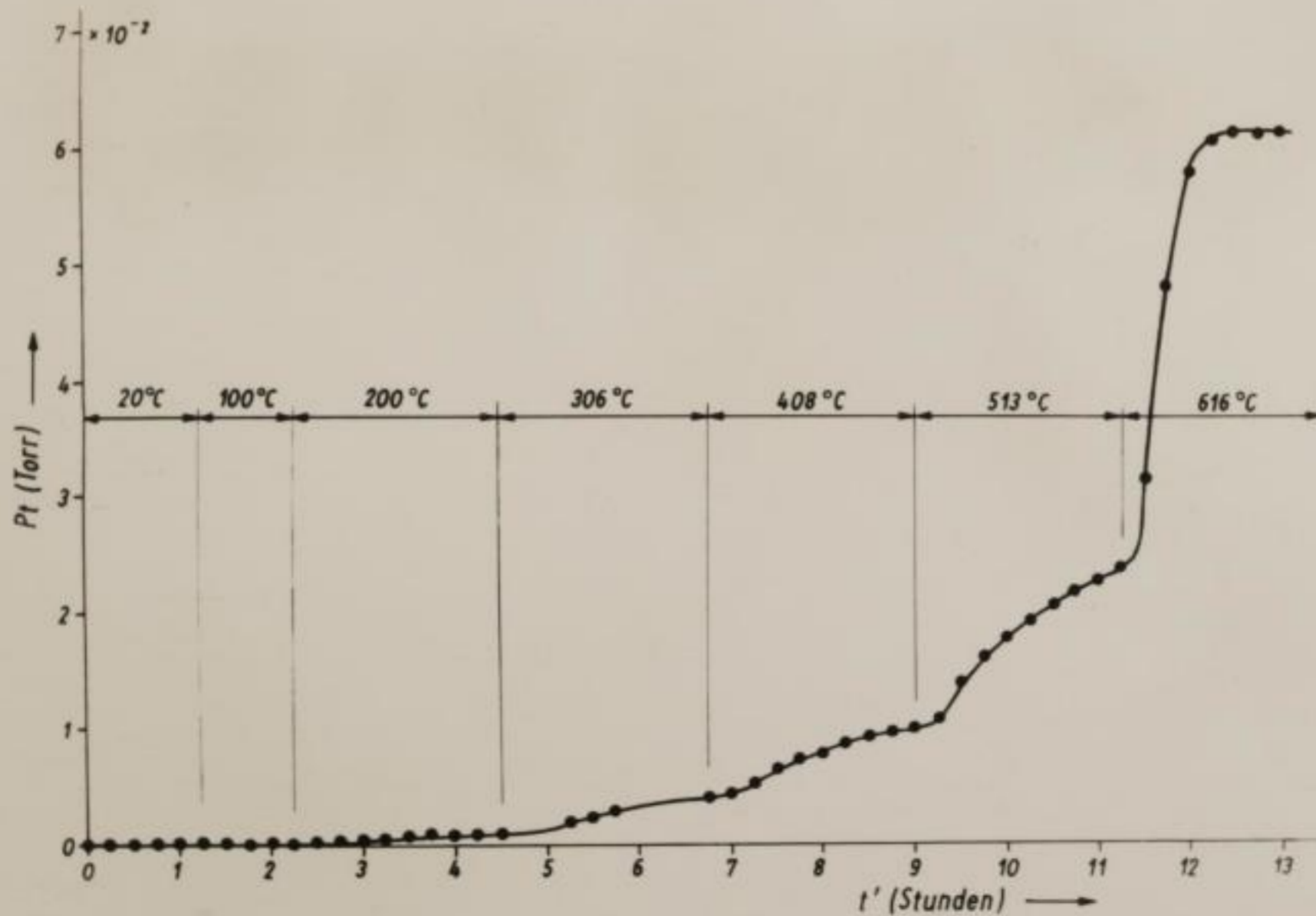


Abb. 16: Stufenweise Entgasung (Leg. 19C). Unterhalb 300°C werden nur unerhebliche Gasmengen abgegeben.

t Std	$10^{-2} p_t$ Torr	$\frac{p_t}{p_e}$
0,0	0,0001	0,000
0,1	0,010	0,002
0,2	0,062	0,014
0,3	0,132	0,030
0,4	0,230	0,051
0,5	0,320	0,072
0,6	0,467	0,104
0,7	0,592	0,132
0,8	0,742	0,166
0,9	0,858	0,192
1,0	0,967	0,216
1,25	1,187	0,265
1,5	1,373	0,307
1,75	1,513	0,338
2,0	1,675	0,374
2,25	1,792	0,400
2,5	1,893	0,432
2,75	2,000	0,447
3,0	2,105	0,470
3,25	2,217	0,495
3,5	2,308	0,516
3,75	2,413	0,539
4,0	2,492	0,557
4,5	2,617	0,585
4,75	2,667	0,596
5,0	2,717	0,607
5,25	2,808	0,627
5,5	2,867	0,640
5,75	2,933	0,655
6,0	2,983	0,666

Tabelle 10:

Beispiel für eine
Entgasungskurve.
(Leg. 17C vg; $p_e =$
 $4,477 \cdot 10^{-2}$ Torr).

In einigen Fällen wurde eine stufenweise Entgasung der gleichen Legierungsprobe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 15 zeigt den Verlauf einer solchen stufenweisen Entgasung bis zur Totalentgasung bei 616°C (Legierung 14 A, unveredelt). Zur Darstellung wurde die cm^3, t -Kurve gewählt, eine weitere Möglichkeit zur Abbildung von Entgasungskurven. Diese Darstellungsweise ist jedoch völlig gleichwertig mit der in Abbildung 13 gezeigten p_t, t -Kurve. Als niedrigste Entgasungstemperatur wurden etwa 300°C gewählt, da erst von dieser Temperatur an merkliche Gasmengen entbunden werden. Wie aus Abbildung 16 zu sehen ist, ist die Druckzunahme bei niedrigeren Temperaturen sehr gering.

Wie bereits in vorangegangenen Abschnitteschildert (vgl. die Abschnitte 1.0 und 3.1) haben veredelte und unveredelte Aluminium-Silizium-Legierungen einen unterschiedlichen Wasserstoff-

gehalt, und zwar so, daß bei sonst gleichen normalen Gießbedingungen, die Wasserstoffgehalte der veredelten Legierungen immer unter denen der unveredelten liegen. Interessant ist daher der Vergleich der Entgasungskurven von Legierungen im veredelten und unveredelten Zustand aus dem gleichen Ausgangsmaterial.

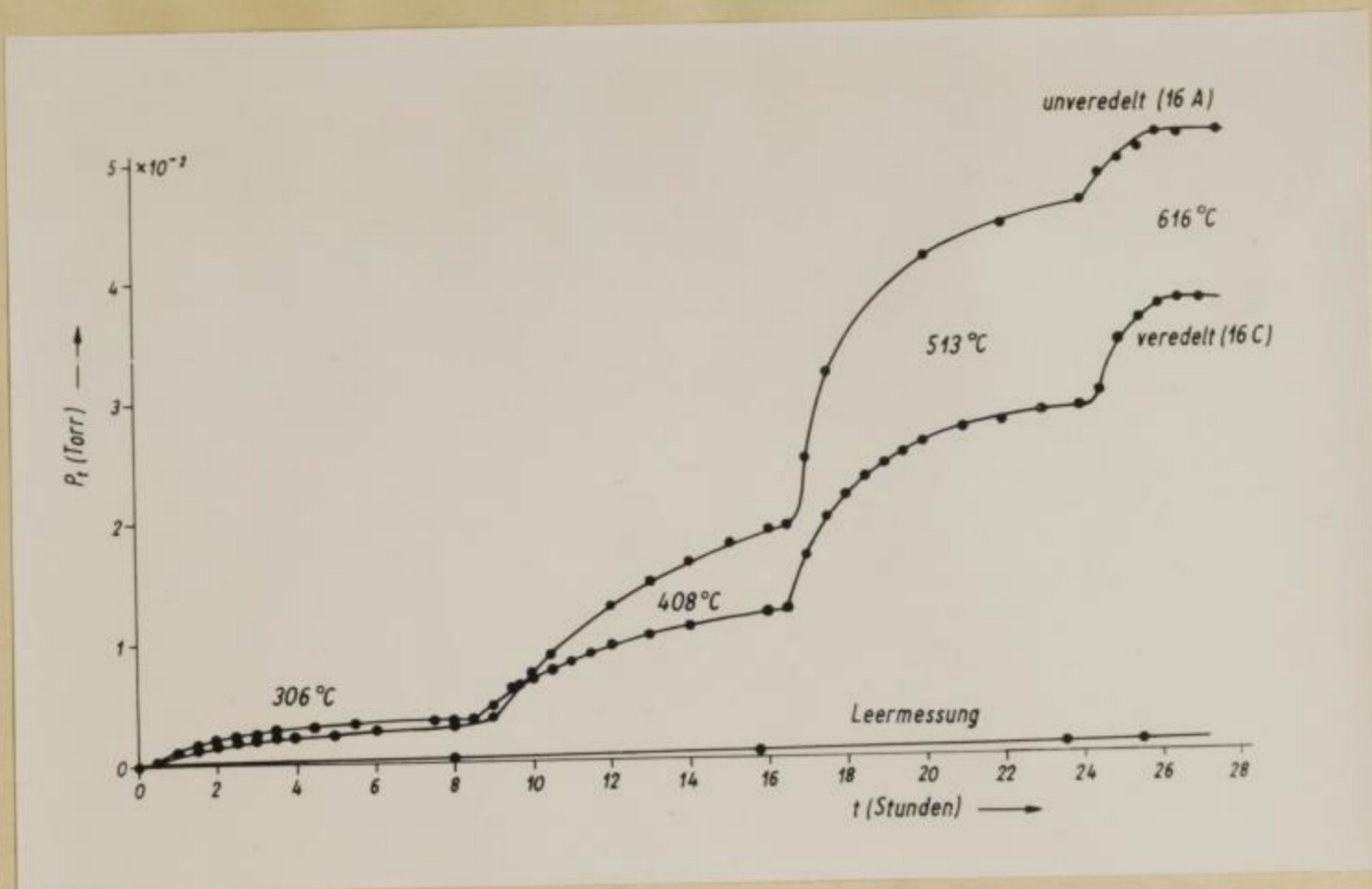


Abb.17: Stufenweise Entgasung einer veredelten und einer unveredelten Legierung aus dem gleichen Ausgangsmaterial (Legierung 16 A unveredelt; 16 C veredelt).

Abbildung 17 gibt derartige Kurven bei stufenweiser Entgasung wieder. Die Kurve der unveredelten Legierung verläuft über derjenigen für die veredelte Legierung mit Ausnahme der Kurven bei 306°C, bei denen es gerade umgekehrt ist. In diesem Temperaturbereich ist allerdings die Entgasung noch so gering, daß hier die Unterschiede zwischen beiden Kurven innerhalb der Versuchsfehler liegen dürften.

Zur Kontrolle der Apparatur wurden Leermessungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie bei der Aufnahme von Entgasungskurven. Der Unterschied bestand lediglich darin, daß keine Metallprobe eingesetzt wurde. Um vergleichsweise den Druckanstieg in der Entgasungsapparatur während einer Leermessung zu zeigen, sind in Abbildung 17 die Werte einer solchen Messung eingetragen. Man sieht, daß die Gasabgabe gering ist und innerhalb der Fehlergrenze für die Druckmessung bei der Entga-

sung bleibt. Als durchschnittlicher Druckanstieg bei den verschiedenen Temperaturen und über den gesamten Zeitraum ergibt sich zum Beispiel eine Zunahme von $0,0046 \cdot 10^{-2}$ Torr/Stunde. Der Druckanstieg bei der Entgasung einer Metallprobe macht dagegen das 30- bis 40-fache dieses Betrages aus.

Anfangs wurde in einem Fall die Entgasung bei mit der Zeit gleichmäßig steigender Temperatur gemessen. Abbildung 18

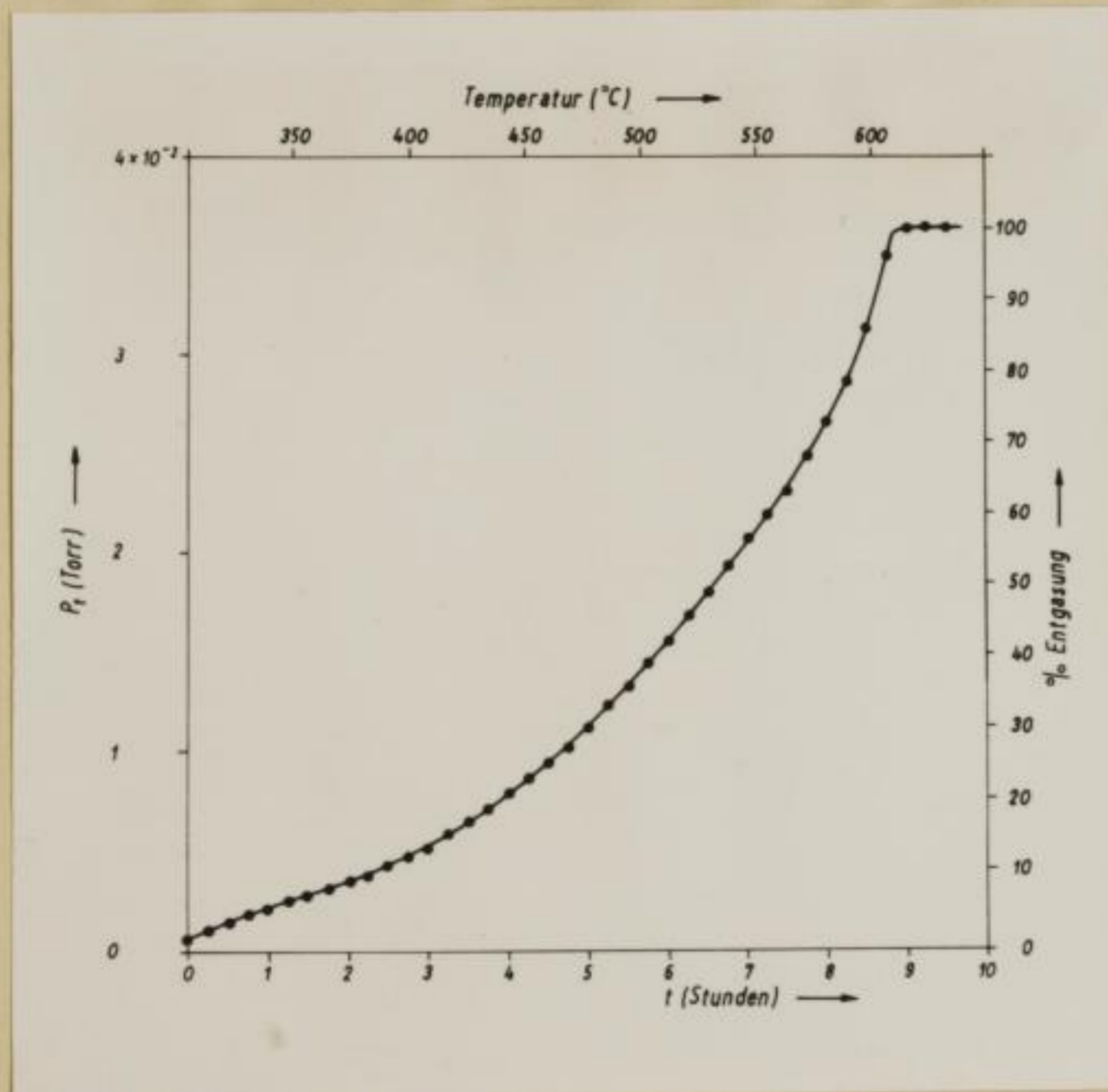


Abb. 18: Entgasungskurve bei gleichmäßigem Anstieg der Temperatur (0,57 Grad/Minute; Leg. 19 C veredelt).

nach 8,25 Stunden). Nach 9 Stunden ist bei 616°C vollständige Entgasung eingetreten. Die Metallprobe wurde in den auf 306°C vorgeheizten Ofenraum eingebracht. Die Kurve zeigt ebenfalls eine Anlaufzeit, bis der Metallzylinder Ofentemperatur angenommen hat. Die zunehmende Steigung der Kurve läßt die mit steigender Temperatur zunehmende Entgasungsgeschwindigkeit erkennen. Aus dem glatten Verlauf darf man schließen, daß keine Besonderheiten, z.B. verschiedene Gasquellen oder Entgasungsmechanismen, auftreten. Das ist

zeigt den Verlauf der auf diese Weise erhaltenen Entgasungskurve. Der Temperaturanstieg beträgt $0,57$ Grad pro Minute über einen Zeitraum von 9 Stunden. Bei 577°C erreicht die natriumhaltige etwa eutektisch zusammengesetzte Legierung ihren Schmelzpunkt (erkennlich auch am Auftreten des silberglänzenden Natriumspiegels

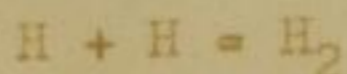
insofern von Interesse, als zunächst vermutet wurde, dass die bei verschiedenen Temperaturen entbundenen Gas-mengen aus unterschiedlichen Quellen bzw. Vorgängen stammen könnten. Auf eine weitergehende Anwendung und rechnerische Auswertung dieser Entgasungsmethode wurde verzichtet, obwohl es prinzipiell möglich sein sollte, den Entgasungsverlauf rechnerisch zu behandeln. Es sei erwähnt, daß NÖLTING (16) in einem allerdings etwas anders gelagerten Fall die Messung von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern bei kontinuierlich fortschreitender Temperatur nach der Methode der radioaktiven Oberfläche angegeben hat. Auch eine Arbeit von ILSCHNER (17) beschäftigt sich mit der Berechnung von Diffusionsvorgängen bei veränderlicher Temperatur.

