

Über die Härte von Metallegierungen.

Von P. LUDWIK.

Mit 14 Figuren im Text.

Die metallographische Untersuchung einer Legierungsreihe kann, wie DESCH¹ treffend bemerkt, „nicht als vollständig angesehen werden, solange ihr Bereich die wichtigeren physikalischen Eigenschaften nicht mit einschließt. Überdies sind heute genaue Daten über solche Eigenschaften (Härte, elektrische Leitfähigkeit, spezifisches Volumen usw.) dringend notwendig, als Grundlage für Verallgemeinerungen, die sich auf Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Legierungen beziehen.“

Die Kenntnis solcher Zusammenhänge wäre von hohem technischen Wert, da sie es ermöglichen würde, sowohl die Eigenschaften neuer Legierungen, als auch die Zusammensetzung von Legierungen, welche bestimmte Eigenschaften aufweisen sollen, in einfacher Weise vorauszusagen.

Aber auch grundlegende theoretische Probleme der anorganischen und physikalischen Chemie, wie z. B. die Natur des Lösungsprozesses, der metastabilen und labilen Gleichgewichte, der intermetallischen Verbindungen, der polymorphen Umwandlungen, der molekularen Anordnung magnetischer Stoffe usw. würden hierdurch in einem neuen Lichte erscheinen und auch die Geologie würde fruchtbare Anregungen über die Vorgänge bei der Gesteinsbildung erhalten.

Während in den letzten Jahren, besonders dank der Arbeiten TAMMANNs und seiner Schüler, die meisten binären metallischen Legierungen mikrographisch und thermisch eingehend untersucht worden sind², wurden die techno-

¹ CECIL H. DESCH, *Metallographie*, S. 177. Leipzig 1914, J. A. Barth.

² Vgl. auch: G. TAMMANN, *Lehrbuch der Metallographie*. Leipzig und Hamburg 1914. Leopold Voss.

Eine Zusammenstellung und kritische Sichtung einschlägiger Arbeiten hat K. BORNEMANN (*Die binären Metallegierungen*, Halle a. S., Teil I 1909, Teil II 1912, Teil III noch nicht erschienen, W. Knapp) veröffentlicht, welchem Werke auch weiter unten angeführte Daten und Literaturhinweise über Erstarrungskurven entnommen wurden.

logischen Eigenschaften von Legierungen noch wenig systematisch studiert.¹

Folgende Arbeit ist ein erster Versuch, eine größere Anzahl recht verschiedenartiger Legierungen in möglichst gleichartiger Weise systematisch bezüglich ihrer technologischen Eigenschaften zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurden legiert:

Aluminium mit Kobalt, Kupfer, Magnesium, Nickel, Silber, Zink und Zinn;

Antimon mit Blei, Magnesium, Silber und Zink;

Blei mit Antimon, Kadmium, Magnesium, Silber, Wismut und Zinn;

Kupfer mit Aluminium, Antimon, Magnesium, Mangan, Nickel, Silber, Wismut, Zink und Zinn;

Magnesium mit Aluminium, Antimon, Kadmium, Kupfer, Silber, Wismut, Zink und Zinn;

Zink mit Aluminium, Antimon, Kadmium, Magnesium und Zinn;

Zinn mit Aluminium, Blei, Magnesium, Wismut und Zink.

Die Untersuchung erstreckte sich sowohl auf abgeschreckte wie auf geglähte Legierungen. Nach einigen Vorversuchen mit verschiedenen Festigkeitsproben habe ich mich, da Dehnungsmessungen bei gegossenen Stücken allzu unverlässliche Werte ergaben, entschlossen, vorerst nur Härteproben (Eindruckproben) anzuwenden.

Härteproben sind nicht nur viel einfacher und bequemer auszuführen, sondern liefern auch weitaus gleichmäßigere Ergebnisse als z. B. Zugproben. Denn während bei diesen eine einzige Fehlstelle innerhalb der ganzen Meßlänge schon falsche Wertziffern verursacht und weitere Versuche mit dem gleichen Stücke ausschließt, können selbst von fehlerhaften Gußstücken, wenn nur die unmittel-

¹ Nur über Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Härte einiger binären Metallegierungen liegt bereits ein ziemlich reiches — zumeist in dieser Zeitschrift veröffentlichtes — Versuchsmaterial vor. Vgl. N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZYNY, Die Härte der festen Metallösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen. *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 1; N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZYNY, Elektrische Leitfähigkeit und Fließdruck isomorpher Gemische des Bleis mit Indium und Thallium. *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 149; N. S. KURNAKOW, N. PUSCHIN und N. SENKOWSKY, Die elektrische Leitfähigkeit und Härte der Silber-Kupfer-Legierungen. *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 123; W. J. SMIRNOW und N. S. KURNAKOW, Bestimmte Verbindungen mit veränderter Zusammensetzung der festen Phase, 1. Leitfähigkeit und Härte des Systems: Magnesium-Silber. *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 31.

bare Umgebung des Eindruckes gesund ist, noch mehrere und richtige Härtewerte erhalten werden. Auch steht die Härteprobe mit der inneren Reibung in engerem Zusammenhange als die „Zugfestigkeit“. Denn diese Wertziffer wird auch noch von der Größe der vorangegangenen Streckung mit beeinflußt¹, wogegen bei Eindruckproben (falls von der Verschiedenartigkeit der Randwulstbildung abgesehen wird) annähernd gleichartige Formänderungsvorgänge in Beziehung gebracht werden. Natürlich nur dann, wenn stets gleiche oder geometrisch ähnliche Eindrücke verglichen werden. Aus diesem Grunde habe ich für die vorliegende Untersuchung ausschließlich Kegeldruckproben angewendet, die im Gegensatz zu den üblichen Kugeldruckproben von der Größe der Belastung und Eindrucktiefe unabhängige Härtezahlen ergeben.²

Bei Auswertung der Versuchsergebnisse wurden insbesondere auch möglicherweise vorhandene Beziehungen zwischen Härte und Atomkonzentration³ in Betracht gezogen. Auf solche Beziehungen hat 1873 bereits BOTTONE⁴ hingewiesen, welchen Gedanken später BENEDICKS⁵, RYDBERG⁶, TRAUBE⁷ u. a. wieder auf-

¹ Vgl. „Elemente der technologischen Mechanik“ S. 25. Berlin 1909, Julius Springer.