4.2 Die Entgasungsgeschwindigkeit

Im vorangegangenen Abschnitt kam die bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Geschwindigkeit der Entgasung in der Form der Entgasungskurven zum Ausdruck (Abb.15, 16, 17 und 18). Um die Ergebnisse der Entgasungsversuche an verschiedenen Legierungen und unter wechselnden Bedingungen untereinander vergleichen zu können, wäre eine rechnerische Behandlung der Entgasungsgeschwindigkeit zweckmäßig. Dazu muß festgestellt werden, daß zahlreiche Messungen von Entgasungskurven bereits vorlagen, als dieses Vorhaben zur Ausführung gelangte. Es war daher notwendig, die rechnerische Auswertung dem Experiment anzupassen. Dabei war zunächst die Frage offen, welcher Vorgang eigentlich die Geschwindigkeit der Entgasung bestimmt. Prinzipiell könnten etwa folgende Schritte unterschieden werden (vgl. z.B. auch (18), (19), (20), (21a)):

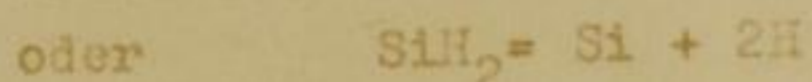
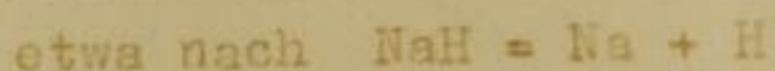
- a) Diffusion als H durch den Metallzylinder,
- b) Durchtritt durch die Phasengrenzfläche Metall/Oxid, d.h. Diffusion durch die Oxidschicht,

- c) Rekombination der Atome zu Molekülen an der Metall- bzw. Oxidoberfläche gemäß



Dieser Vorgang müßte sich demnach durch eine Reaktion 2. Ordnung beschreiben lassen,

- d) Desorption des molekularen Wasserstoffs,
e) eine weitere Möglichkeit besteht im Zerfall einer in dem Metall befindlichen Wasserstoffverbindung



Die Zeitabhängigkeit dieser Vorgänge wäre durch eine Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion 1. Ordnung beschreibbar.

Aus Untersuchungen anderer Autoren (13), (22), (23), (24) ist bekannt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Transport von Wasserstoff in festen Aluminium-Legierungen und in festem Aluminium die Volumen-Diffusion ist. Unter der Annahme, daß dies auch auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen zutrifft, wurde eine entsprechende rechnerische Auswertung der experimentell erhaltenen Entgasungskurven vorgenommen. Zum Vergleich wurde ein Teil der Meßwerte auch entsprechend einer Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung ausgewertet, worüber nachfolgend noch berichtet wird.

4.2.1 Berechnung von effektiven Diffusionskoeffizienten

Diffusionsvorgänge werden mathematisch durch die beiden FICKschen Gesetze beschrieben. Das erste dieser beiden Gesetze

$$m = - Dq \frac{dc}{dx} \quad 1)$$

gilt für den sogenannten stationären Zustand, d.h. für ein zeitlich konstantes Konzentrationsgefälle $-\frac{dc}{dx}$. Dabei ist m die pro Zeiteinheit diffundierende Stoffmenge. Diese Gleichung ist nicht mehr anwendbar, wenn das Konzentrationsgefälle zeitlich nicht konstant ist. Es gilt dann die

allgemeinere Beziehung des zweiten FICKschen Gesetzes

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 2)$$

Die Diffusionskonstante D ist außerdem eine Funktion der Temperatur und der Konzentration, was bei der Suche nach einer Lösung der genannten Diffusionsgleichungen zu berücksichtigen ist. Die Konzentrationsabhängigkeit spielt natürlich nur bei höheren Konzentrationen des diffundierenden Stoffes eine Rolle. Gewöhnlich setzt man $D = \text{konstant}$. Zur experimentellen Messung von Diffusionskoeffizienten geht man meist so vor, daß die Diffusion bei zwar verschiedenen, aber jeweils konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt wird. Auch die hier vorliegenden Meßergebnisse sind bei konstanter Temperatur erhalten worden. Da das Konzentrationsgefälle in den Metallzylindern bei der Entgasung zeitlich veränderlich ist, kommt nur eine Auswertung mittels des zweiten FICKschen Gesetzes in Frage. Eine Lösung dieser partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung muß die weiteren experimentellen Gegebenheiten berücksichtigen (zylindrischer Metallkörper, Entgasung im Hochvakuum). Derartige spezielle Lösungen werden in der Literatur angegeben (25), (26), (27), (28). In den anschließenden Ausführungen ist daher nur im wesentlichen der Weg angedeutet, der zur schließlich verwendeten Beziehung für die rechnerische Auswertung des vorliegenden Problems führt.

Die Lösung der zweiten FICKschen Diffusionsgleichung bei $D = \text{konst.}$ für das endliche System, linearer Fall:

Für den linearen Fall gilt die Diffusionsgleichung 2).

Partikuläre Integrale dieser Beziehung findet man nach der Methode der Trennung der Variablen.

Man setzt $c = X(x) \cdot T(t)$ 3)

wobei X eine Funktion von x und T eine Funktion von t ist.

Setzt man 3) in 2) ein, so erhält man

$$XT' = DTX'' \quad 4)$$

bzw. $\frac{T'}{T} = D \frac{X''}{X}$ 5)

(die Striche bedeuten jeweils Differentiation nach den entsprechenden Variablen).

In 5) steht links ein Ausdruck, der nur von t abhängt, während derjenige auf der rechten Seite nur von x abhängt. Die beiden Seiten von 5) können also nur gleich sein, wenn jede von ihnen gleich einer von x und t unabhängigen Konstanten ist, die der Bequemlichkeit halber gleich $-\lambda^2 D$ gesetzt wird.

Man erhält so die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{T'}{T} = -\lambda^2 D \quad 6)$$

und $\frac{X''}{X} = -\lambda^2 \quad 7)$

mit den Lösungen $T = e^{-\lambda^2 D t} \quad 8)$

und $X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x \quad 9)$

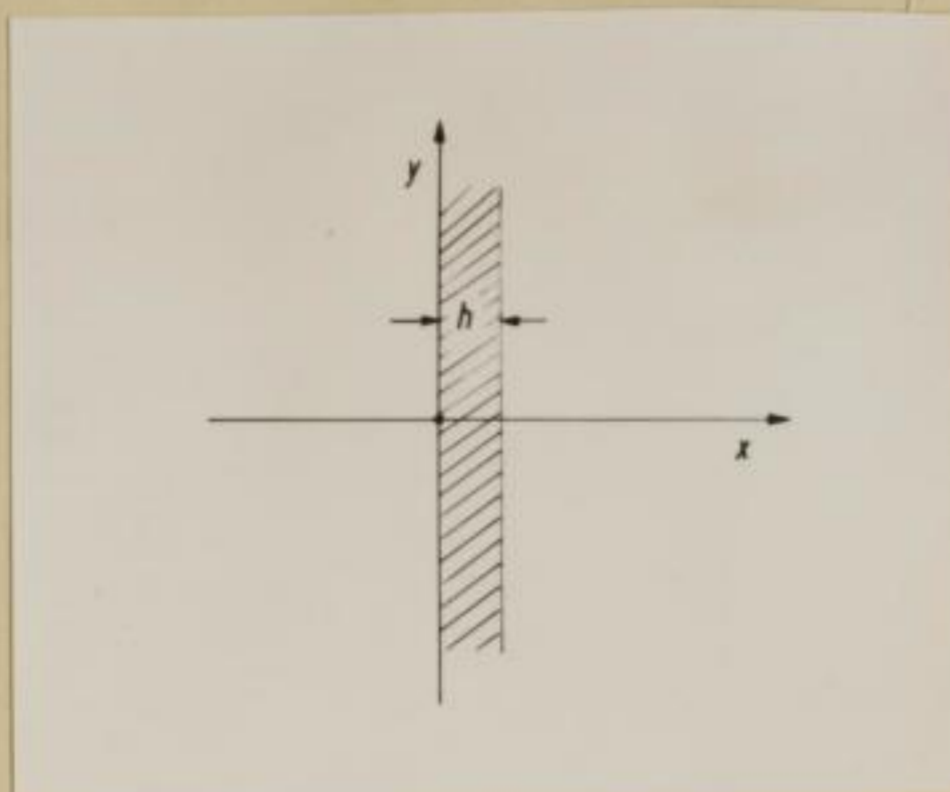
bzw. wenn man 8) und 9) in 3) einsetzt

$$c = X(x) \cdot T(t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) e^{-\lambda^2 D t} \quad 10)$$

Behandelt man den Fall des unendlichen Systems (keine Begrenzung), so genügt es, wenn man festsetzt, daß $\lambda^2 > 0$ sein muss, wenn die Lösung für alle Werte von t endlich bleiben soll. Führt man aber weitere Randbedingungen ein, was man ja im Fall des endlichen Systems tun muß, so werden die Werte von λ auf eine unendliche Schar positiver diskreter Werte begrenzt sein. Infolgedessen wird das allgemeine Integral durch eine unendliche Summe über diskrete Werte von λ dargestellt sein, im Gegensatz zum unendlichen System, bei dem das allgemeine Integral mit kontinuierlich variablen Werten von λ dargestellt wird.

Diffusion aus einer Platte:

Es soll hier zunächst die weitere Lösung für die Diffusion aus einer Platte (oder in eine Platte) behandelt werden.



Im Zeitpunkt $t = 0$ soll in der zur x -Achse senkrechten Platte der Dicke h (Abb.19) eine konstante Konzentration c_0 geherrscht haben und für $t > 0$ soll zu beiden Seiten der Platte bei $x = 0$ und $x = h$ die Konzentration $c = 0$ herrschen. In Gleichung 10) sind diese Bedingungen erfüllt für

$$B = 0 \text{ und } \lambda = \frac{n\pi}{h} \quad 11)$$

Abb.19: Zur Diffusion aus einer Platte

Folglich ist die allgemeine Lösung von der Form

$$c = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}} \sin \frac{n\pi x}{h} \quad 12)$$

Die willkürlichen Konstanten A_n müssen so bestimmt werden, daß den Anfangsbedingungen genügt wird, d.h. es muß gelten

$$c_0 = \sum_1^{\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{h} \text{ für } 0 < x < h \quad 13)$$

Nach dem Fourierschen Integraltheorem ist das möglich. Indem man allgemein für die Anfangsverteilung $\varphi(x)$ setzt anstelle von c_0 erhält man, wenn man 13) mit $\sin \frac{n\pi x}{h}$ multipliziert und bezüglich x von 0 bis h integriert

$$A_n = \frac{2}{h} \int_0^h \varphi(x) \sin \frac{n\pi x}{h} dx \quad 14)$$

In unserem speziellen Falle, $\varphi(x) = c_0$, ergibt sich

$$A_n = \frac{4c_0}{(2m-1)\pi} ; m = 1, 2, 3 \dots \quad 15)$$

und damit für

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m-1} \sin \frac{(2m-1)\pi x}{h} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}} \quad 16)$$

Das obige Problem bezieht sich auf die Diffusion aus einer Platte, wenn die Konzentration an ihrer Oberfläche gleich Null gehalten wird. Aus Gleichung 16) kann man auch die Lösung für das umgekehrte Problem erhalten, nämlich für die Diffusion in eine Platte, wenn die Anfangskonzentration Null gewesen war und die Konzentration $c = c_0$ an ihren Grenzflächen für $t > 0$ aufrechterhalten wird. Denn wenn Gleichung 16) eine Lösung der Diffusionsgleichung 2) ist, so ist der negative Wert davon ebenfalls eine Lösung. Infolgedessen ist mit dem durch Gleichung 16) gegebenen c der Ausdruck $c_0 = c$ die Lösung unseres Problems mit der Anfangsverteilung

$$\begin{aligned} c &= 0 \quad \text{für } 0 < x < h \quad \text{und} \\ c &= c_0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und } x = h \quad \text{und } t > 0. \end{aligned}$$

Daher lautet die Lösung für die Diffusion in eine Platte:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m-1} \sin \frac{(2m-1)\pi x}{h} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}} \right) \quad 17)$$

Die Gleichungen 16) und 17) geben für die obigen Randbedingungen die lokalen Konzentrationen als Funktion der Zeit. Experimentell bestimmt man aber meist nicht lokale Konzentrationen, sondern die gesamte Substanzmenge, die von der Platte abgegeben oder aufgenommen worden ist. Aus solchen Messungen läßt sich sofort die mittlere Konzentration \bar{c} ableiten. Für diesen Ausdruck erhält man für die Diffusion aus einer Platte

$$\bar{c} = \frac{1}{h} \int_0^h c \, dx = \frac{8c_0}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}} \quad 18)$$

Die zu Gleichung 20) analoge Lösung ist

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_m^2} e^{-\frac{\beta_m^2 Dt}{r^2}} \quad 22)$$

Hieraus wird wieder im Falle der Entgasung analog zu 21)

$$\frac{\bar{c}}{c_a} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_m^2} e^{-\frac{\beta_m^2 Dt}{r^2}} \quad 23)$$

β_m sind hier die Wurzeln der Gleichung $I_0(x) = 0$, wo $I_0(x)$ die BESSEL-Funktion der nullten Ordnung ist, für welche gilt

$$I_0(x) = 1 - \left(\frac{1}{2}x\right)^2 + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^4}{(2!)^2} - \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^6}{(3!)^2} + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^8}{(4!)^2} - \dots \quad 24)$$

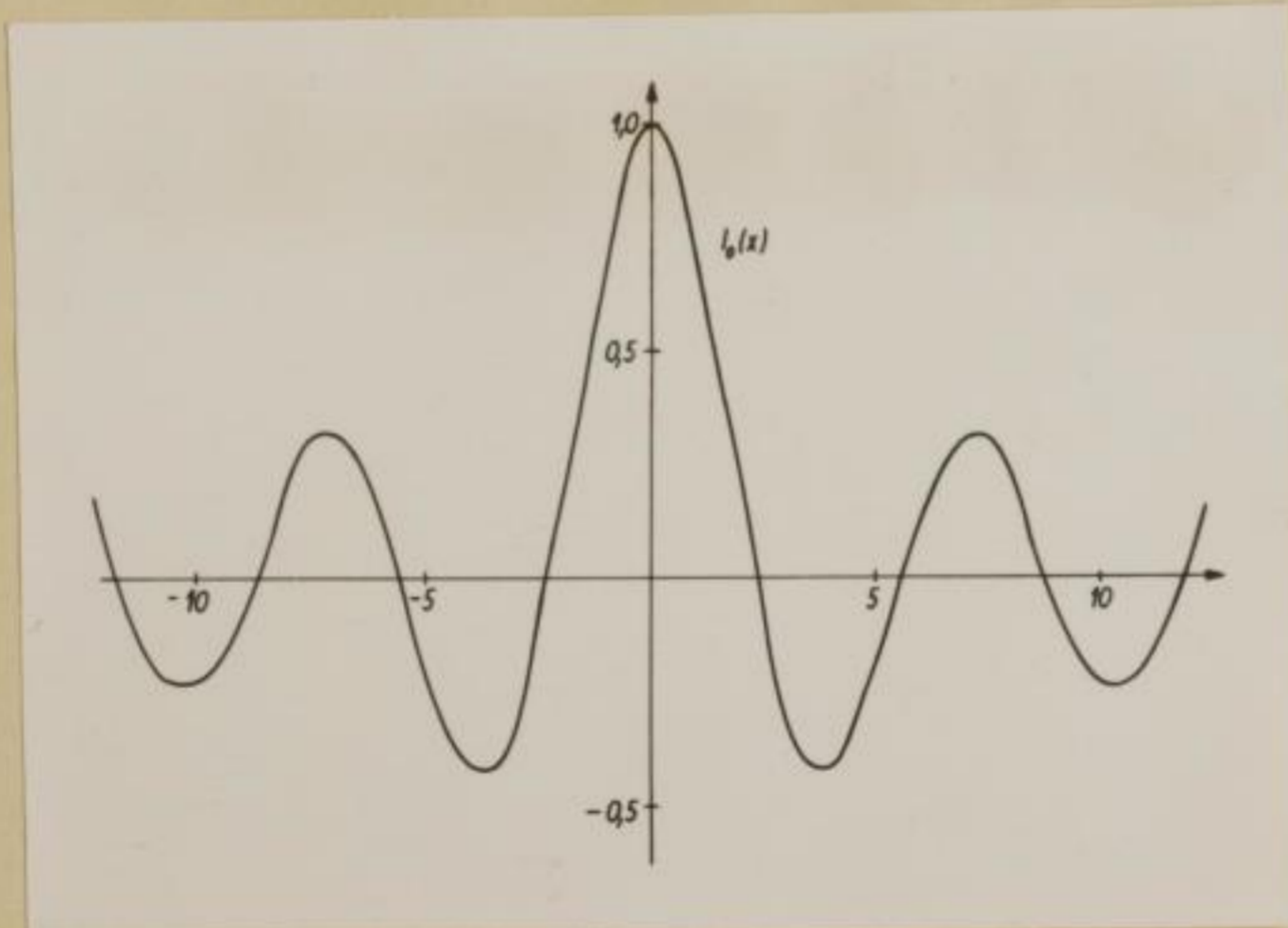


Abb. 20: BESSEL-Funktion nullter Ordnung

Abbildung 20 gibt den Verlauf dieser Funktion bildlich wieder. Die Wurzeln dieser Gleichung entnimmt man Tabellenwerken (29). Man kann sie auch mit genügender Genauigkeit näherungsweise berechnen. Allgemein hat die genannte Funktion unendlich viele Wurzeln, die asymptotisch im Abstand π

aufeinander folgen. Für die m-te Wurzel ergibt sich annähernd

unvollständig
abgedruckt

Bergakademie
- Bücherel -
Freiberg i. Sa.

$$\beta_m \approx (m - \frac{1}{4})\pi \quad (25)$$

Diese Näherung gilt bis herab zu $m = 2$ mit etwa 1 % Genauigkeit. Für $m = 1$ wird statt in Wirklichkeit $\beta_1 = 2,40$ nach obiger Näherung $\beta_1 = 2,36$ gefunden (30). Damit stehen Lösungen von beliebig vielen Wurzeln dieser Gleichung zur Verfügung.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten für den Fall des endlichen Zylinders:

Findet Diffusion nicht nur aus der Mantelfläche des Zylinders, sondern auch aus den Stirnflächen statt, so lautet die Lösung der zweiten FICKschen Gleichung für einen Zylinder mit der Länge h und dem Radius r (geeignete Lösungen findet man bei CARSLAW und JAEGER (26) in ihrem Buch: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, z.B. im Nachdruck der 1. Auflage auf Seite 194):

$$\frac{\bar{c}}{c_a} = f(r,t) \cdot g(h,t) \quad (26)$$

wobei \bar{c} = durchschnittliche (bzw. mittlere) Konzentration im Zylinder zur Zeit t ,

c_a = Ausgangskonzentration im Zylinder zur Zeit $t = 0$,

$f(r,t)$ und $g(h,t)$ Funktionen für die Zeitabhängigkeit von $\frac{\bar{c}}{c_a}$ in einem unendlichen Zylinder vom Radius r ,

bzw. in einer unendlichen Platte von der Dicke h sind.

Im vorliegenden speziellen Fall der Entgasung wird die entgaste Menge c_t durch den entsprechenden Druck p_t gemessen. Die Ausgangsmenge c_a entspricht dem Enddruck p_e nach der Totalentgasung. Die durchschnittliche Konzentration \bar{c} läßt sich demnach darstellen durch $p_e - p_t$. Damit erhält man

$$\frac{\bar{c}}{c_a} = \frac{p_e - p_t}{p_e} = f(r,t) \cdot g(h,t) \quad (27)$$

oder
$$\frac{p_t}{p_e} = 1 - [f(r,t) \cdot g(h,t)] \quad (28)$$

$\frac{p_t}{p_e}$ gibt das Entgasungsverhältnis (Entgasungsrate) an. Der mit 100 multiplizierte Wert ist die prozentuale Entgasung.

Mit 23)

$$f(r,t) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_m^2} e^{-\frac{\beta_m^2 Dt}{r^2}}$$

für den unendlichen Zylinder

und 21)

$$g(h,t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}}$$

für die unendliche Platte erhält man

$$\frac{p_t}{p_e} = 1 - \left(4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_m^2} e^{-\frac{\beta_m^2 Dt}{r^2}} \right) \left(\frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}} \right) \quad (29)$$

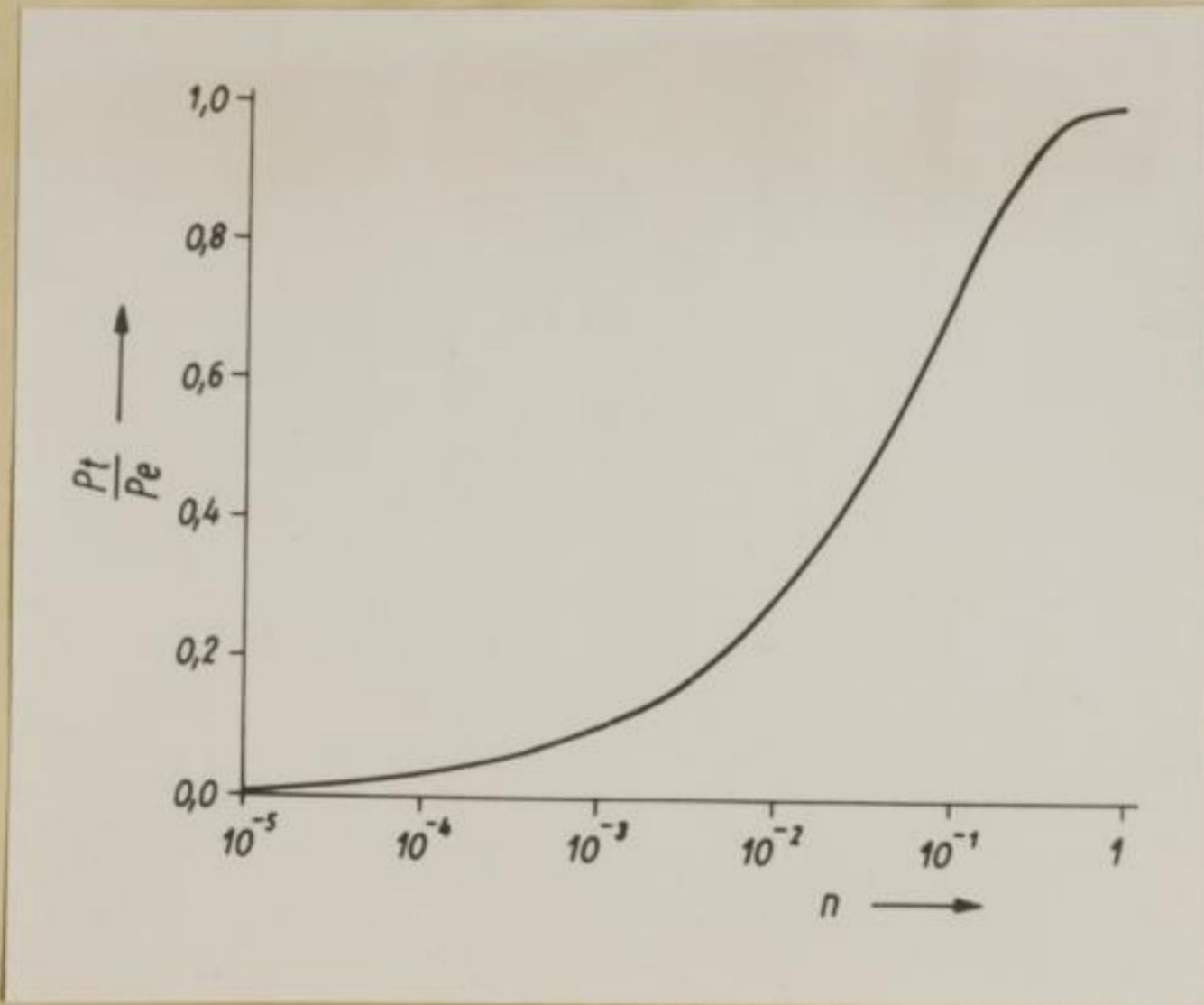
mittels Gleichung 29) sind in dieser Arbeit die Diffusionskoeffizienten aus experimentell bestimmten p_t/p_e -Werten erhalten worden. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D aus dieser Gleichung setzt man zunächst

$$t = n \frac{r^2}{D} \quad (30)$$

und erhält damit

$$\frac{p_t}{p_e} = 1 - \left(4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_m^2} e^{-n \beta_m^2} \right) \left(\frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} e^{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 n r^2}{h^2}} \right) \quad (31)$$

Diese Funktion 31) wird mit $n = 0,00001$ bis $n = 1$ tabelliert. Die Summierung wurde für kleine Werte von n bis $n = 30$ durchgeführt. Man erhält Werte für p_t/p_e , die in ein



einfach logarithmisch geteiltes Koordinatensystem eingetragen werden (Abszisse logarithmisch n , Ordinate p_t/p_e ; siehe Tabelle 11 und Abbildung 21). Aus diesem Diagramm entnimmt man für einen experimentell erhaltenen p_t/p_e -Wert den dazugehörigen n -Wert

Abb. 21: p_t/p_e in Abhängigkeit von n .

n	$f(r, t)$	$g(h, t)$	$f(r, t) \cdot g(h, t)$	$\frac{p_t}{p_e} = 1 - f(r, t) \cdot g(h, t)$
0,00001	0,998	0,993	0,9960	0,004
0,00002	0,992	0,997	0,9890	0,011
0,00005	0,986	0,996	0,9820	0,018
0,00010	0,978	0,993	0,9711	0,029
0,00020	0,968	0,988	0,9564	0,044
0,00050	0,950	0,981	0,9320	0,068
0,00100	0,930	0,972	0,9040	0,096
0,00200	0,902	0,962	0,8677	0,132
0,00500	0,845	0,941	0,7951	0,205
0,01000	0,785	0,915	0,7183	0,282
0,02000	0,701	0,881	0,6176	0,382
0,05000	0,548	0,811	0,4444	0,556
0,10000	0,394	0,732	0,2884	0,712
0,20000	0,218	0,622	0,1356	0,864
0,30000	0,122	0,537	0,0660	0,934
0,40000	0,068	0,465	0,0320	0,968
0,50000	0,039	0,405	0,0158	0,984
1,00000	0,002	0,203	0,0004	0,9996
	0,000	0,000	0,0000	1,000

Tabelle 11: p_t/p_e in Abhängigkeit von n .

und berechnet aus 30) den gesuchten Diffusionskoeffizienten. Man erhält

$$D = \frac{n}{t} r^2 \quad 32)$$

Im vorliegenden Fall ist $r = 0,75$ cm. Bei Berechnung von D in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ wird dann, wenn man t in Stunden einsetzt

$$D = \frac{n}{t} \cdot \frac{0,5625}{3600} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = \frac{n}{t} \cdot 1,5625 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad 33)$$

Im Verlaufe einer Meßreihe werden zu jeder Druckablesung die zugehörigen p_t/p_e -Werte und n -Werte erhalten (n -Werte bei niedriger Temperatur evtl. erst nach einiger Zeit). Aus allen n -Werten läßt sich nun grafisch oder durch Ausgleichsrechnung der beste Wert für den Diffusionskoeffizienten ermitteln. Trägt man nämlich in einem Koordinatensystem t auf der Abszisse und n auf der Ordinate ab, so muß man, falls der Diffusionsvorgang nach Gleichung 29) erfolgt, eine Gerade für $t = n \cdot \frac{r^2}{D}$ erhalten. Die grafische Auswertung wurde hier als völlig ausreichend befunden, so daß die Berechnung von D nach der zu 33) analogen Gleichung

$$D = \frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 1,5625 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad 34)$$

erfolgte, wobei Δn und Δt entsprechende Ordinatenabschnitte darstellen.

Bei der Anwendung der vorstehend beschriebenen Lösung der Diffusionsgleichung zur Auswertung der bei der Entgasung erhaltenen Druckwerte sind einige vereinfachende Voraussetzungen zu machen:

1. Es wird angenommen, daß nur eine Gasart im Metall enthalten ist. -

Da ein unter technischen Bedingungen erschmolzenes und vergossenes Material zur Untersuchung vorliegt, ist diese Voraussetzung nur annähernd erfüllt. Das entbundene Gas besteht jedoch zu etwa 96 % aus Wasserstoff, so daß die gemessene Druckzunahme innerhalb der Meßfehler des Verfahrens angenähert dem Wasserstoff allein zugeschrieben werden kann.

2. Der Metallzylinder besteht aus homogenem Material, und der darin enthaltene Wasserstoff ist gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt. -

Diese Bedingungen sind nur erfüllt bei reinen Metallen oder bei Legierungen, die nur aus einer Mischkristallart bzw. einer einzigen Phase bestehen. Mit Ausnahme des ebenfalls untersuchten reinen Aluminiums besitzen jedoch alle zur Messung der Entgasung verwendeten Aluminium-Silizium-Legierungen einen heterogenen Aufbau. Sie enthalten immer die beiden Phasen alpha-Mischkristall und eutektisches Silizium. Infolgedessen ist weder die Homogenität des Materials, noch die gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs gewährleistet. Die Lösungen der Diffusionsgleichungen 1) und 2) für homogenes Material sind aber auch auf inhomogenes Material dann noch anwendbar, wenn die Abmessungen der Inhomogenitäten klein sind im Vergleich zu den Abmessungen der Materialproben. Man erhält dann als Ergebnis der Auswertung einen sogenannten "effektiven" Diffusionskoeffizienten, der für das untersuchte Material und die diffundierende Substanz charakteristisch ist (31). In diesem Sinne werden die Abmessungen der Inhomogenitäten der Aluminium-Silizium-Legierungen als klein gegenüber den Abmessungen der verwendeten Metallzylinder betrachtet. Der enthaltene Wasserstoff wird demnach quasi als gleichmäßig verteilt angenommen. Ausgenommen ist dabei eine makroskopisch ungleiche Verteilung z.B. beim Vorhandensein von großen Lunkern oder Gasblasen. Solche Fälle konnten meist schon bei der Herstellung der Metallzylinder von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen werden. Der beschrittene Weg mag etwas ungewöhnlich erscheinen, wenn man bedenkt, daß die in der Literatur behandelten Diffusionserscheinungen sich fast nur auf reine bzw. homogene Stoffe beschränken. Auch PRAGER (31) stellt fest, daß dem Problem der Diffusion in inhomogenem Material (z.B. heterogen aufgebaute Feststoffe, wie im vorliegenden Fall) bisher relativ wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, obwohl dieser Fall praktisch häufig vorkommt und das

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

mathematisch analoge Problem für dielektrische Relange eingehend diskutiert worden ist (32). Die vorliegenden Ergebnisse dürften die Behandlung des hier zu erörternden Problems der Entgasung unter Beachtung der gemachten Voraussetzungen bzw. Vereinfachungen rechtfertigen.

Die Tabellen 12 und 13, sowie die Abbildungen 22 und 24 auf den folgenden Seiten vermitteln einen Eindruck von der rechnerischen Auswertung der gemessenen Druckwerte bei der Entgasung der zylindrischen Probekörper. Aus den gemessenen Druckwerten p_t sind jeweils mittels des nach Totalentgasung erhaltenen Enddruckes p_e die p_t/p_e -Werte berechnet worden. Die aus Abbildung 21 hierzu abgelesenen n -Werte sind in den Tabellen 12 bzw. 13 enthalten und in den Abbildungen 22 bzw. 24 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Man kann durch die erhaltenen Punkte eine mittlere Gerade legen, deren Steigung den Diffusionskoeffizienten angibt. Diese Gerade schneidet die Abszisse im Zeitpunkt $t = 0$ für den Beginn des Diffusionsvorganges. Die für die Berechnung benötigte Zeit t erhält man demnach aus der vom Einschleiben der Probe in den Ofen gemessenen Zeit t' , indem man die bis zum Zeitpunkt $t = 0$ abgelaufene Zeit Δt von t' abzieht: $t = t' - \Delta t$. Die Abbildungen 23 bzw. 25 zeigen den aus den in der angegebenen Weise ermittelten Diffusionskoeffizienten berechneten Verlauf der Entgasungskurven (ausgezogene Kurven). Die eingezeichneten Punkte geben die durch Messung erhaltenen Werte an. Bis auf die Anlaufzeit liegen die gemessenen Werte gut auf der eingezeichneten, nach Gleichung 29) berechneten Entgasungskurve. Aus dieser Tatsache, sowie aus dem geradlinigen Verlauf der Meßpunkte im n, t' -Diagramm (Abb. 22 und 24) darf man schließen, daß die angenommene Volumendiffusion tatsächlich die Geschwindigkeit der Entgasung bestimmt.

Auf die vorstehend beschriebene Weise wurden 65 Entgasungskurven ausgewertet und die Diffusionskoeffizienten berechnet. In Tabelle 14 (Seite 59) sind die Ergebnisse dieser Berechnungen enthalten. Die Temperaturabhängigkeit der

Entgasungsgeschwindigkeit kommt in den mit der Temperatur stark ansteigenden Diffusionskoeffizienten zum Ausdruck (vgl. hierzu Abschnitt 4.3). Bei etwa 300°C ist die Grenze für die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten erreicht. Bei dieser Temperatur haben die Diffusionskoeffizienten einen Wert von etwa $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, d.h. die Entgasung verläuft sehr langsam. Das kam schon in den in Abschnitt 4.1.4 gemachten Ausführungen zur stufenweisen Entgasung zum Ausdruck. Als Folge der langsamen Entgasung bei diesen tiefen Temperaturen ist die Druckzunahme durch Gasabgabe innerhalb der Apparatur anfangs größer, als durch die Gasabgabe aus dem Zylinder. Infolgedessen weisen die n, t' -Diagramme eine anfänglich stärkere Steigung auf. Der später geradlinig verlaufende Teil ist jedoch wieder zur Auswertung geeignet und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten fügen sich gut in die Reihe der übrigen bei höheren Temperaturen bestimmten ein. Eine weitere Diskussion der erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten erfolgt in Abschnitt 4.3 bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion.

Zur Genauigkeit der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten ist zu sagen, daß die Fehler hauptsächlich durch das untersuchte Material selbst bedingt sind und alle anderen Einflüsse, insbesondere Fehler in der Zeit- und Temperaturmessung, sowie in der Messung von Durchmesser und Länge der verwendeten Zylinder dagegen unerheblich sind. Von größerem Einfluß sind die Fehler, die bei der Druckmessung mit dem McLeod-Manometer entstehen. Eine Abschätzung ergibt, daß diese Fehler mit etwa $\pm 5\%$ in die Messung des Druckverhältnisses p_t/p_e eingehen und sich entsprechend auf n übertragen. Die aus den Ausgleichsgeraden (Abb. 27) errechneten Diffusionskoeffizienten ergeben beim Vergleich mit den gemessenen eine mittlere Abweichung des einzelnen Diffusionskoeffizienten von $\pm 16,3\%$. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Diffusionskoeffizienten geht aus den Darstellungen der Abbildungen 27.1 bis 27.11 hervor.