² „Die Kegelprobe, ein neues Verfahren zur Härtebestimmung von Materialien“. Berlin 1908, Julius Springer. Vgl. auch: *Zeitschr. d. österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines* 1907, Nr. 12, 205 und „Härteprüfung“, Offizieller Bericht, erstattet am V. internat. Materialprüfungs-Kongreß in Kopenhagen (1909).

³ Die Atomkonzentration, d. i. die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Atome, ist bekanntlich verkehrt proportional dem Atomvolumen $\frac{a}{\gamma}$, wenn a das Atomgewicht und γ das spezifische Gewicht ist. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Atomkonzentration wurden bekanntlich schon 1869 von L. MEYER und D. MENDELEJEFF eingehend behandelt. Vgl.: Das natürliche System der Elemente. OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften 68. Leipzig 1913, W. Engelmann; LOTHAR MEYER, Die modernen Theorien der Chemie. Breslau 1883; W. NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 186. Stuttgart 1913, F. Enke.

⁴ *Sill. Journ.* Dez. 1873, p. 457. Nach BOTTONE soll die Härte der Elemente deren Atomvolumen umgekehrt proportional sein, was jedoch, wie kürzlich gezeigt (*Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 632) und *Zeitschr. d. Vereines deutscher Ingenieure* 59 (1915), 657 bei Elementen ungleicher Schmelztemperatur nicht zutreffen kann.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 353.

⁶ *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 529.

⁷ *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 77; 34 (1903), 413; 40 (1904), 372; 47 (1905), 455.

genommen und weiter entwickelt haben. BENEDICKS¹ gelang es, solche Beziehungen auch auf Legierungen anzuwenden, indem er fand, daß gleiche molekulare Mengen verschiedener Metalle gelöst in α -Eisen, dessen elektrischen Widerstand um gleiche Beträge erhöhen, und daß sie auf die Härte des Eisens in ähnlicher Weise wirken.

Inwieweit dies auch bei anderen festen Lösungen zutrifft, ist nicht bekannt. Insbesondere ist auch die Frage noch offen, wie sich die Verhältnisse gestalten, falls, wie bei den allermeisten Metalllegierungen, intermetallische Verbindungen auftreten.

Um auch hier eventuellen Beziehungen zwischen Atomkonzentration und physikalischen Eigenschaften Rechnung zu tragen, möchte ich den Begriff der „Effikazität“ einführen.

Bei sehr verdünnten Lösungen gleicher Konzentration (in Gewichtsprozenten) sei diese Größe proportional der in der Volumseinheit des einen Lösungsbestandteiles (Lösungsmittel) enthaltenen Zahl der Atome des anderen Lösungsbestandteiles (z. B. der eventuell gebildeten chemischen Verbindung). Falls das Lösungsmittel A mit dem Zusatze B eine Verbindung $A_m B_n$ bildet, berechnet sich dann die Effikazität aus $\frac{\gamma_A}{a_B} \cdot \frac{m+n}{n}$, wobei γ_A das spezifische Gewicht des Lösungsmittels A , a_B das Atomgewicht des Zusatzes B , $m+n$ proportional der Zahl der Atome in der Verbindung $A_m B_n$, und n proportional der Zahl der Atome in dem Verbindungsteile B_n .

Ein Beispiel möge dies noch erläutern. Das Lösungsmittel A sei Aluminium, der Zusatz B Magnesium. Beide Metalle bilden eine Verbindung $Al_3 Mg_4$. Eine z. B. x Gewichts-% Al-Mg-Legierung enthält in $(100 - x)$ g Al, x g Mg. In der Volumeinheit Al sind $\frac{\gamma_A}{a_A} \cdot C$, in der Volumeinheit Mg $\frac{\gamma_B}{a_B} \cdot C$ und in x g Mg daher $x \frac{C}{a_B}$ Atome, wenn γ_A und a_A bzw. γ_B und a_B das spezifische Gewicht und Atomgewicht von Aluminium bzw. Magnesium und C eine universelle Konstante bedeuten. 4 Atome Mg verbinden sich nun mit 3 Atomen Al, daher $x \frac{C}{a_B}$ Atome Mg mit $\frac{3}{4} x \frac{C}{a_B}$ Atomen Al. Die gebildete Verbindung $Al_3 Mg_4$ enthält daher (falls keine Dissoziation stattfindet) $x \frac{C}{a_B} + \frac{3}{4} x \frac{C}{a_B} = \frac{4+3}{4} x \frac{C}{a_B}$ Atome. Auf $\frac{(100-x)C}{a_A} - \frac{3}{4} x \frac{C}{a_B}$ Atome

¹ Recherches sur l'acier au carbone. Upsala 1904 und *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 545. Nach G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 1914, S. 341.

Al kommen somit $\frac{4+3}{4} x \frac{C}{a_B}$ Atome der Verbindung. Ist $\frac{3}{4} x \frac{C}{a_B}$ gegenüber $\frac{(100-x)C}{a_A}$ zu vernachlässigen, so enthält die Volumseinheit des einen Lösungsbestandteiles (Al) $\frac{\gamma_A}{a_B} \frac{4+3}{4} \cdot x C$ Atome des anderen Lösungsbestandteiles (Al_3Mg_4). Falls A und B keine chemische Verbindung bilden, geht dieser Wert natürlich in $\frac{\gamma_A}{a_B} x C$ über.