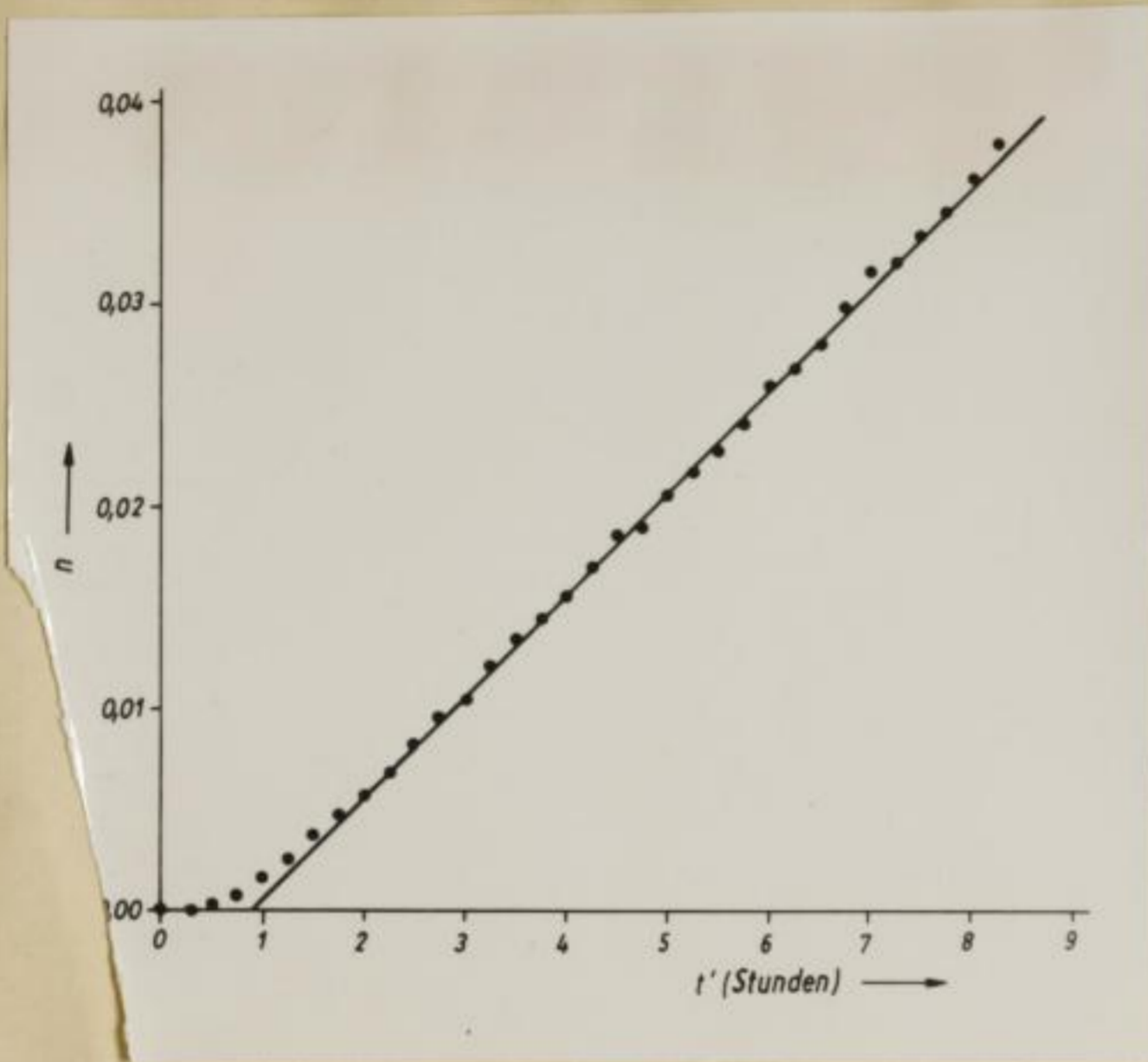


Abb. 22:

n, t' -Diagramm zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

(Material B 6; Al-Si-Leg. mit 7,47 % Si, veredelt; Diffusionstemperatur 430°C ; vgl. Tab. 12)

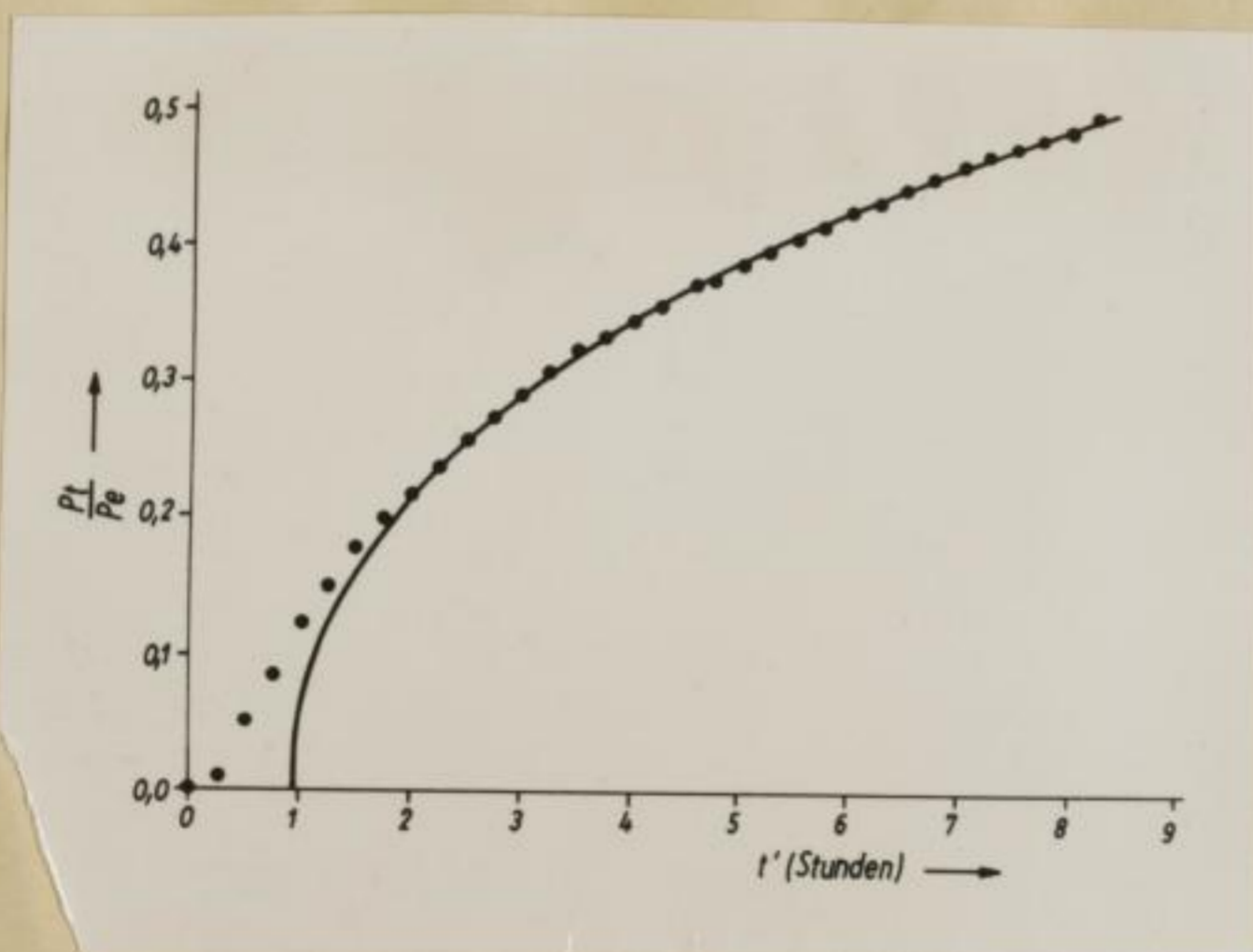


Abb. 23:

$P_t/P_e, t'$ -Kurve.

Ausgezogene Kurve: berechnet für Diffusion aus dem Zylinder mit $D = 79,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die eingetragenen Punkte entsprechen Meßwerten.

(Material und Bedingungen wie bei Abb. 22).

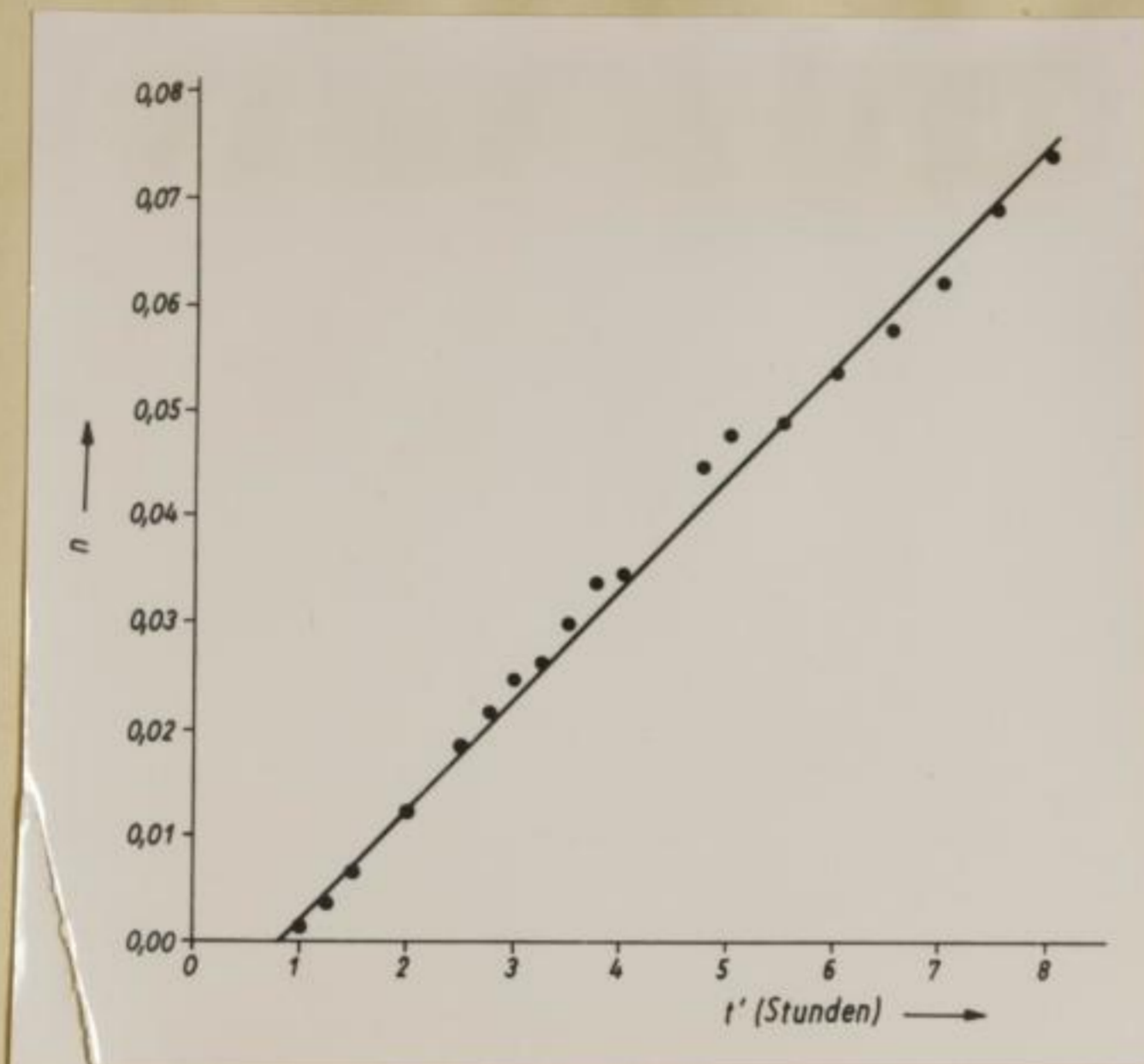


Abb. 24:

n, t' -Diagramm zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

(Material 17 A; Al-Si-Leg. mit 13,15 % Si, unvered.; Diffusionstemperatur 513°C; vgl. Tab. 13).

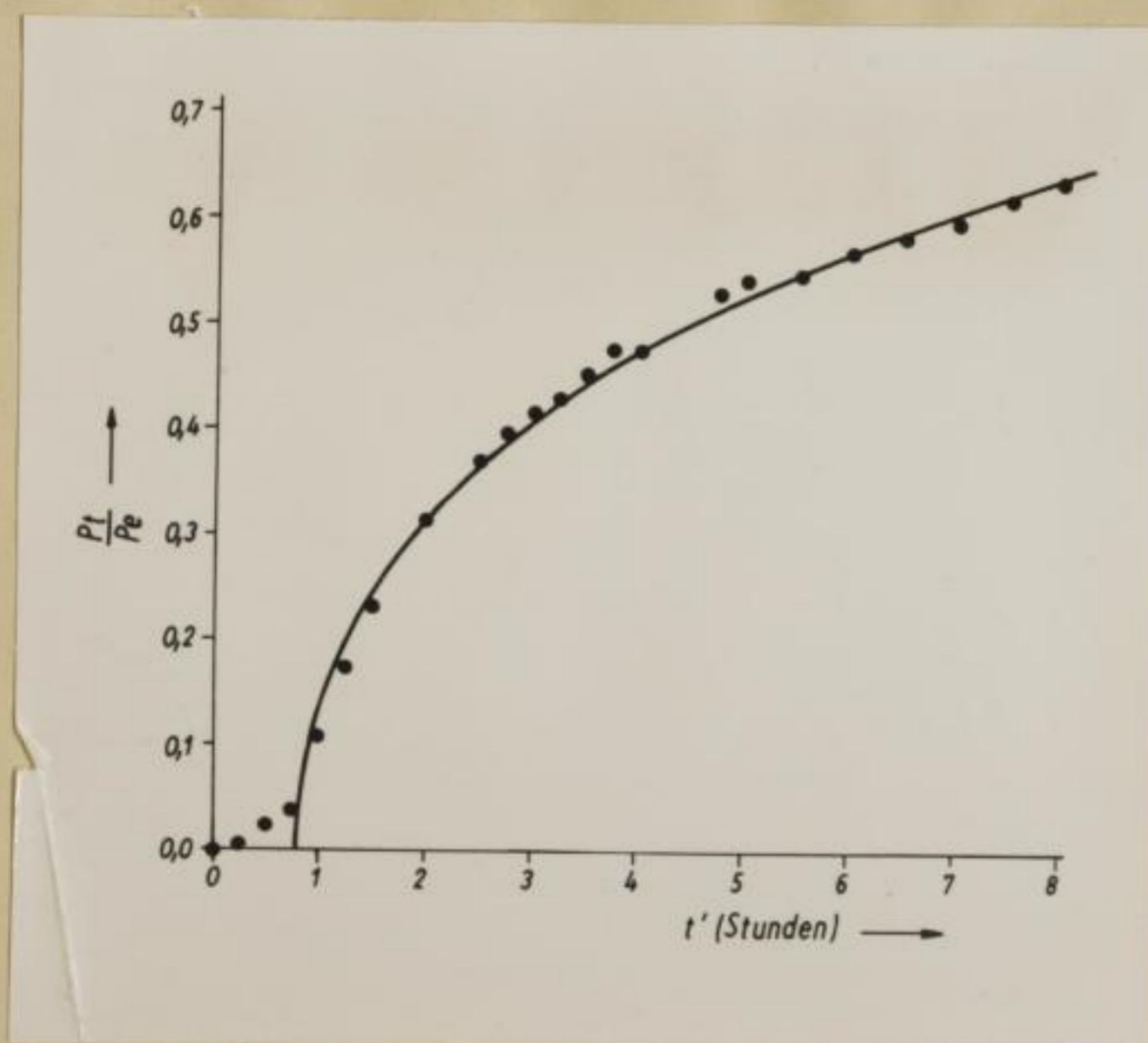


Abb. 25:

$p_t/p_e, t'$ -Kurve.

Ausgezogene Kurve: berechnet für Diffusion aus dem Zylinder mit $D = 164 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die eingetragenen Punkte entsprechen Meßwerten.

(Material und Bedingungen wie bei Abb. 24).

t'	t	p_t	n	n	p_t/p_e	p_t/p_e
Std	Std	10^{-2} Torr	exp.	berechn.	exp.	berechn.
0,0	-	0,0001	0,000000	-	0,0000	-
0,25	-	0,0293	0,000020	-	0,0090	-
0,5	-	0,1610	0,000267	-	0,0497	-
0,75	-	0,2733	0,000760	-	0,0844	-
1,0	0,1	0,4000	0,00172	0,00051	0,1235	0,069
1,25	0,35	0,4900	0,00262	0,00178	0,1513	0,126
1,5	0,6	0,5783	0,00373	0,00305	0,1786	0,163
1,75	0,85	0,6500	0,00475	0,00432	0,2007	0,192
2,0	1,1	0,7083	0,00574	0,00559	0,2187	0,216
2,25	1,35	0,7700	0,00688	0,00686	0,2378	0,237
2,5	1,6	0,8383	0,00830	0,00813	0,2589	0,257
2,75	1,85	0,8933	0,00950	0,00940	0,2758	0,274
3,0	2,1	0,9367	0,0105	0,0107	0,2892	0,292
3,25	2,35	1,0000	0,0121	0,0119	0,3088	0,307
3,5	2,6	1,0500	0,0135	0,0132	0,3242	0,321
3,75	2,85	1,0800	0,0145	0,0145	0,3335	0,334
4,0	3,1	1,1167	0,0156	0,0157	0,3448	0,345
4,25	3,35	1,1617	0,0171	0,0170	0,3587	0,358
4,6	3,7	1,2017	0,0186	0,0188	0,3711	0,372
4,75	3,85	1,2167	0,0191	0,0196	0,3757	0,379
5,0	4,1	1,2517	0,0207	0,0208	0,3865	0,388
5,25	4,35	1,2850	0,0218	0,0221	0,3968	0,400
5,5	4,6	1,3133	0,0229	0,0234	0,4055	0,409
5,75	4,85	1,3450	0,0242	0,0246	0,4153	0,417
6,0	5,1	1,3850	0,0260	0,0259	0,4277	0,427
6,25	5,35	1,4033	0,0269	0,0272	0,4333	0,436
6,5	5,6	1,4350	0,0282	0,0284	0,4431	0,444
6,75	5,85	1,4667	0,0299	0,0297	0,4529	0,451
7,0	6,1	1,5000	0,0318	0,0310	0,4632	0,460
7,25	6,35	1,5183	0,0327	0,0323	0,4688	0,467
7,5	6,6	1,5367	0,0337	0,0335	0,4745	0,474
7,75	6,85	1,5550	0,0348	0,0348	0,4802	0,480
8,0	7,1	1,5850	0,0365	0,0361	0,4894	0,488
8,25	7,35	1,6150	0,0381	0,0373	0,4987	0,493

Tabelle 12: Experimentelle und berechnete n- bzw.

p_t/p_e -Werte. (vgl. Abb. 22 und 23)

$D = 79,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Delta t = 0,9 \text{ Std}$;

$p_e = 3,2384 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$

t'	t	p_t	n	n	p_t/p_e	p_t/p_e
Std	Std	10^{-2} Torr	exp.	berechn.	exp.	berechn.
0,0	-	0,0001	-	-	0,000	-
0,25	-	0,0170	-	-	0,005	-
0,5	-	0,0340	-	-	0,024	-
0,75	-	0,1370	-	-	0,039	-
1,0	0,2	0,3840	0,00127	0,00210	0,108	-
1,25	0,45	0,6090	0,00340	0,00472	0,172	0,200
1,5	0,7	0,8170	0,00640	0,00735	0,231	0,245
2,0	1,2	1,1070	0,0123	0,0126	0,313	0,314
2,5	1,7	1,3170	0,0187	0,0178	0,372	0,364
2,75	1,95	1,4090	0,0219	0,0205	0,398	0,387
3,0	2,2	1,4840	0,0249	0,0231	0,419	0,408
3,25	2,45	1,5250	0,0265	0,0257	0,431	0,423
3,5	2,7	1,6090	0,0302	0,0283	0,454	0,443
3,75	2,95	1,6840	0,0339	0,0310	0,476	0,460
4,0	3,2	1,7000	0,0348	0,0336	0,480	0,479
4,75	3,95	1,8840	0,0450	0,0416	0,532	0,515
5,0	4,2	1,9250	0,0480	0,0441	0,544	0,527
5,5	4,7	1,9450	0,0490	0,0493	0,549	0,550
6,0	5,2	2,0190	0,0540	0,0546	0,570	0,572
6,5	5,7	2,0680	0,0580	0,0598	0,584	0,587
7,0	6,2	2,1290	0,0624	0,0651	0,601	0,610
7,5	6,7	2,2090	0,0696	0,0703	0,624	0,629
8,0	7,2	2,2700	0,0744	0,0756	0,641	0,643

Tabelle 13: Experimentelle und berechnete n- bzw. p_t/p_e -Werte (vgl. Abb. 24 und 25).
 $D = 164 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Delta t = 0,8 \text{ Std}$;
 $p_e = 3,5400 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$

4.2.2 Auswertung der Entgasungskurven nach einer Reaktion 1. Ordnung

Allgemein verlaufen Vorgänge entsprechend einer Zerfallsreaktion



nach der Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion 1. Ordnung. Denkbar wäre für die hier untersuchten Aluminium-Silizium-Legierungen der Zerfall von Wasserstoffverbindungen, die in den Legierungen enthalten sein könnten. In Frage kommen z.B. Reaktionen nach



Für die Bildung von H gilt die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dc}{dt} = k_1'(c_0 - c_t) \quad 4)$$

Im Falle der experimentell durch Druckmessung verfolgten Entgasung wird daraus

$$\frac{dp}{dt} = k_1(p_e - p_t) \quad 5)$$

Dabei bedeuten

c_0 = Anfangskonzentration an H (in Form einer Wasserstoffverbindung im Metall.

Dieser Anfangskonzentration c_0 entspricht der nach vollständiger Entgasung gemessene Enddruck p_e .

c_t = durch Zerfall gebildeter Wasserstoff (H) zur Zeit t.

Dieser Konzentration an gebildetem H entspricht der zur Zeit t gemessene Druck p_t in der Apparatur.

$c_0 - c_t$ = H-Konzentration (in Form einer H-Verbindung) zur Zeit t.

Dieser zur Zeit t im Metall verbliebenen H-Menge entspricht die Differenz $p_e - p_t$.

Durch Integration der Beziehung 5) zwischen den entsprechenden Grenzen $t = 0$ und t bzw. $p_t = 0$ und p_t erhält man

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.

Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

Ninth line of faint, illegible text.

Tenth line of faint, illegible text.

Eleventh line of faint, illegible text.

Twelfth line of faint, illegible text.

$$\lg \frac{p_e}{p_e - p_t} = \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad 6)$$

Dieses Ergebnis 6) entspricht einer Geradengleichung. Wenn man $\lg \frac{p_e}{p_e - p_t}$ auf der Ordinate und t auf der Abszisse eines Koordinatensystems abträgt, erhält man eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht und welche die Steigung $k_1/2,303$ besitzt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten kann demnach mittels der Koordinatenabschnitte erfolgen nach

$$k_1 = 2,303 \cdot \frac{\Delta \lg \frac{p_e}{p_e - p_t}}{\Delta t} \quad 7)$$

41 der gemessenen Entgasungskurven wurden daraufhin untersucht, ob sie durch eine Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung zu beschreiben sind. Als Ergebnis zeigte sich, daß die erhaltenen Rechenwerte im allgemeinen eine gekrümmte Linie im $\lg \frac{p_e}{p_e - p_t}, t$ -Diagramm ergeben. Ein Beispiel hierzu bringt die noch folgende Abbildung 26. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt demnach besser durch die vorher angegebene Diffusionsgleichung.

4.2.3 Auswertung der Entgasungskurven nach einer Reaktion 2. Ordnung

Die Rekombination der Wasserstoffatome zu Molekülen an der Zylinderoberfläche nach der Reaktionsgleichung



verläuft nach einer Reaktion 2. Ordnung. Für die Bildung von H_2 gilt die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dc}{dt} = k_2'(c_0 - c_t)^2 \quad 2)$$

bzw.

$$\frac{dp}{dt} = k_2(p_e - p_t)^2 \quad 3)$$

wobei gilt

- c_0 = Anfangskonzentration an H im Metall, bzw.
- p_e = gemessener Enddruck nach vollständiger Entgasung
- c_t = zur Zeit t gebildeter Wasserstoff, bzw.
- p_t = der zur Zeit t dementsprechend gemessene Druck
- $c_0 - c_t$ = Konzentration an H im Metall zur Zeit t , bzw.
- $p_e - p_t$ = dementsprechende Druckdifferenz.

Durch Integration findet man (Grenzen $t = 0$ und t bzw. $p_t = 0$ und p_t) :

$$\frac{1}{p_e - p_t} = k_2 t + \frac{1}{p_e} \quad 4)$$

Das Ergebnis 4) eignet sich in dieser Form zur Darstellung der Meßwerte in einem Koordinatensystem, auf dessen Ordinate die $1/p_e - p_t$ -Werte und auf dessen Abszisse die t -Werte aufgetragen werden. Liegt den Meßwerten eine Reaktion 2. Ordnung zugrunde, so ergeben die eingetragenen Werte in diesem Diagramm eine Gerade, die bei $t = 0$ durch den Ordinatenabschnitt $1/p_e$ geht und deren Steigung k_2 ist. Man kann demnach die Geschwindigkeitskonstante aus den entsprechenden Koordinatenabschnitten berechnen nach

$$k_2 = \frac{\Delta \frac{1}{p_e - p_t}}{\Delta t} \quad 5)$$

Die Durchrechnung von 41 Entgasungskurven ergab, daß die Rechenwerte im allgemeinen eine gekrümmte Kurve ergeben (Abb. 26), d.h. eine Reaktion 2. Ordnung kann nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Darstellung erfolgt vielmehr besser durch die in Abschnitt 4.2.1 angegebene Diffusionsgleichung 29). In Abbildung 26 sind für eine gemessene Entgasungskurve zum Vergleich die drei hier erörterten Möglichkeiten für die Darstellung der Ergebnisse

t' Std	p _t Torr · 10 ⁻²	a) Diffusion		b) R. 1. Ordnung		c) R. 2. Ordnung	
		$\frac{p_t}{p_e}$	n	$\frac{p_e}{p_e - p_t}$	$\lg \frac{p_e}{p_e - p_t}$	$\frac{p_e - p_t}{\text{Torr}}$ · 10 ⁻²	$\frac{1}{p_e - p_t}$ 1/Torr · 10 ²
0,0	0,0000	0,0000	-	1,00000	0,00000	3,4307	29,15
0,5	0,0167	0,0049	-	1,00489	0,00210	3,4140	29,29
1,0	0,4000	0,1166	0,00051	1,01180	0,00509	3,3907	29,49
1,5	0,7167	0,2089	0,00280	1,26408	0,10178	2,7140	36,85
2,0	0,9167	0,2672	0,00546	1,36463	0,13500	2,5140	39,78
2,5	1,0917	0,3182	0,00896	1,46673	0,16634	2,3390	42,75
3,0	1,2083	0,3522	0,0120	1,54369	0,18857	2,2224	45,00
4,0	1,4583	0,4251	0,0208	1,73935	0,24040	1,9724	50,70
6,0	1,6567	0,4829	0,0300	1,93388	0,28644	1,7740	56,37
7,0	1,7454	0,5088	0,0350	2,03566	0,30871	1,6853	59,34

Tabelle 15: Vergleich der Auswertung nach a) einem Diffusionsvorgang b) einer Reaktion 1. Ordnung c) einer Reaktion 2. Ordnung (vgl. Abb. 26; Material 14 A; 13,21 % Si; unveredelt; Entgasungstemperatur 513°C).

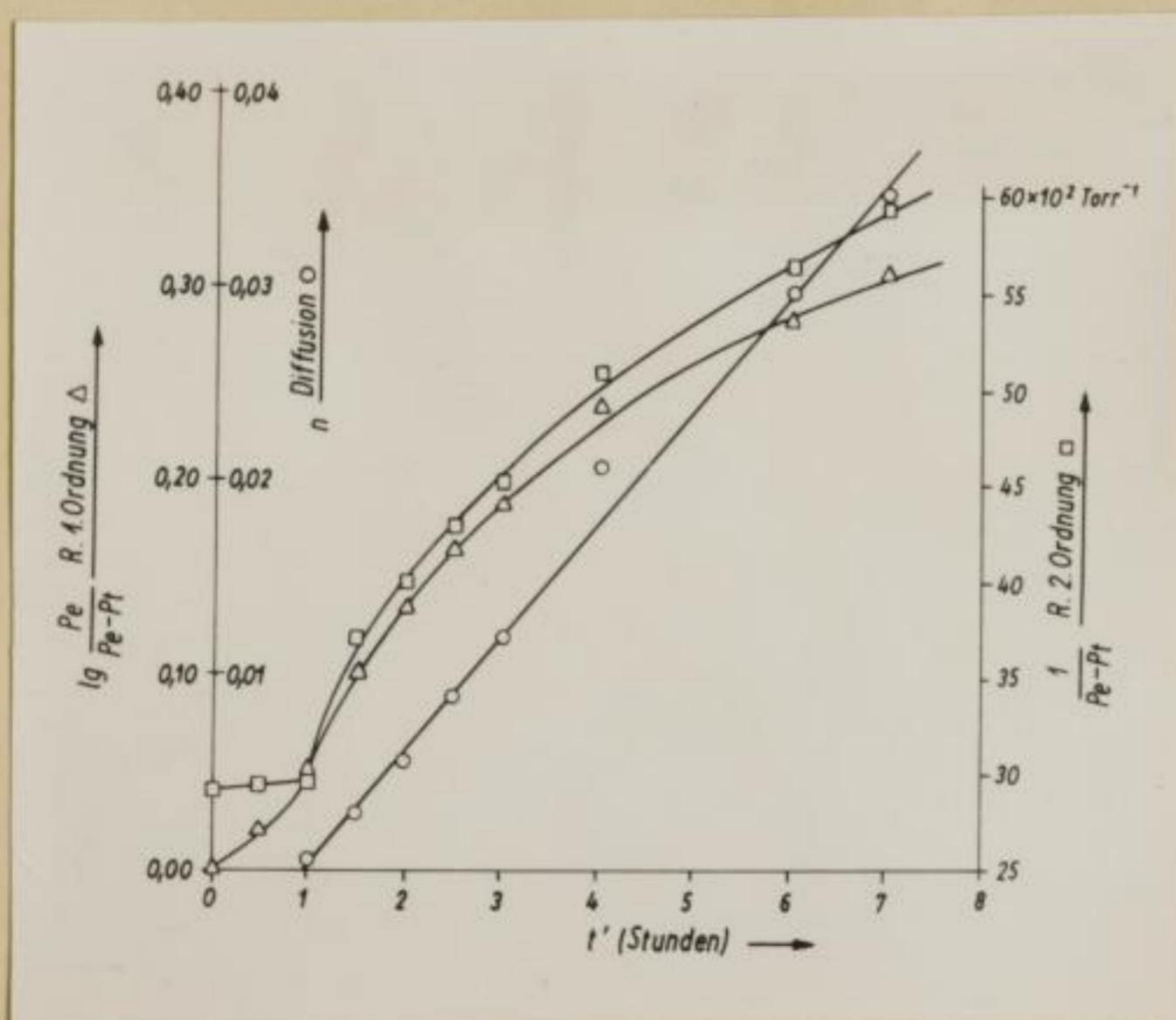


Abb. 26: Vergleich der Auswertung nach a) einem Diffusionsvorgang \circ b) einer Reaktion 1. Ordnung Δ c) einer Reaktion 2. Ordnung \square (Werte nach Tabelle 15)

gramme in den Abbildungen 22 und 24).

eingetragen. Die dazugehörigen Werte enthält Tabelle 15. Man sieht, daß die Darstellungen entsprechend einer Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung eine gekrümmte Kurve ergeben, während sich für den Diffusionsvorgang eine Gerade ergibt (zur Darstellung als Diffusionsvorgang vergleiche man auch den geradlinigen Verlauf der n, t'-Dia-

4.3 Die Temperaturabhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit

Die Temperaturabhängigkeit kinetischer Vorgänge folgt im allgemeinen der Gleichung von ARRHENIUS. Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsvorganges gilt der Ansatz

$$\frac{d \ln D}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad 1)$$

Daraus wird durch unbestimmte Integration

$$\ln D = - \frac{E_a}{RT} + \text{konst.} \quad 2)$$

Für die Integrationskonstante wird im Falle der Diffusion $\ln D_0$ geschrieben, so daß man erhält

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad 3)$$

bzw., wenn man R in cal angibt und den Zehnerlogarithmus einführt

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_a}{4,574 T} \quad 4)$$

Meist findet man die Beziehung 3) in Exponentialform geschrieben:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 5)$$

In der Form des Ausdruckes 4) ist die ARRHENIUSsche Gleichung zur Auswertung von bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten besonders gut geeignet. Diese Gleichung ist nämlich linear in bezug auf $\lg D$ und $1/T$, so daß man durch Darstellung der gemessenen Diffusionskoeffizienten in einem $\lg D, 1/T$ -Diagramm leicht nachprüfen kann, ob die ARRHENIUSsche Gleichung innerhalb einer Meßreihe befolgt wird. Durch Ausgleichsrechnung ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a des Diffusionsvorganges (Ablösearbeit), sowie der Integrationskonstanten D_0 möglich.

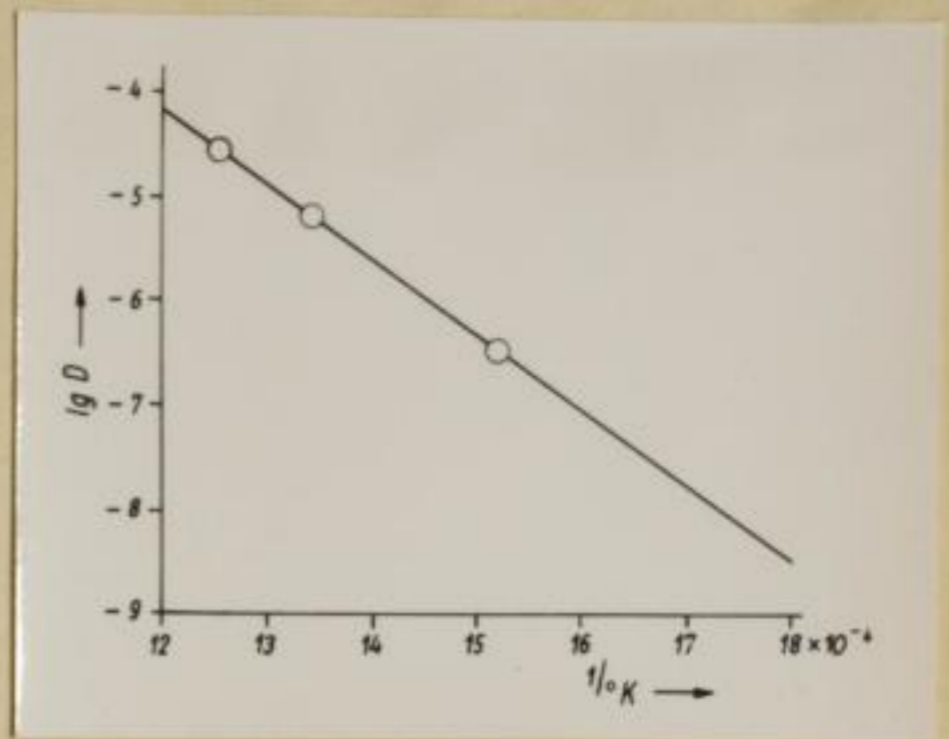
In Abbildung 27 sind für 11 verschiedene Fälle (Siliziumgehalt von 0 bis 13 % steigend, sowie ohne und mit Natriumzusatz) die aus Tabelle 14 entnommenen experimentellen Werte in diesem Sinne dargestellt. Die eingezeichneten Punkte entsprechen Meßwerten. Diese sind jeweils durch die rechnerisch ermittelte Ausgleichsgerade verbunden. Die durch diese Ausgleichsrechnung erhaltene Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten entsprechend Gleichung 5) ist in allen Fällen dem Diagramm beigelegt worden. Man sieht am geradlinigen Verlauf der Meßpunkte, daß die ARRHENIUSsche Gleichung gültig ist. Daraus folgt, daß tatsächlich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von etwa 300 bis 560°C der gleiche Vorgang der Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Entgasung ist. Sollten bei steigender Temperatur andere Vorgänge wirksam werden, so müssten Änderungen der Steigung der Ausgleichsgeraden die Folge sein. Dieses Ergebnis ist auch in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 4.1.1 in Zusammenhang mit Abbildung 18 angestellten qualitativen Betrachtung der Entgasungskurve bei kontinuierlich fortschreitender Temperatur. Sonstige kinetische Vorgänge können demnach nicht mit zur Diffusion vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Sollte eine Zerfallsreaktion (etwa nach 2) bzw. 3) in Abschnitt 4.2.2) in Betracht kommen, so müßte dieselbe bedeutend schneller verlaufen als der Diffusionsvorgang, so daß sie bei der Verfolgung der Entgasung nicht erfaßt wird. Das gleiche trifft zu für den in Abschnitt 4.2.3 diskutierten und auch tatsächlich ablaufenden Vorgang 1) der Rekombination der H-Atome zu Molekülen an der Oberfläche der Entgasungsproben.