Im folgenden habe ich, um die Effikazität in handlichen Zahlen auszudrücken, mit „Effikazität“ ϵ stets die Größe: $100 \frac{\gamma_A}{a_B} \frac{m+n}{n}$ (bzw. falls keine Verbindung, entsteht: $100 \frac{\gamma_A}{a_B}$) bezeichnet.

Das Produkt ϵx ist dann bei sehr verdünnten Lösungen der Verbindung (bzw. des Metalles) im Lösungsmittel, etwa proportional der in der Volumeneinheit der Legierung enthaltenen Zahl der Atome der zugesetzten Verbindung (bzw. des zugesetzten Metalles).

Diese physikalische Deutung der Effikazität ist jedoch nur als eine allererste rohe Annäherung aufzufassen. Eine genauere Ermittlung der Effikazität müßte natürlich den von vielerlei Umständen (Stabilität der Verbindungen, Konzentration der Mischkristalle, Geschwindigkeit der Abkühlung und der Reaktionen usw.) abhängigen jeweiligen Dissoziations- und Dispersitätsgrad der Legierung mit berücksichtigen.

Versuchsausführung.

Die Herstellung der Legierungen erfolgte in elektrischen Schmelzöfen. Für die leichter schmelzbaren Legierungen wurde ein Heraeusofen mit Platinfolienwicklung und für die schwerer schmelzbaren ein „Halbrohrofen“ nach H. HANEMANN¹ benutzt. Diese Ofentype ist im Gegensatz zu anderen Kryptolöfen auch für 220 Volt (120 Volt Starkstrom stand mir nicht zur Verfügung) recht gut verwendbar. Der für 220 Volt nötige höhere Widerstand wird erreicht, indem der Strom längs der einen Hälfte des Heizrohres herunter und dann längs der zweiten Hälfte wieder hinauf geführt wird. Der Heizraum hatte 50 mm l. W. und 250 mm Höhe. Um Temperaturen bis etwa 1500° zu erhalten, waren etwa 30—35 Amp. erforderlich. Die bei jeder Schmelzung erreichte höchste Ofen-

¹ Stahl und Eisen 1911, 31. Jahrg., S. 334.

temperatur wurde bei beiden Öfen thermoelektrisch gemessen. Zumeist wurden Graphittiegel benutzt, nur bei den Kupferlegierungen auch Tontiegel. Der Tiegelinhalt betrug etwa 50 ccm. Nach Auflösung des Zusatzes sowie vor dem Gusse wurde die Schmelze stets mit einem Stab aus Elektrodenkohle tüchtig umgerührt. Als Schutzdecken dienten je nach Material und Schmelzpunkt des Einsatzes Gemenge von LiCl, KCl, NaCl oder BaCl₂.

Um den Abbrand noch weiter zu verringern und um jedes Eindringen der geschmolzenen Schutzdecke in die Gußform beim Gießen zu hindern, erfolgte (die aus Tontiegeln gegossenen Kupferlegierungen ausgenommen) der Ausguß nicht wie üblich von oben, sondern durch eine zentrale, mit einem Stopfventil verschließbare Bodenöffnung des Tiegels. Der Stopfer war aus Elektrodenkohle und nur bei Magnesiumlegierungen aus MARQUARDScher Masse. Als Gußformen wurden zweiteilige Eisenformen verwendet. Um eine möglichst schroffe Abschreckung zu erzielen, betrug deren Wandstärke 25 mm bei nur 7½ mm Dicke der 30 mm breiten, 150 mm langen prismatischen Probestäbe. Der Guß geschah stehend. Das obere Stabdrittel wurde zu Härteproben meist nicht mehr benutzt.

Die Härteuntersuchung erstreckte sich — mit Ausnahme der Magnesiumlegierungen — sowohl auf abgeschreckte als auch auf geglühte Proben. Die Glühung erfolgte mittels im elektrischen Ofen erwärmter Flüssigkeitsbäder (Öl- und Salzbäder), in welche die Probestücke eingehängt wurden. Die Glühdauer betrug 2—3 Stunden. Die jeweils angewendeten thermoelektrisch gemessenen Glühtemperaturen, die meist ziemlich nahe der unteren Erstarrungstemperatur lagen, sind in den Tabellen vermerkt. Nach dem Glühen wurden die Proben in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt, um unkontrollierbare Einflüsse der Abkühlungsgeschwindigkeit zu verhindern.

An den nicht geglühten (in der Gußform abgeschreckten), sowie an den geglühten Proben wurden mindestens je drei Härtebestimmungen vorgenommen.

Die Kegeldruckproben wurden mit dem üblichen Kegelwinkel von 90° auf einer 2t-Zug-Druck-Maschine mit Pendelwagnometer von Gebr. Amsler in Schaffhausen ausgeführt. Die angewendeten Belastungen P schwankten je nach der Härte der Proben zwischen 100 und 1000 kg. Die Dauer der Belastung betrug bei sämtlichen Versuchen 1 Minute. Die Messung des Eindrucks erfolgte mit einem Zeisschen Meßmikroskop (mit Mikrometerschraube) auf 0.01 mm genau. An jedem Eindrücke wurden min-

destens drei (an sehr unrunder Eindrücken noch mehr) Durchmesser gemessen und hieraus die Fläche f des Eindrucks kreises ermittelt. Das Verhältnis der jeweilig angewendeten Belastung P in Kilogramm und der Fläche f des Eindrucks kreises in Quadratmillimeter ergibt dann die „Kegeldruckhärte“.

Bei homogenen Stoffen sind die so erhaltenen Härtezahlen innerhalb weiter Grenzen¹ unabhängig von der Höhe der gewählten Belastung und der Tiefe des erzeugten Eindruckes.