Eine Zusammenstellung der Ablösearbeiten E_a in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt und Natriumzusatz für die vergleichbaren Abgüsse 0; 3,3; 7,4 und 12,8 % Silizium ist in Tabelle 16 vorgenommen worden. In diesem Zusammenhang ist es zweckmäßig, den Begriff der scheinbaren Aktivierungsenergie auf die angegebenen Zahlenwerte anzuwenden, wenn man bedenkt,

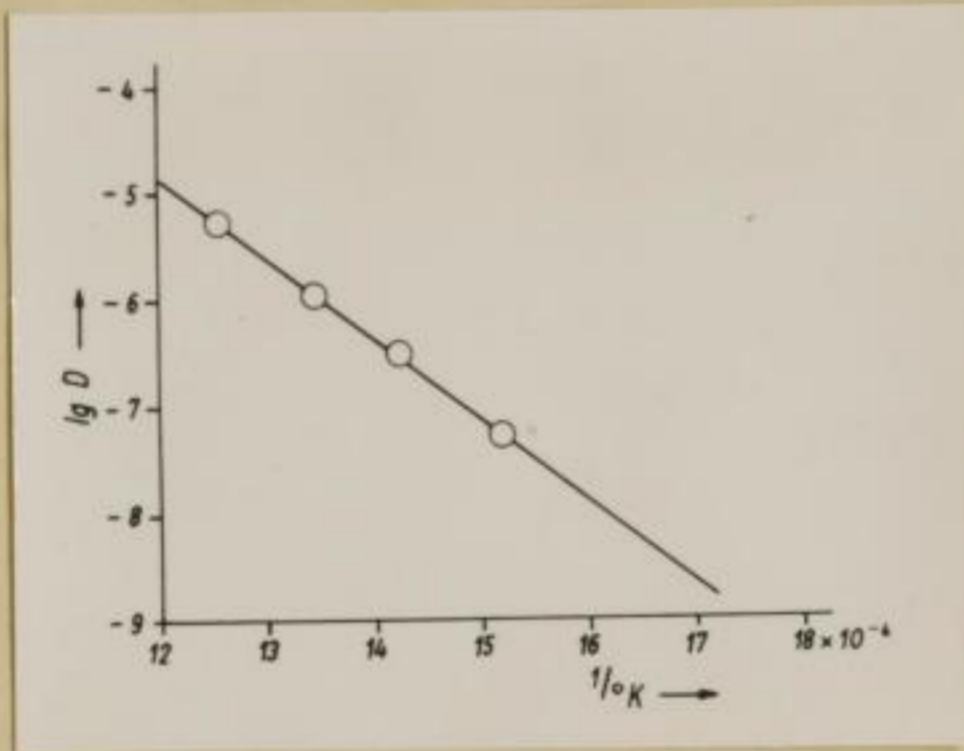
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Abb. 27.1 bis 11

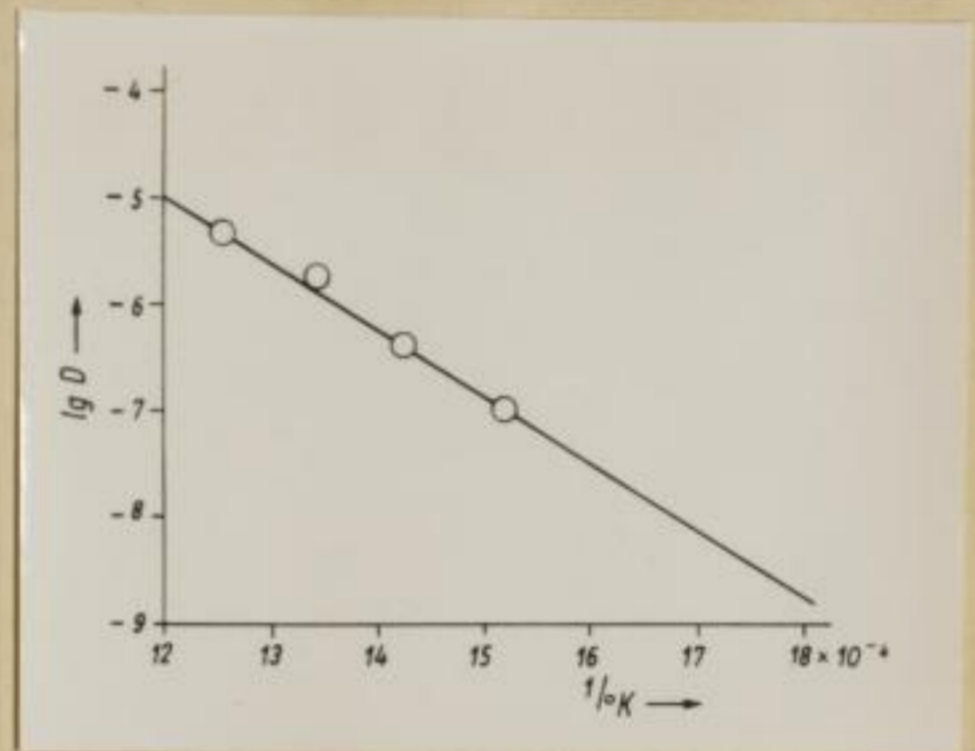
Darstellung der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im $\lg D, 1/T$ -Diagramm.
(D in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)



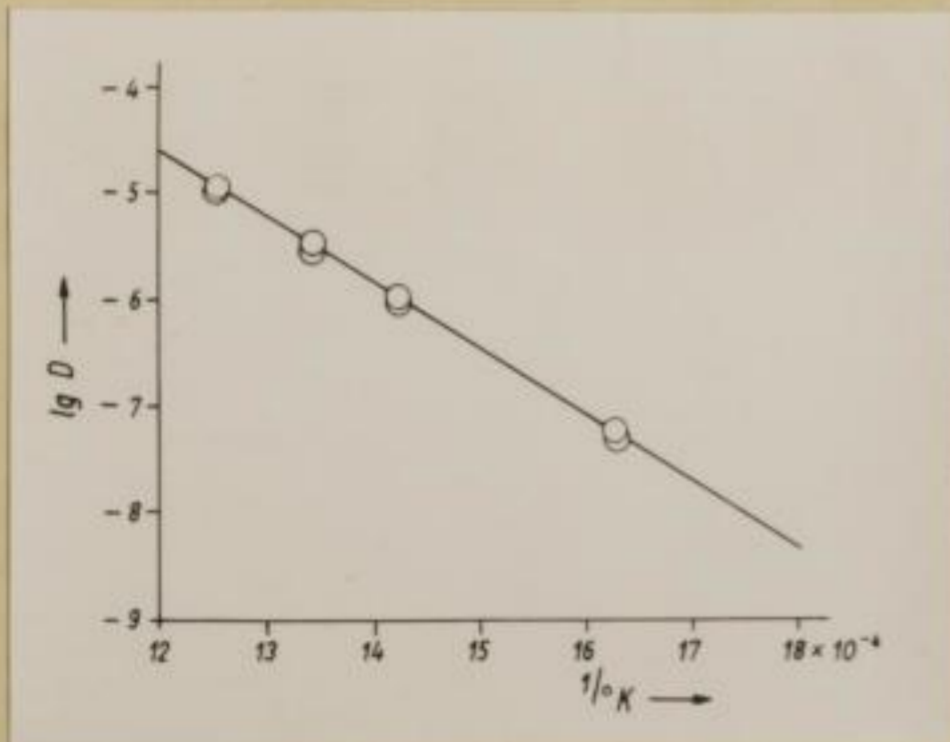
1) Al 99,99 (Charge 190 EKB)
 $D = 17\,440 \exp(-32\,207/RT)$



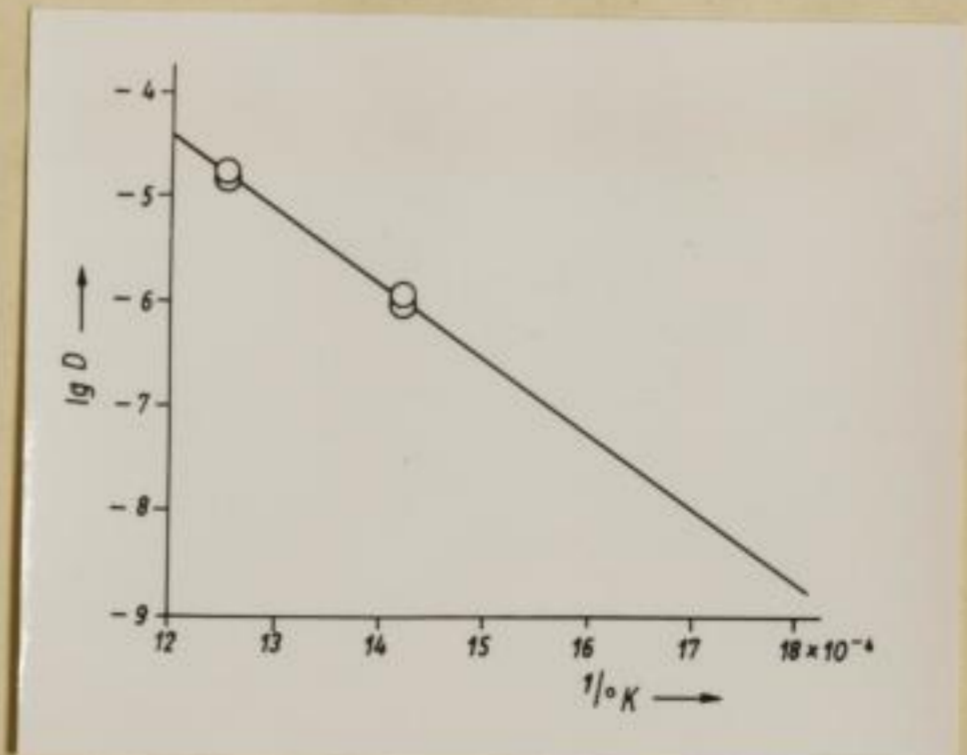
2) 0,00 % Si "unveredelt"
 $D = 14\,610 \exp(-34\,419/RT)$



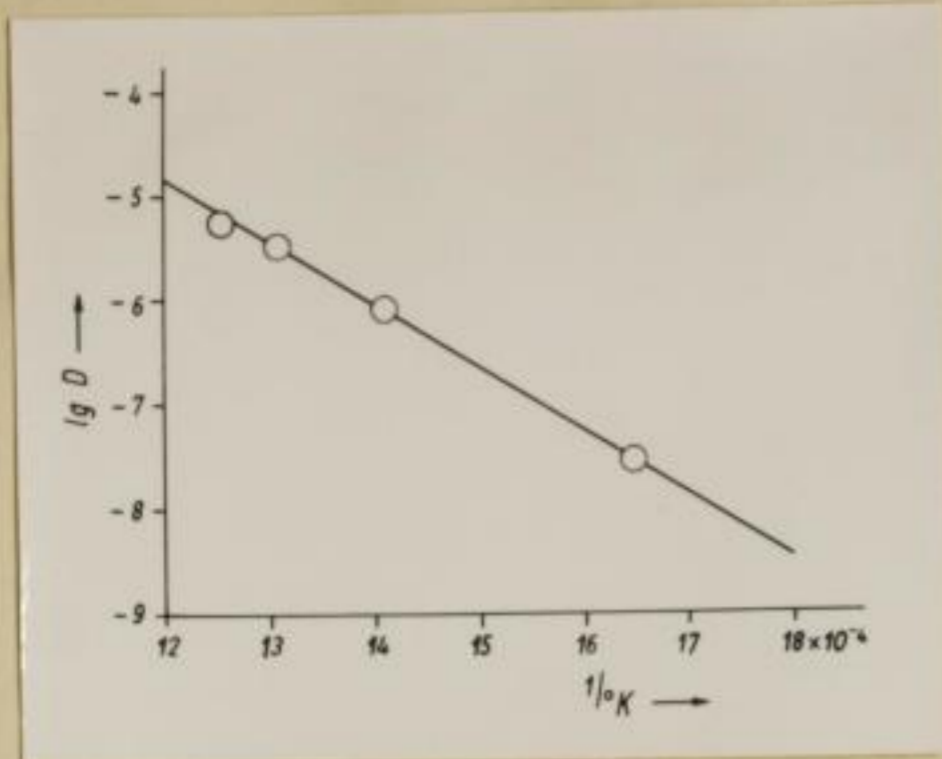
3) 0,00 % Si "veredelt"
 $D = 735,5 \exp(-29\,793/RT)$



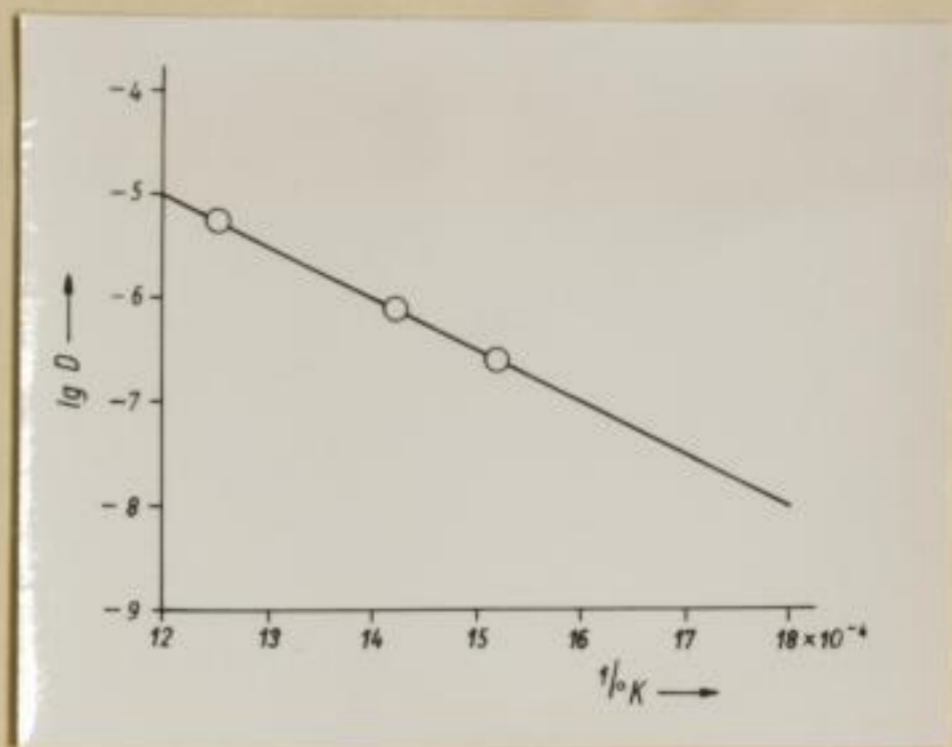
4) 3,25 % Si unveredelt
 $D = 603,1 \exp(-28\,221/RT)$



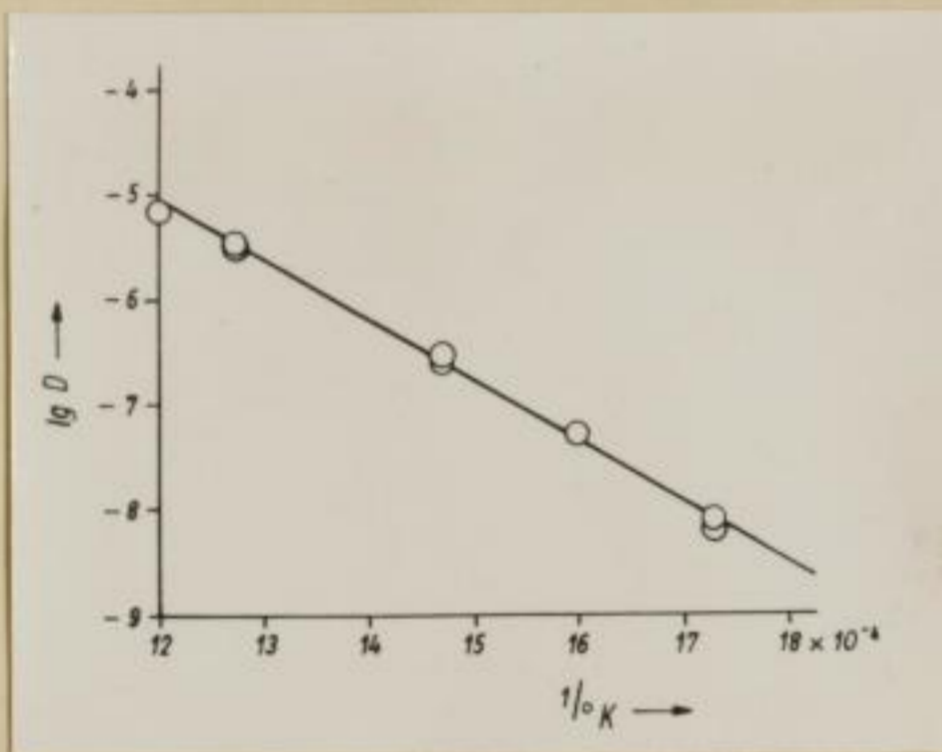
5) 3,31 % Si veredelt
 $D = 10\,160 \exp(-32\,134/RT)$



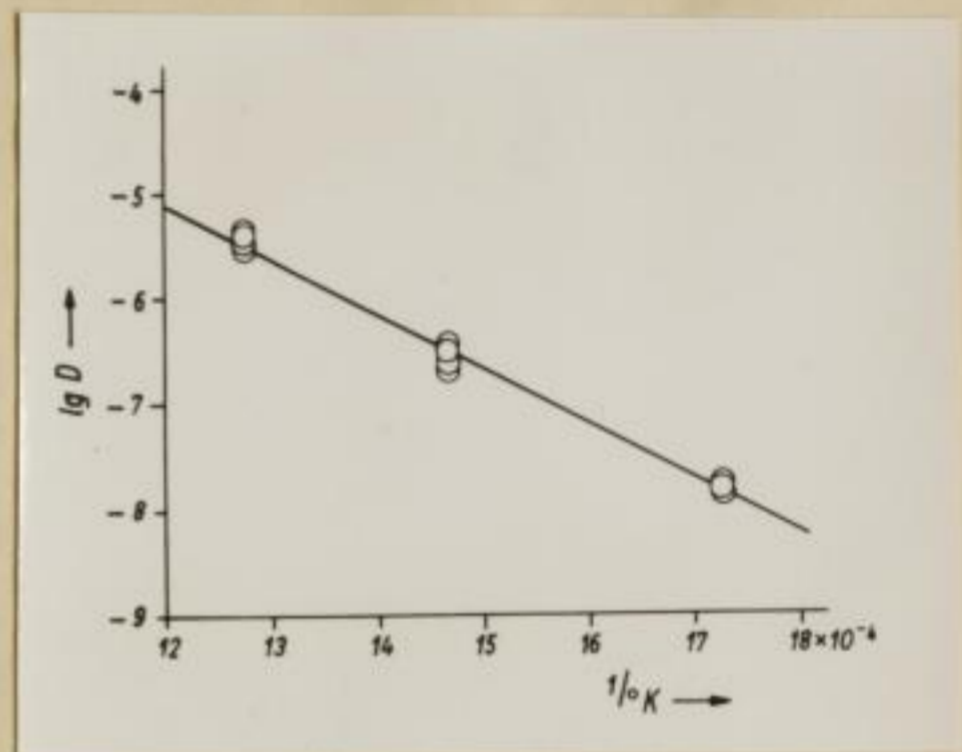
6) 7,48 % Si unveredelt
 $D = 141,1 \exp(-26\ 806/RT)$



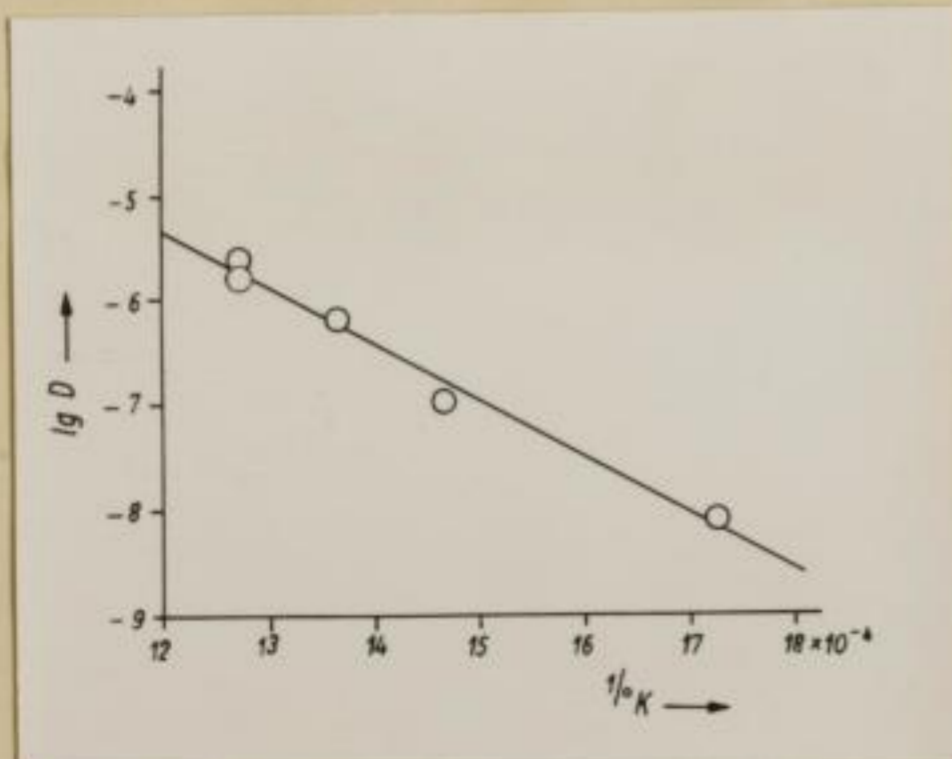
7) 7,33 % Si veredelt
 $D = 9,79 \exp(-22\ 823/RT)$



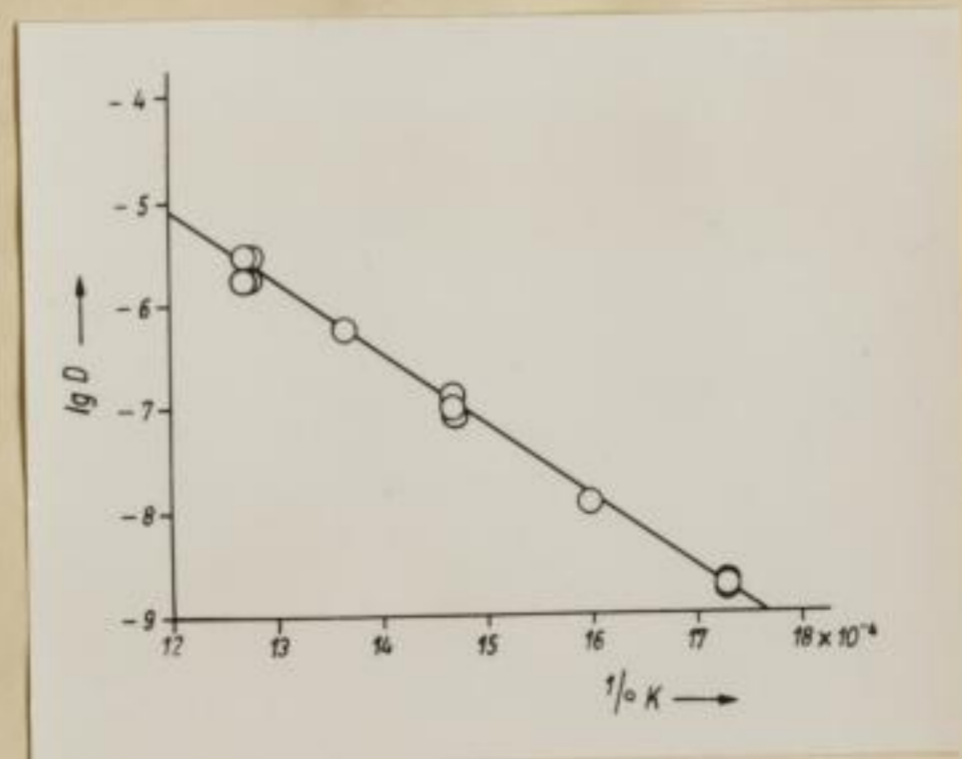
8) 12,8 % Si unveredelt
 $D = 63,8 \exp(-26\ 141/RT)$



9) 12,8 % Si veredelt
 $D = 11,3 \exp(-23\ 480/RT)$



10) 12,8 % Si unvered./geglt.
 $D = 11,4 \exp(-24\ 413/RT)$



11) 12,8 % Si vered./geglt
 $D = 1\ 057 \exp(-31\ 066/RT)$

daß bei den siliziumhaltigen Legierungen ein heterogenes Gefüge vorliegt und infolgedessen sogenannte effektive Diffusionskoeffizienten errechnet wurden. Eine Beurteilung der erhaltenen Ablösearbeiten ist dadurch natürlich erschwert. Trotzdem kann man sagen, daß die scheinbare Aktivierungsenergie der Diffusion mit steigendem Siliziumgehalt abnimmt. Das gilt sowohl für die Legierungen ohne

Scheinbare Aktivierungsenergie in cal/g-atom		
% Si	ohne Na	mit Na
0,0	34 419	29 793
3,3	28 221	(32 134)
7,4	26 806	22 823
12,8	26 141	23 480

Tabelle 16: Scheinbare Aktivierungsenergien der Diffusion

D_0 in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$		
% Si	ohne Na	mit Na
0,0	14 610	735,5
3,3	603,1	(10 160)
7,4	141,1	9,79
12,8	68,8	11,3

Tabelle 17: D_0 -Werte

Natriumzusatz, als auch für jene mit Natriumzusatz. Dabei liegen die scheinbaren Aktivierungsenergien der natriumhaltigen Legierungen noch unter denjenigen ohne Natriumzusatz. Das bedeutet, daß der Energieaufwand zum Transport von H insgesamt gesehen am größten im reinen Aluminium ist, während er in den heterogenen siliziumhaltigen Legierungen kleiner ist. In den Legierungen mit Natriumzusatz ist dieser Energieaufwand noch zusätzlich kleiner. Dieses Verhalten kommt besonders gut in der nach Tabelle 16 gezeichneten Abbildung 28 zum Ausdruck. Der Wert für 3,3 % Silizium mit Natriumzusatz dürfte zu hoch liegen und ist nicht mit eingezeichnet. Die punktiert angedeutete Kurve würde dann sinngemäss den Verlauf der scheinbaren Aktivierungsenergie der natriumhaltigen Abgüsse angeben.

Einen ähnlichen Vergleich kann man mit den Werten der Integrationskonstante D_0 anstellen. Tabelle 17 gibt die D_0 -Werte in einer der Tabelle 16 entsprechenden Zusammen-

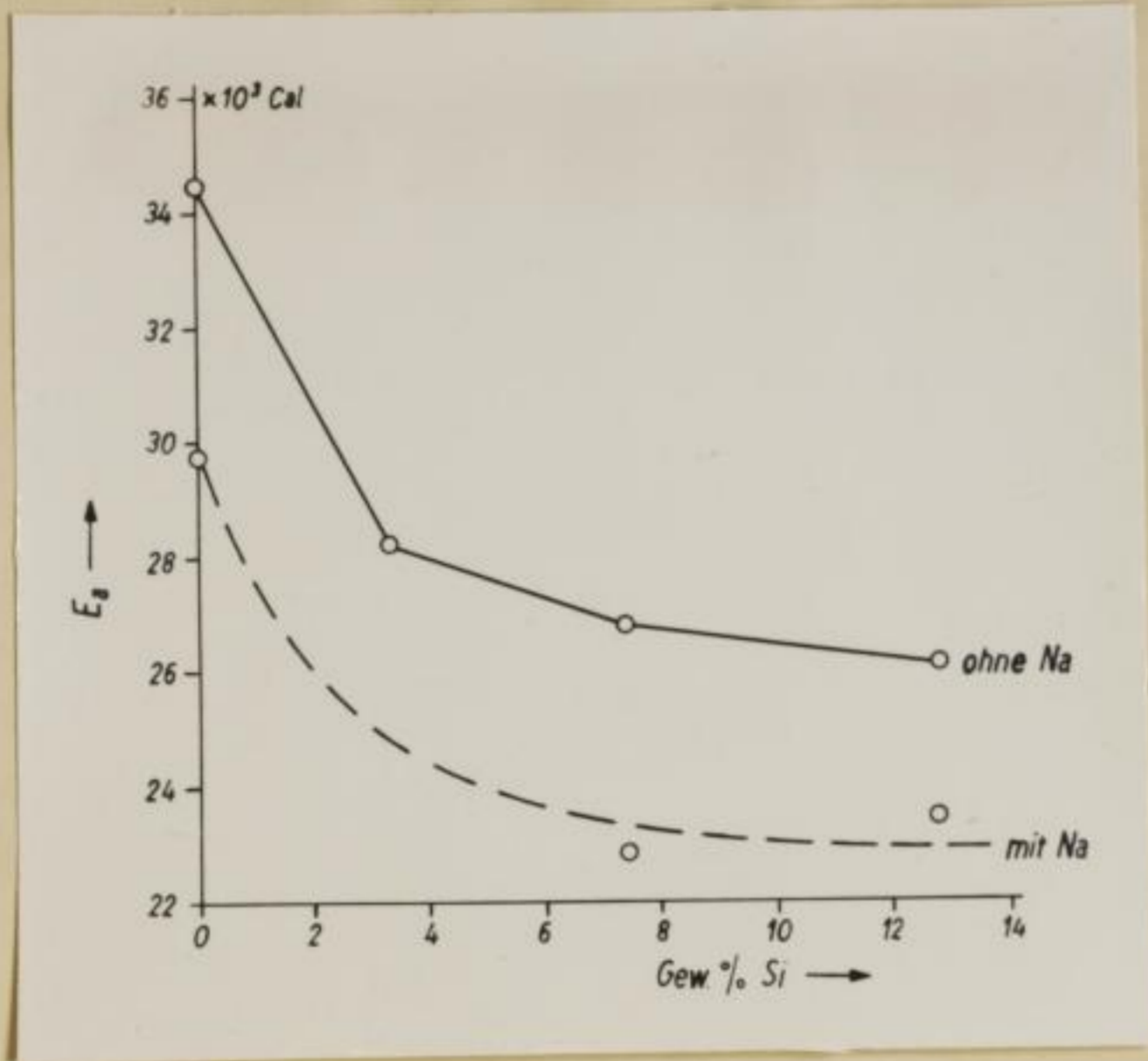


Abb. 28:

Scheinbare Aktivierungsenergien der Diffusion in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt.

Obere Kurve: ohne Natrium-Zusatz

Untere Kurve: mit Natrium-Zusatz

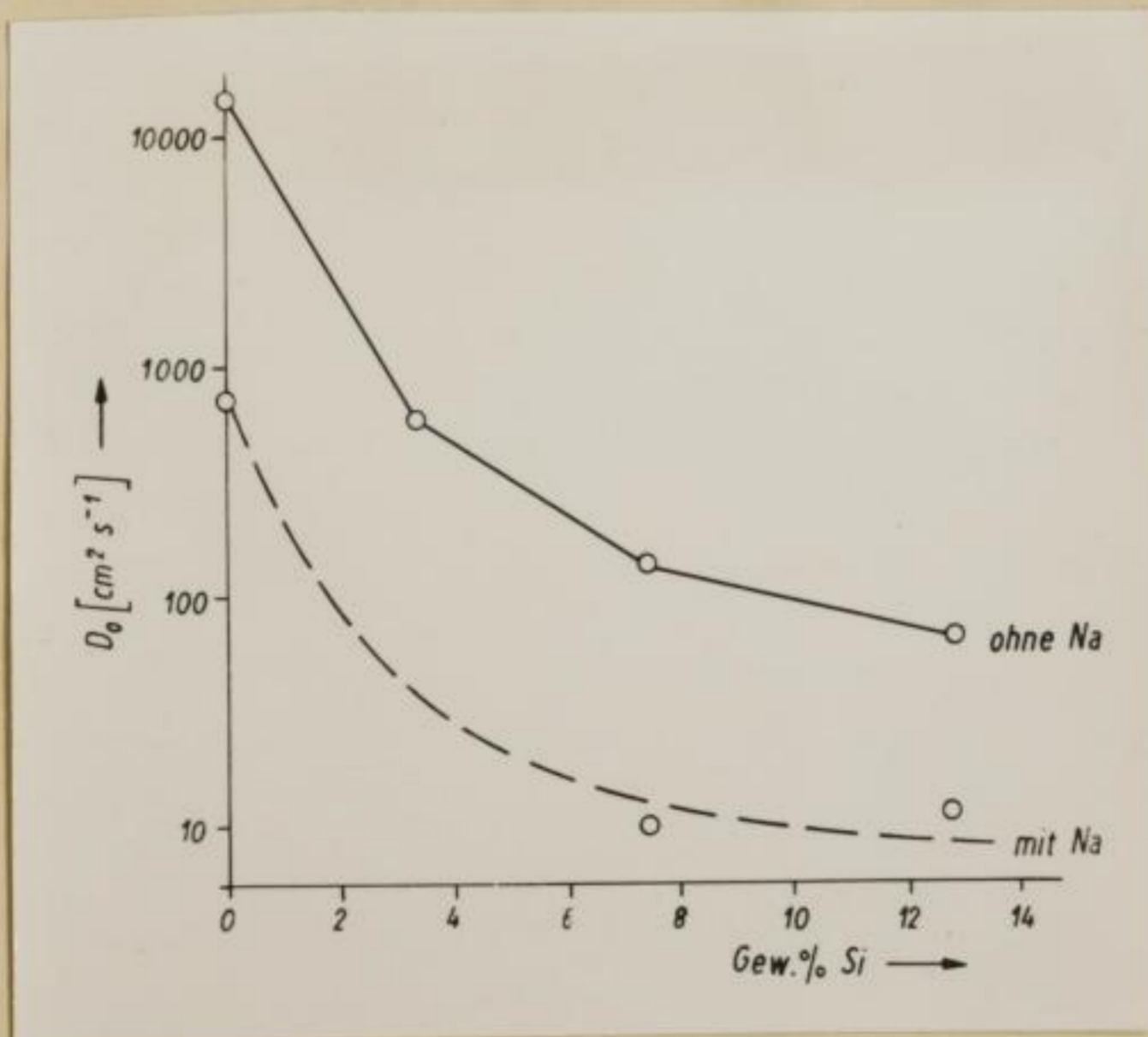


Abb. 29:

D_0 -Werte in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt.

Obere Kurve: ohne Natrium-Zusatz

Untere Kurve: mit Natrium-Zusatz

stellung wieder. Wie aus der dazugehörigen Abbildung 29 zu ersehen ist, entspricht der Verlauf der D_0 -Werte sinngemäß dem der scheinbaren Aktivierungsenergien. Die Ordinate ist zur Auftragung der D_0 -Werte logarithmisch unterteilt, da einige Zehnerpotenzen überstrichen werden. Es wird angenommen, daß der Wert für die 3,3 % Silizium enthaltenden Legierungen mit Natriumzusatz unreal ist. Das mag daran liegen, daß von diesen Legierungen nur bei zwei verschiedenen Temperaturen Messungen vorgenommen wurden, wie aus Tabelle 14 und Abbildung 27,5 hervorgeht. Es dürfte daher zweckmäßig sein, diese Werte für eine Gesamteinschätzung auszuklammern. Der starken Abnahme der D_0 -Werte ist es zuzuschreiben, daß trotz kleiner werdender Aktivierungsenergien die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Legierungen nur wenig voneinander verschieden sind (Tabelle 18).

% Si	300°C		400°C		500°C	
	ohne Na	mit Na	ohne Na	mit Na	ohne Na	mit Na
0,0	0,11	0,31	9,6	15,4	267,9	275,2
7,4	0,82	1,92	27,2	37,7	364,6	343,3
12,8	0,73	1,24	22,2	26,5	278,0	257,5

Tabelle 18: Berechnete Diffusionskoeffizienten in $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (aus den durch Ausgleichsrechnung erhaltenen D_0 - und E_a -Werten; vgl. Abb.27)

Von Versuchen zur theoretischen Deutung der in Gleichung 5) auftretenden Größen D_0 und E_a aus der Annahme bestimmter Diffusionsmechanismen ist bekannt, daß im D_0 -Wert u.a. auch die Entropie enthalten ist. DIENES (33) gibt an, daß die D_0 -Werte hauptsächlich vom Ausdruck $\exp\left(\frac{E_a}{T_{\text{Schmelz}}}\right)$ abhängen, wobei $\left(\frac{E_a}{T_{\text{Schmelz}}}\right)$ die Entropie der Aktivierung darstellt und von DIENES als eine Art Schmelzentropie gedeutet wird. Auch in einer von EYRING (34) abgeleiteten

Beziehung ist dieses Entropieglied enthalten. Stellt man sich vor, daß der der Diffusion zugrunde liegende Platzwechsellvorgang eine gewisse Unordnung verursacht, so ist damit auch eine Entropieerhöhung verknüpft. Diese Entropieerhöhung wird demnach umso größer sein, je höher die Ordnung im Diffusionssystem ist. Diese Feststellung steht im Einklang mit der Erfahrung, daß die D_0 -Werte bei reinen Metallen sehr große Beträge annehmen können, während sie bei den stärker ungeordneten Mischkristallen meist wesentlich kleiner sind (21b). Wendet man sinngemäß die eben erwähnten Betrachtungen auf die hier vorliegenden D_0 -Werte an, so folgt daraus, daß der Ordnungszustand im Falle des reinen Aluminiums am größten ist, während er mit steigendem Siliziumgehalt und zusätzlich noch bei Natriumzusatz abnimmt. D_0 -Werte und auch Ablösearbeiten deuten demnach darauf hin, daß der Wasserstoff im reinen Aluminium am festesten eingebaut ist. Schon nach Zugabe von Natrium zum Aluminium ist der Wasserstoff offenbar nicht mehr so fest bzw. geordnet eingebaut, wie das durch starkes Absinken des D_0 -wertes und Kleinerwerden der Aktivierungsenergie zum Ausdruck kommt. Vielleicht ist hieraus auch die Erniedrigung der Löslichkeit für Wasserstoff zu erklären, die aus den nach Natriumzusatz gefundenen Wasserstoffgehalten folgt. (Abschnitt 3.1 und dort die Abbildungen 4 und 6).