Poröse Stellen, Gußblasen und andere Gußfehler sind zumeist durch Veränderlichkeit der Kegeldruckhärte mit der Belastung kenntlich. In allen Fällen, in denen Parallelversuche stark abweichende Werte ergaben, wurden daher stets auch noch weitere Härteproben mit wechselnder Belastung durchgeführt. Auf diese Weise war es häufig — doch besonders gelöster Gase wegen wohl nicht immer — möglich, unrichtige Härtezahlen wahrzunehmen und auszuschneiden. Zusätze zur Verbesserung der Gußdichtigkeit wurden keine gegeben, um die chemische Zusammensetzung der Legierungen nicht in unkontrollierbarer Weise zu ändern, da die Durchführung chemischer Analysen leider nicht möglich war.

Als Lösungsmittel konnten aus ökonomischen Gründen keine chemisch reinen Präparate benutzt werden, sondern nur Handelsqualitäten tunlichster Reinheit. Für die mit je einem Lösungsmittel durchgeführten Legierungsreihen wurde natürlich stets dasselbe Metall (gleicher Herkunft und Zusammensetzung) verwendet.

Von den Zusätzen waren: Antimon, Blei, Kadmium, Nickel, Zink und Zinn chemisch reine Präparate (Marke Kahlbaum). Von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) wurden ferner bezogen: Aluminium und Silber (999 fein) in Drahtform, Kobalt in Würfeln, Magnesium in Stangen, Mangan und Wismut in Stücken. Das Kupfer war Elektrolytkupfer.

Die Konzentration ist im folgenden, wenn nicht ausdrücklich bemerkt, stets in Gewichts- (nicht in Atom- oder Volum-)Prozenten angegeben. Als $x\%$ ige A - B -Legierung wurde kurz eine Legierung aus $100-x$ Gewichtsteilen A mit x Gewichtsteilen B bezeichnet.

Die vorliegenden Versuche wurden unter Mithilfe von Ing. KARL SCHIMMER durchgeführt.

¹ Nur bei sehr kleinen Eindrücken würde sich bereits der Einfluß der Spitzenabrundung (evtl. auch die Gefügebeschaffenheit) geltend machen. Im Verhältnis zu den Abmessungen des Probestückes zu große Eindrücke geben natürlich, wegen des seitlichen Ausfließens, mit zunehmender Belastung abnehmende Härtezahlen.

I. Zinnlegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh- temperatur
Blei	1	14.2—14.3	15.0—15.6	} 150°
	2	16.1—16.4	16.3—17.4	
	4	16.8—18.7	18.2—18.5	
Wismut	$\frac{1}{2}$	14.8—15.0	14.7—14.8	} 175°
	1	17.7—18.0	17.1—17.5	
	4	29.1—30.2	28.1—29.1	} 130°
	8	29.9—34.6	31.7—32.1	
Zink	$\frac{1}{2}$	14.0—14.3	13.3—13.4	} 190°
	1	17.0—17.2	16.8—17.5	
	4	19.8—20.2	17.9—19.0	} 150°
Aluminium	$\frac{1}{4}$	17.1—17.4	15.6—15.9	} 210°
	$\frac{1}{2}$	19.4—19.6	16.0—16.1	
	1	20.1—20.6	16.7—18.0	
	2	23.0—23.3	16.8—17.7	
Magnesium	$\frac{1}{2}$	21.8—24.3	18.7—18.9	} 180°
	1	28.3—28.7	18.3—19.0	
	2	34.2—35.5	21.0—22.0	

II. Bleilegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh- temperatur
Wismut	4	6.9—7.0	7.0—7.2	} 260°
	8	7.9—8.5	8.2—8.4	
	15	9.2—9.3	8.7—8.9	
Antimon	$\frac{1}{2}$	7.6—8.2	6.8—7.1	} 230°
	1	9.8—9.9	9.5—9.7	
	2	10.7—10.9	15.1—16.5	
	4	13.6—13.9	14.0—14.3	
Zinn	8	16.8—17.3	15.8—16.1	} 270°
	$\frac{1}{2}$	6.0—6.4	6.0—6.4	
	1	6.8—6.9	6.6—7.2	
	2	8.0—8.1	7.4—7.9	
Kadmium	8	10.6—10.9	11.3—11.4	} 230°
	$\frac{1}{2}$	9.1—9.2	8.9—9.4	
	1	9.5—10.2	9.7—10.1	
	2	11.6—12.2	12.6—12.7	
Silber	8	16.7—19.8	14.2—14.5	} 220°
	$\frac{1}{2}$	9.5—9.8	10.0—10.6	
	1	10.3—11.4	11.2—11.4	
	2	11.0—12.0	12.3—12.5	
Magnesium	$\frac{1}{2}$	13.5—15.5	13.8—13.9	} 220°
	1	17.9—19.6	16.3—16.4	
	2	22.3—22.6	19.8—20.9	

III. Zinklegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittl. Glüh- temperatur
Zinn	4	42.0—43.0	40.0—42.0	150°
	8	40.0—41.0	38.0—39.0	
Antimon . .	1	47.0—50.0	50.8—53.0	390°
	2	50.7—52.5	54.0—54.6	
Aluminium .	1/2	61.4—64.3	64.2—65.7	360°
	1	82.0—85.0	78.1—83.3	
	2	86.3—91.3	88.5—90.0	
	4	73.6—80.0	74.2—75.6	
Kadmium . .	1/4	63.3—65.0	65.4—72.8	260°
	1/2	74.0—75.0	79.4—85.5	
	1	89.3—91.0	94.4—100	
	2	94.3—95.3	98.0—103	
	4	85.4—89.0	95.7—98.0	
	8	78.0—79.0	85.1—89.3	
Magnesium .	1/4	87.0—90.0	76.1—78.8	350°
	1/2	92.0—99.5	87.0—97.1	
	1	101—103	102—103	
	2	111—116	128—129	

IV. Antimonlegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittl. Glüh- temperatur
Blei	2	78.5—79.5	77.0—81.3	220°
	4	79.5—85.0	77.9—78.8	
	8	74.0—75.0	70.0—71.2	
	20	63.0—64.0	61.2—62.5	
	40	43.5—44.2	38.8—40.1	
Silber	2	87.0—91.0	88.1—94.8	450°
	4	93.5—102	95.8—100	
Zink	1	82.3—84.0	88.2—93.5	480°
	2	91.0—93.5	98.0—101	
	4	106—110	110—115	
Zink, techn. .	2	104—108	95.8—102	480°
	4	115—120	109—112	
	8	135—140	144—150	

V. Magnesiumlegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt Härte	Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt Härte
Wismut . .	4	53.5—56.3	Zinn	4	57.0—60.0
	8	58.0—62.5		8	68.0—70.0
Kadmium . .	4	56.0—58.5	Silber . . .	15	79.0—79.5
	8	63.7—65.4		4	63.0—66.0
	15	65.0—71.7	8	78.8—82.6	
Antimon . .	4	53.0—53.4	Kupfer . . .	4	62.0—64.5
	8	59.0—60.0		8	77.0—80.3
Zink	4	62.0—65.8	Aluminium .	4	69.0—71.0
	8	77.0—78.7		8	83.0—84.8
	15	103—104		15	91.0—91.8

VI. Aluminiumlegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh-temperatur
Zinn	4	46.0—49.0	45.5—47.0	} 320°
	8	41.6—42.6	43.6—44.0	
	15	40.0—41.0	42.8—44.0	
Silber	4	51.7—52.0	47.0—48.0	} 550°
	8	59.5—62.5	61.7—65.6	
Zink	2	48.2—50.5	53.2—54.5	600°
	15	81.0—82.0	98.0—107	550°
Kupfer	2	56.5—57.0	61.3—65.4	} 520°
	4	65.8—68.5	83.0—85.0	
	8	79.0—84.0	97.0—98.0	
Nickel	1	51.7—52.6	53.3—53.7	} 580°
	2	62.1—63.6	58.8—59.5	
	4	68.9—70.6	70.2—72.2	
Magnesium . .	2	62.5—64.5	56.0—57.0	} 430°
	4	82.5—90.0	85.5—86.2	
	8	112—115	103—110	
Kobalt	1/2	49.0—51.0	51.1—51.5	} 590°
	1	54.0—56.0	54.5—55.0	

VII. Kupferlegierungen.

Zusatz	Gew.-%	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh-temperatur
Wismut . . .	4	49.7—53.6	49.4—50.1	} 260°
	8	54.4—57.2	60.6—61.7	
Silber	4	79.6—81.2	86.0—91.0	} 700°
	8	92.0—92.5	97.4—100	
Nickel	4	65.8—69.5	72.8—72.9	} 900°
	8	59.1—63.9	58.1—59.6	
	15	77.3—81.3	87.2—87.3	
Mangan . . .	4	84.5—86.2	82.4—83.6	} 900°
	8	99.5—105	93.5—95.0	
Zink	15	80.0—82.0	78.5—80.5	900°
Antimon . . .	4	104—110	99—104	} 590°
	8	139—148	127—128	
Zinn	1	77.2—78.1	77.2—78.4	850°
	4	100—104	96.4—106	700°
	8	128—131	125—132	
Aluminium . .	1	74.7—76.5	70.2—72.3	} 900°
	4	92.1—92.9	86.6—89.9	
	8	106—110	109—113	
Magnesium . .	1	94.0—96.1	90.0—90.6	} 700°
	4	180—186	158—169	
	8	300—306	300—304	

Versuchsergebnisse.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse wurden tabellarisch in bestehenden Zahlentafeln und graphisch in Fig. 1—14 zusammengestellt. Aus den Tabellen sind die Grenzwerte der erhaltenen Härtezahlen und die Glühtemperaturen zu entnehmen. In den Diagrammen wurden als Ordinaten die Härte-Mittelwerte der abgeschreckten nicht geglühten Proben und als Abszissen in Fig. 1—7 die Gewichts-% (G %) bzw. in Fig. 8—14 die Produkte ε G % aufgetragen.

Die verwendeten Lösungsmittel hatten bei Zimmerwärme und 1 Minute Belastungsdauer folgende Härte: Zinn 11, Blei 5, Zink 43, Antimon 75, Magnesium 49, Aluminium 43, Kupfer 70.

Der Einfluß der Formänderungsgeschwindigkeit bzw. Belastungsdauer auf die Härte war bei Legierungen zumeist geringer als bei dem reinen Lösungsmittel, und zwar im allgemeinen um so geringer, je größer die erzielte Härtesteigerung war.¹

Erwähnt sei auch, daß die Härte gewisser Legierungen sich mit der Zeit stark änderte. Eine drei- bis viermonatige Lagerung an der Luft erhöhte z. B. die Härte der geglühten Al-Cu-Legierungen um etwa 15 %, während z. B. geglühte binäre Zn-Legierungen mit Cd, Al oder Mg und ternäre Zn-Legierungen mit Sn und Al um 10 bis 25 % weicher wurden. Derartige Vorgänge bei nicht im vollständigen Gleichgewichte befindlichen Legierungen könnten — wenigstens in manchen Fällen — vielleicht als eine Art „Glühwirkung“ bei Zimmertemperatur aufgefaßt werden.² Mitunter (z. B. bei Mg-Zusätzen) spielen hier natürlich auch Zersetzungsvorgänge mit.