Nicht erklärbar ist das Verhalten der 24 Stunden bei 500°C an Luft geglühten Legierungen mit etwa 12,8 % Silizium (Tabelle 9; Tabelle 14 und die Abbildungen 27.10 und 27.11). Es sei betont, daß es ein Hauptanliegen dieser Arbeit war, die unmittelbar durch Gießen erhaltenen veredelten und unveredelten Legierungen zu untersuchen, um Unterschiede feststellen zu können, die durch den Vorgang des Veredelns verursacht wurden. Beim Glühen der Legierungen sind jedoch Veränderungen zu erwarten. So findet z.B. das bekannte Einformen der eutektischen Siliziumkristalle statt, d.h. die plattenförmigen Siliziumkristalle formen sich kuglig ein. SCHEUER (35) erwähnt dieses Einformen im Zu-

sammenhang mit einer Verbesserung der Dehnung nach dem Glühen von Aluminium-Silizium-Legierungen.

Interessant ist, daß der Wasserstoffgehalt der Legierungen sich beim Glühen an Luft zwar nur wenig ändert, daß er aber bei den Legierungen ohne Natriumzusatz (15D, 17A) etwas abnimmt (von 0,55 auf 0,49 cm³/100 g), während er bei den Legierungen mit Natriumzusatz (16C, 17C, 17F) sich erhöht (z.B. von 0,46 auf 0,54 cm³/100 g). Aus dem eben erwähnten Verhalten des Wasserstoffs beim Glühen und aus dem sehr kleinen bei Raumtemperatur zu erwartenden Diffusionskoeffizienten ($D = 2,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für den Fall der Abbildung 27.8) folgt übrigens die auch experimentell erwiesene Tatsache, daß sich der Wasserstoffgehalt von Aluminium-Silizium-Legierungen beim Lagern über längere Zeiträume (2 Jahre) nicht ändert.

Nunmehr seien noch einige vergleichende Betrachtungen angestellt über die aus eigenen Messungen beim reinen Aluminium erhaltenen Ablösearbeiten und D_0 -Werte und Messungen anderer Autoren. In Tabelle 19 sind für Wasserstoff und einige Metalle als diffundierende Stoffe in Aluminium die Ablösearbeiten und D_0 -Werte zusammengestellt. Die Werte sind zum Teil dem bereits zitierten Buch von W. SEITH: Diffusion in Metallen (21c), sowie dem Buch von K. HAUPE: Reaktionen in und an festen Stoffen (36) entnommen. Den Zahlenangaben ist in jedem Falle die dazugehörige Literaturstelle beigegeben.

Es sei zunächst auf die Tatsache hingewiesen, daß die in dieser Arbeit für die Diffusion von Wasserstoff in Aluminium gefundenen Ablösearbeiten von 32 200 und 34 400 cal/g-atom H sich in guter Übereinstimmung befinden mit dem von RANSLEY und TALBOT (24) gefundenen Wert von 33 500 cal/g-atom. Wie aus Tabelle 19 zu ersehen, stimmen diese Ablösearbeiten wiederum etwa überein mit denen für die Diffusion von Kupfer, Silber, Magnesium und Silizium in Aluminium. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß der Diffusionsmechanismus für alle diese Stoffe -also auch für H- der gleiche

Abbl. 27.8

Abbl. 27.8

Abbl. 27.8

Bergakademie
- Bucherei -
Freiberg i. Sa.

Diff. Stoff	Ausgangskonzentr. Gew. % bzw. cm ³ /100g	D cm ² s ⁻¹ bei 500°C	D ₀ cm ² s ⁻¹	E _a cal/ g-atom	Literatur
H	0,22	12,9 · 10 ⁻⁶	17 440	32 200	dies. Arb. 1)
	0,64	2,7 · 10 ⁻⁶	14 610	34 400	dies. Arb. 2)
	0,32	40 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁵	33 500	(24) 3)
	0,01-0,03	174 · 10 ⁻⁶	0,21	10 900	(22) 4)
Na	0,002	-	-	32 000	(37)
Cu	0,4; 2	-	8,4 · 10 ⁻²	32 600	(38)
	1 - 5	(1,5-5,8) 10 ⁻¹⁰	-	33 900	(38)
	Eutekt.	-	2,3	34 900	(40)
Ag	5	7,3 · 10 ⁻¹⁰	1,1	32 600	(38)
	2,5-17	1,5 · 10 ⁻⁹	-	38 500	(39)
Mg	0,25-2	(1,1-2,1) 10 ⁻⁹	-	32 200	(39)
	4,77-7,20	-	-	38 000	(40), (42)
	5; 6; 10	-	1,2 · 10 ⁻¹	28 600	(38)
	Eutekt.	-	1,5 · 10 ⁻²	38 500	(40)
	Eutekt.	-	0,32	30 000	(43)
Zn	2	-	12	27 800	(38)
	2,5 - 32	3 · 10 ⁻⁹	-	25 800	(39)
Si	0,52; 1,95	9,85 · 10 ⁻¹⁰	9,0 · 10 ⁻¹	30 550	(38)
	0,2 - 0,7	(20-7,5) 10 ⁻¹⁰	-	31 500	(39)
	0,50	-	0,36	30 500	(43)

Tabelle 19: Diffusion in Aluminium

- 1) Original Zweiteilermasse Al 99,99
(EKB Charge Nr. 190; 0,0005 % Cu;
0,0036 % Si; 0,0044 % Fe)
- 2) Al 99,99; aus 1) hergestellter Sandguß
- 3) Stranggepreßtes Al 99,99
(0,0030 % Si; 0,0015 % Fe; 0,0005 % Cu;
0,0005 % Zn; 0,0002 % Na)
- 4) Stranggußbarren 99,5 % Al
(0,26 % Fe; 0,18 % Si, Spuren Mn, Mg, Cu
und Zn)
bzw. Stranggußbarren 99,994 % Al

[Faint, illegible handwriting on a grid-lined page]

sein muß. Ganz im Gegensatz hierzu steht der von EICHENAUER und PERLER (22) gefundene Wert für die Ablösearbeit bei der Diffusion von Wasserstoff in Aluminium im Betrage von 10 900 cal/g-atom H. Zur Erklärung dieser großen Differenz in den angeführten Ablösearbeiten sei zunächst darauf aufmerksam gemacht, daß offenbar der Hauptunterschied in den Wasserstoffgehalten der von den einzelnen Autoren zur Untersuchung verwendeten Aluminiumsorten liegt. EICHENAUER und PERLER haben für ihre Messungen Aluminium eingesetzt, das zunächst etwas über der späteren Diffusionstemperatur entgast und mit reinem Wasserstoff begast wurde. Wie EICHENAUER und PERLER berichten, wurde diese Behandlung in manchen Fällen bis zu 14 Tagen durchgeführt, bis die von ihnen angegebenen Meßwerte reproduzierbar waren. Da die Begasung im festen Zustand erfolgte, wurden von den genannten Verfassern die Diffusionskoeffizienten des bei den jeweiligen Temperaturen bis zur Sättigung aufgenommenen Wasserstoffs gemessen. Dabei handelt es sich um Wasserstoffmengen von 0,01 bis 0,03 cm³/100 g Aluminium. Im Gegensatz dazu sind die Messungen von RANSLEY und TALBOT und diejenigen dieser Arbeit an Aluminium durchgeführt worden, dessen Wasserstoffgehalte von 0,22; 0,32 und 0,64 cm³/100 g durch die Schmelzen aufgenommen wurden. RANSLEY und TALBOT haben stranggepreßtes Material mit 0,32 cm³ Wasserstoff/100 g untersucht, während für die Messungen der vorliegenden Arbeit Material aus Zweiteilermasseln und daraus hergestellter Sandguß mit 0,22 bzw. 0,64 cm³/100 g verwendet wurden. Beim Vergießen wurde gewissenmaßen das in der Schmelze herrschende Gleichgewicht eingefroren. Schon der große Sprung in der Löslichkeit des Wasserstoffs beim Schmelzpunkt des Aluminiums von 0,036 auf 0,69 cm³/100 g zeigt, daß der Wasserstoff vom flüssigen Aluminium in ganz anderer Form aufgenommen wird als vom festen Aluminium (vgl. hierzu auch Abschnitt 3.1). Ein deutlicher Ausdruck dafür ist das unterschiedliche Diffusionsvermögen des vom festen Aluminium im Löslichkeitsgleichgewicht

aufgenommenen Wasserstoffs und des aus dem Löslichkeitsgleichgewicht der Schmelze stammenden Wasserstoffs. Sehr wahrscheinlich nimmt der im festen Zustand aufgenommene Wasserstoff Zwischengitterplätze im Aluminiumgitter ein und ist infolgedessen auch relativ leicht beweglich. Der aus der Schmelze stammende Wasserstoff ist dagegen viel fester gebunden und sicher auf Gitterplätzen möglicherweise in Bindung mit anderen Elementen (Al, Si, C) untergebracht. Der Diffusionsmechanismus ist daher ein ganz anderer als im vorhergehenden Fall. In Übereinstimmung damit stehen auch nach dem auf den Seiten 70 und 71 gesagten die gefundenen D_0 -Werte. Bei Diffusion des auf Zwischengitterplätzen befindlichen Wasserstoffs wird der Ordnungszustand am wenigsten gestört, was durch den niedrigen D_0 -Wert von $0,21 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zum Ausdruck kommt. Die ungewöhnlich hohen D_0 -Werte bei RANSLEY und TALBOT und in dieser Arbeit deuten demnach ebenfalls auf einen besonders festen Einbau ins Aluminiumgitter hin.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

5.0 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei Untersuchungen über den Wasserstoffgehalt von Aluminium-Silizium-Legierungen wurde festgestellt, daß die in den erstarrten Legierungen gefundenen Wasserstoffmengen bei Einhaltung gleicher Schmelz- und Gießbedingungen vom Siliziumgehalt der Legierungen abhängen. Es hat sich gezeigt, daß unter den Versuchsbedingungen die Kurve für den Wasserstoffgehalt etwa bei der Zusammensetzung des gesättigten alpha-Mischkristalles ein Minimum durchläuft. Die Wasserstoffgehalte nehmen mit steigendem Siliziumgehalt in den Legierungen ohne Natriumzusatz von $0,36 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ bei 1,7 % Silizium auf $0,60 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ bei 12 % Silizium zu. Beim reinen Aluminium wurde unter vergleichbaren Bedingungen ein Gehalt von $0,64 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ gefunden.

Nach Natriumzusatz wird bei den verschiedenen Legierungen und auch beim reinen Aluminium das gleiche Verhalten gefunden, d.h. die Kurve für den Wasserstoffgehalt durchläuft ebenfalls ein Minimum. Die Wasserstoffgehalte liegen jedoch durchschnittlich um $0,09 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ niedriger. Ein Hinweis auf die Beteiligung des bei Natriumzusatz aus der Schmelze entfernten Wasserstoffs am Veredlungsvorgang ist demnach nicht gegeben.

Untersuchungen an Legierungen, die vor dem Vergießen und Veredeln in einem Vakuumofen entgast wurden, zeigen, daß eine Wasserstoffaufnahme wieder erfolgt a) bei Natriumzugabe, b) bei Kokillenguß aus der Kokille und c) bei Sandguß aus dem Formsand.

Zahlreiche Entgasungskurven wurden von Aluminium und Aluminium-Silizium-Legierungen mit und ohne Natriumzusatz aufgenommen. Eine rechnerische Auswertung dieser Kurven ist möglich bei Verwendung der Beziehungen für die Volumendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Temperaturabhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit läßt sich durch die ARRHENIUSsche Gleichung darstellen.

Für Al 99,99 wurde an Entgasungszyclindern aus Zweiteilermasseln die Aktivierungsenergie der Diffusion zu 32 200 cal/g-atom H gefunden. Aus den Zweiteilermasseln hergestellte Sandgußproben ergaben 34 400 cal/g-atom H. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der von RANSLEY und TALBOT (24) an stranggepreßtem Al 99,99 gefundenen Aktivierungsenergie von 33 500 cal/g-atom H. Nachdem EICHENAUER und PEBLER (22) für bis zum Sättigungsgleichgewicht im festen Zustand aufgenommenen Wasserstoff eine Aktivierungsenergie der Diffusion von 10 900 cal/g-atom H gefunden haben, müssen zwei verschiedene Diffusionsmechanismen für den im festen Zustand und für den von der Schmelze aufgenommenen Wasserstoff im festen Aluminium angenommen werden.

Bei den Aluminium-Silizium-Legierungen konnte für den Vorgang der Volumendiffusion effektive Diffusionskoeffizienten und scheinbare Aktivierungsenergien berechnet werden. Ein Natriumzusatz zum Aluminium und zu den Legierungen hat eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und des D_0 -wertes der Diffusion zur Folge.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

6.0 Literaturverzeichnis

- (1) A. Pacz A.P. 1 387 900 (1920)
D.P. 417 773 (1920) u.a.
- (2) P.E. Chrétien,
H.A. Ripper und
E. Piwowsky Aluminium-Archiv
Band 23 (1939)
- (3) W. Mannchen Metall 4 (1950) 377-379
- (4) H. Ginsberg Leichtmetallanalyse
a) 2. Aufl. Berlin 1945
b) 3. Aufl. Berlin 1955
- (5) W. Mannchen und
W. Fischer Metall 10 (1956) 191-195
- (6) W. Fischer Dissertation Bergakademie
Freiberg 1958
- (7) W. Mannchen und
W. Fischer Metall 13 (1959) 184-188
- (8) C.E. Ransley G.E.C. Journal 11,2 (1940) 1
- (9) R. Eborall und
C.E. Ransley J. Inst. Met. 71 (1945) 525
- (10) C.R. Ransley Analyst 72 (1947) 504-513
- (11) H. Kostron Metall 6 (1952) 116
- (12) W. Baukloh und
P. Oesterlen Z. Metallkde. 30 (1938) 386-389
- (13) W. Eichenauer,
K. Hattenbach und
A. Pebler Z. Metallkde. 52 (1961) 682-684
- (14) W.R. Opie und
N.J. Grant Transactions aime 188 (1950),
Journal of metals 1237-1241
- (15) C.E. Ransley und
D.E.J. Talbot J. Inst. Met. 84 (1956) 445-452
- (16) J. Nölting Z. phys. Ch. (Neue Folge) 32 (1962)
154-167
- (17) B. Ilchner Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956) 337-342
- (18) A. Pebler Dissertation Darmstadt 1959
- (19) A.D. Le Claire und
A.H. Rowe Rev. Métallurgie 52 (1955) 94-104
- (20) J.D. Fast Phillips Techn. Rev. 6 (1941) 369
und 7 (1942) 73

Main body of handwritten text, appearing to be a list or index of entries with varying degrees of legibility.

- (21) W. Seith Diffusion in Metallen, 2. Aufl.
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955
a) S. 288-289 b) S. 92 c) Tab. 1
S. 46, 47 und 48
- (22) W. Eichenauer und
A. Pebler Z. Metallkde. 48(1957) 373 - 378
- (23) R. Eborall und
C. E. Ransley J. Inst. Metals 71(1945) 525-552
- (24) C. E. Ransley und
D. E. J. Talbot Z. Metallkde. 46(1955) 328-337
- (25) P. Frank und
R. v. Mises Die Differential- und Integral-
gleichungen der Mechanik und
Physik. Braunschweig 1935
- (26) H. S. Carslaw und
J. C. Jaeger Conduction of Heat in Solids.
Oxford University Press,
1. Aufl. 1947; Nachdruck der
1. Aufl. 1948; 2. Aufl. 1959
- (27) W. Jost Diffusion (Methoden der Messung
und Auswertung). Fortschritte
der physikal. Chemie, Bd. 1, Darmstadt
1957
- (28) J. Crank The Mathematics of Diffusion.
Oxford 1956
- (29) Jahnke-Emde Tafeln höherer Funktionen,
3. Aufl., Leipzig 1960
- (30) A. Sommerfeld Partielle Differentialgleichungen
der Physik, 4. Aufl. S. 96
Leipzig 1958
- (31) St. Prager J. chem. Phys. 33 (1960) 122-127
- (32) C. J. F. Böttcher Theory of Electric Polarisation.
New York 1952
- (33) G. J. Dienes Phys. Rev. 79(1950) 123 und
J. appl. Physics 21(1950) 1189
- (34) Glasstone,
K. J. Raidler und
H. Eyring The Theory of Rate Process.
New York 1941
- (35) E. Scheuer Schweiz. Archiv angew. Wissensch.
und Technik 2(1936) 85-96
- (36) K. Haufe Reaktionen in und an festen
Stoffen
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955
S. 366-367
- (37) C. E. Ransley und
H. Neufeld J. Inst. Met. 78(1950/51) 25-46

- (38) A. Beerwald Z. Elektrochem. 45(1939) 789
- (39) R. F. Mehl, N. F. Rhines und K. A. v. d. Steinen Metals and Alloys 13(1941)41
- (40) R. M. Brick und A. Phillips Metals Technol. 4(1937) Techn. Publ. Nr. 781
- (41) W. Bungardt und F. Bollenrath Z. Metallkde. 30(1938) 377
- (42) W. Bungardt und H. Cornelius Z. Metallkde. 34(1942) 360
- (43) A. S. Nowick J. appl. Physics 22(1951) 1182
(Werte von K. Haufe berechnet)

B. Herzog
• Bergakademie •
Freiberg • Sa.