Bezüglich der einzelnen Legierungsreihen sei folgendes hervorgehoben:

A. Binäre Legierungen.

I. Zinnlegierungen. (Fig. 1 und 8.)

a) Mit Blei.

Nach ROSENHAIN, TUCKER³ und DEGENS⁴ liegt die eutektische Konzentration bei 36—38 % Pb und die eutektische Horizontale

¹ Über die Härte chemisch reiner Metalle und deren Abhängigkeit von der Temperatur und Belastungsdauer vgl. *Zeitschr. phys. Chem.* 1916. (Im Druck.) Wie dort gezeigt, kann der Einfluß der Belastungsdauer auf die Härte bei Metallen geringer Schmelztemperatur oder bei höheren Temperaturen sehr bedeutend werden. Über Nachwirkungserscheinungen vgl. *Phys. Zeitschr.* 10 (1909), 411 und *Zeitschr. des Vereines deutscher Ingenieure* 1913, S. 209.

² Über andersartige „Glühwirkungen“ bei Zimmertemperatur vgl. „Verfestigung und Glühwirkung“, *Internat. Zeitschr. für Metallographie* 1916. (Im Druck.)

³ *Phil. Trans. A.* 209 (1908), 89. ⁴ *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 207.

geht im Gleichgewichtszustand von 0.37—84% Pb, hingegen bei rascher Abkühlung bis nahe an reines Pb. Im letzteren Falle wären demnach fast keine Mischkristalle zu erwarten, was mit der bekannten linearen Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Sn-Pb-Legierungen von der Volumkonzentration übereinstimmen würde.¹ Die bei 70% vermutete Verbindung Pb_4Sn_3 dürfte sich nur ganz allmählich und unvollständig bilden, weshalb sie bei der Berechnung der Effikazität nicht berücksichtigt wurde, was $\epsilon = 3.52$ gibt.

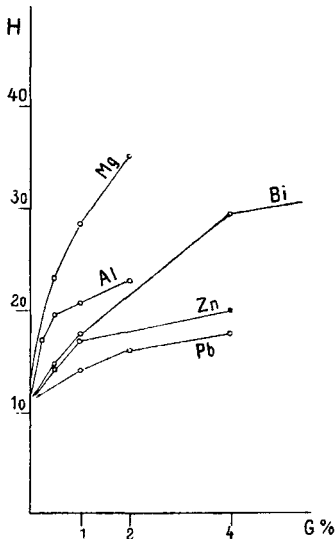


Fig. 1. Zinnlegierungen.

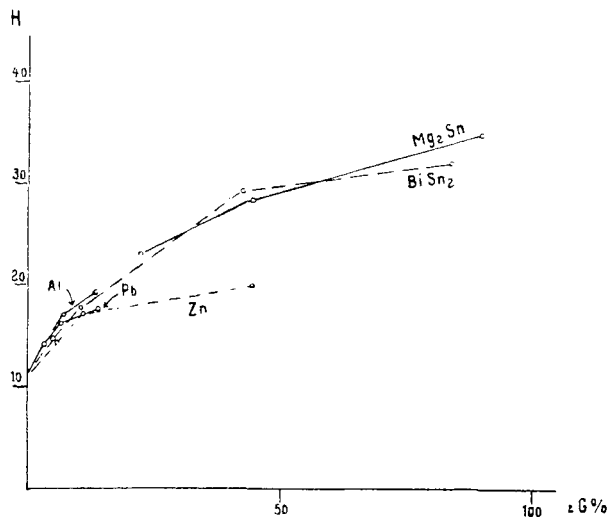


Fig. 8. Zinnlegierungen.

Tatsächlich bewirkt Pb auch wesentlich kleinere Härtesteigerungen als die anderen vier Zusätze viel höherer Effikazität. Glühen bei 150° hatte keine wesentliche Härteänderung zur Folge.

b) Mit Wismut.

Nach LEPKOWSKI² und MAZZOTTO³ liegt die eutektische Konzentration bei 58% Bi und die Sättigungsgrenze der Mischkristalle (auf der Sn-Seite) bei 6% Bi. Das Auftreten einer Verbindung $BiSn_2$

¹ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 137; Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 522.

² Z. anorg. Chem. 59 (1908), 286.

³ Mem. d. R. Istit. Lombardo, classe di scienze mathem. e nat., Bd. 16 (bzw. Bd. 7 von Serie III), 1886, S. 1.

unterhalb 95° wird vermutet. In diesem Falle wäre $\varepsilon = 10.5$, sonst 3.5. Ersterer Wert würde insofern besser entsprechen, als Bi eine größere Härtesteigerung ergab als Pb. Glühen bei $130\text{--}175^{\circ}$ blieb fast ohne Wirkung.

c) Mit Zink.

Das Eutektikum liegt bei 8.5% Zn. Nach MAZZOTTO¹ und HERSCHKOWITSCH² nimmt Sn bis 2% Zn in fester Lösung auf. In diesem Bereiche wirkte Zn etwa ebenso härtend wie Bi, bei höheren Konzentrationen jedoch viel schwächer. Da keine chemischen Verbindungen auftreten, ist $\varepsilon = 11.15$. Glühen bei $150\text{--}190^{\circ}$ hatte nur geringen Einfluß.

d) Mit Aluminium.

Die eutektische Konzentration wird schon bei $\frac{1}{2}\text{--}1\%$ Al erreicht. Ob in diesem Bereiche Sn merkliche Mengen Al in fester Lösung aufnimmt, ist nicht bekannt, doch macht der anfänglich starke Aufstieg der Härtekurve dies wahrscheinlich. Da keine chemischen Verbindungen auftreten, ist $\varepsilon = 26.9$. Dieser hohen Effikazität entsprach auch (bei hypoeutektischen Konzentrationen) die härtende Wirkung, welche jene der früheren Zusätze wesentlich überstieg. Glühen bei 210° hatte eine beträchtliche Erweichung zur Folge.

e) Mit Magnesium.

Das Eutektikum auf der Sn-Seite liegt bereits bei $2\frac{1}{2}\%$ Mg. Nach GRUBE³, KURNAKOW und STEPANOW⁴ bildet Sn und Mg die Verbindung SnMg_2 , was $\varepsilon = 45$ gibt, welcher Wert die Effikazität der vorigen Legierung noch erheblich überragt. Übereinstimmend übertraf auch die härtende Wirkung von Mg noch jene von Al, und bereits $\frac{1}{2}\%$ Mg erhöhte die Härte von Sn um über das Doppelte! Glühen bei 180° verursachte sehr bedeutende Härteverluste.

II. Bleilegierungen. (Fig. 2 und 9.)

a) Mit Wismut.

Das Eutektikum liegt bei $56\frac{1}{2}\%$ Bi. Die Sättigungskonzentration der festen Lösungen von Bi in Pb scheint im Gleichgewichts-

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 123.

³ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 76.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 177.

zustande bei der eutektischen Temperatur (124.6°) bei 30—35% Bi, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch erheblich niedriger zu liegen. Da keine Verbindungen auftreten, ist ε nur 5.45, d. i. kleiner als bei den folgenden Pb-Legierungen. Die Härtesteigerung von Pb

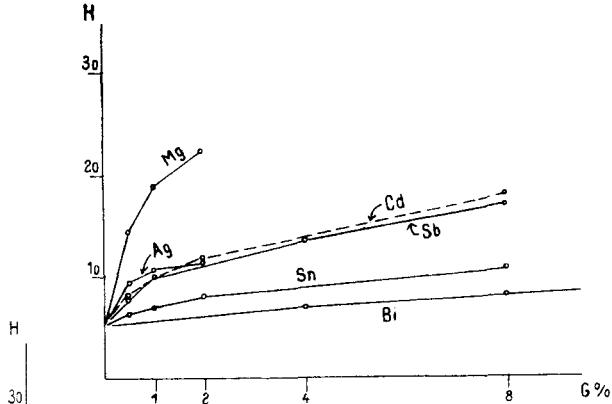


Fig. 2. Bleilegierungen.

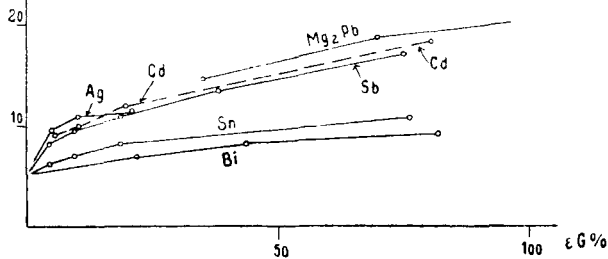


Fig. 9. Bleilegierungen.

durch Legierung mit Bi war auch eine sehr geringe. Glühen bei 210 — 260° brachte fast keine Härteänderung hervor.

b) Mit Antimon.

Die eutektische Konzentration liegt bei 13% Sb. Die Mischbarkeit im festen Zustand dürfte nur gering sein. Da keine Verbindungen vorkommen, ist $\varepsilon = 9.4$. Diese Legierungen zeigten eine viel höhere Härte als die Pb-Bi-Legierungen und fast gleiche Härte wie die Pb-Legierungen mit Cd und Ag von ähnlicher Effektivität. Glühen bei 230° bewirkte mit der Konzentration wechselnde Härteänderungen.

c) Mit Zinn (vgl. Ia).

Falls keine Verbindung entsteht, ist $\varepsilon = 9.55$ also etwa so groß wie bei der vorigen Legierung. Trotzdem war die härtende Wirkung eine viel geringere. Glühen bei 230—270° änderte die Härte nur wenig.

d) Mit Kadmium.

Die eutektische Konzentration liegt nach KAPP¹ bei 22% Cd. Nach HERSCHKOWITSCH, HEYCOCK und NEVILLE² vermag Pb bis 5½% Cd in fester Lösung aufzunehmen. Da keine Verbindungen vorkommen, ist $\varepsilon = 10.1$. Die Härtesteigerung war eine dementsprechende. Glühen bei 220—270° führte erst bei der 8%igen Legierung zu einer Härteabnahme.

e) Mit Silber.

Das Eutektikum ist bereits bei 2½% Ag erreicht. Nach FRIEDRICH³ und PETRENKO⁴ liegen Mischkristalle merklicher Konzentration nicht vor. Da keine Verbindungen auftreten, ist $\varepsilon = 10.5$. Hiermit übereinstimmend war die härtende Wirkung. Glühen bei 300° blieb fast ohne Einfluß.

f) Mit Magnesium.

Nach GRUBE⁵ liegt die eutektische Konzentration bereits bei 3% Mg und bildet Pb und Mg keine Mischkristalle, wohl aber eine Verbindung $PbMg_2$, was den außergewöhnlich hohen Wert der Effektivität von $\varepsilon = 70$ ergibt. Tatsächlich war auch die gefundene Härtesteigerung eine viel größere als bei allen früheren Pb-Legierungen. Schon ½% Mg vermochte die Pb-Härte zu verdreifachen, eine bei den folgenden ½%igen Metallegierungen nie mehr auch nur annähernd erreichte prozentuale Härtezunahme! Glühen bei 220° verminderte etwas die Härte.

III. Zinklegierungen. (Fig. 3 und 10.)

a) Mit Zinn (vgl. Ic).

Da keine Verbindungen auftreten, ist $\varepsilon = 5.97$. Die Härteuntersuchung ergab, daß Zn mit zunehmendem Sn-Gehalt weicher

¹ *Drudes Ann.* **6** (1901), 754.

² *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 135.

³ *Metallurgie* **3** (1906), 396.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 200.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.

wird. Nur bei noch schrofferer Abkühlung durch Guß bloß 3 mm dicker Flachstäbe in eiserne Formen von 25 mm Wandstärke konnte

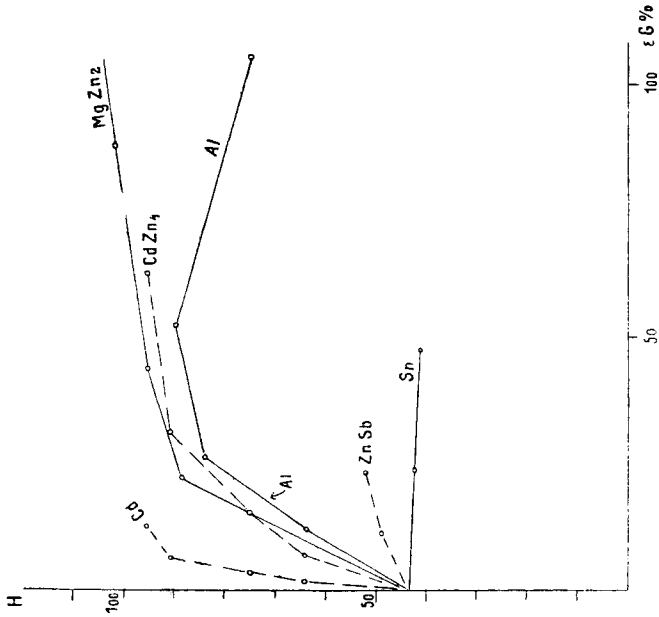


Fig. 10. Zinklegierungen.

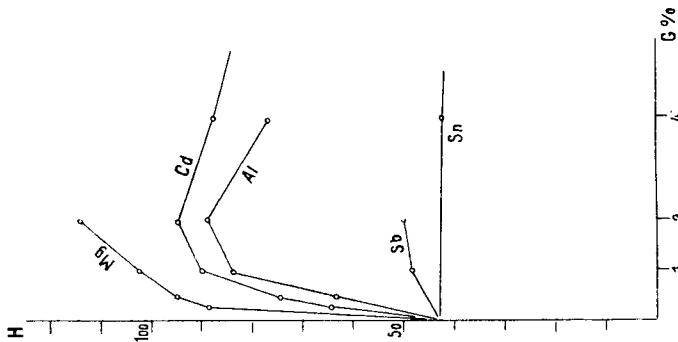


Fig. 3. Zinklegierungen.

ich bei niederen Konzentrationen eine ganz geringe Härtesteigerung hervorrufen. Glühen bei 150° änderte die Härte nur wenig.

b) Mit Antimon.

Das Eutektikum liegt schon bei 2% Sb. Die Erstarrungsvorgänge dieser Legierungen werden bekanntlich, ähnlich wie bei Cd-Sb-Legierungen, sehr stark von Unterkühlungserscheinungen

beeinflußt. Nach MÖNKEMEYER¹ und ZEMCZUZY² treten zwei Verbindungen auf: Zn_3Sb_2 und $ZnSb$, letztere jedoch oft erst nach Impfung mit $ZnSb$ -Kristallen. Je nach den entstehenden Verbindungen beträgt $\epsilon = 11.8$ bis 14.8 . Die härtende Wirkung von Sb war eine viel geringere als die der folgenden Zusätze weit höherer Effikazität. Glühen bei 390° verursachte nur geringe Härteänderungen.

c) Mit Aluminium.

Die eutektische Konzentration liegt bei 5% Al. Nach SHEPHERD³ reicht die eutektische Horizontale von ungefähr 2 oder 4% bis 50% Al. Falls Zn und Al keine Verbindungen bilden, ist $\epsilon = 26.2$. Die Härtesteigerung war eine sehr beträchtliche. Bereits ein 1% iger Al-Zusatz erhöhte die Zn -Härte fast auf das Doppelte. Glühen bei 360° hatte keinen erheblichen Einfluß auf die Härte.

d) Mit Kadmium.

Das Eutektikum liegt bei etwa 80 — 85% Cd. Nach HINDRICH⁴ bilden die Metalle Zn und Cd im stabilen Zustande weder Verbindungen noch feste Lösungen merklicher Konzentration (unter 1%). GLASUNOW und MATWEEW⁵ fanden für den Gleichgewichtszustand — der jedoch erst nach 900 stündigem Glühen erreicht wurde — in Übereinstimmung mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen eine lineare Abhängigkeit der Kugeldruckhärte von der Konzentration (in Atom-%). Hiernach sinkt also die Zinkhärte mit wachsendem Kadmiumzusatz allmählich stetig bis zur Kadmiumhärte. Hingegen beobachtete ich an abgeschreckten oder nur wenige Stunden (bei 260°) geglühten Proben, daß schon ganz geringe Kadmiumzusätze eine sehr starke Erhöhung der Zinkhärte bewirkten, was um so auffälliger ist, als die sehr geringe Effikazität von $\epsilon = 6.3$ dies auch nicht annähernd hätte erwarten lassen. So z. B. erhöhte schon $\frac{1}{4}\%$ Cd die Zinkhärte um 50% und 1% Cd auf mehr als das Doppelte! Ob diese unerwartete Härtesteigerung auf die Bildung instabiler Verbindungen ($CdZn_4$? [vgl. Fig. 10]) zurückzuführen ist, muß vorerst noch dahingestellt bleiben. Bemerkte sei auch noch, daß

¹ Z. anorg. Chem. 43 (1905), 182.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 384.

³ Journ. of phys. chem. 9 (1905), 504.

⁴ Z. anorg. Chem. 55 (1907), 415.

⁵ A. GLASUNOW und M. MATWEEW, Härte und Leitfähigkeit der Zink-Kadmium-Legierungen. Intern. Zeitschr. f. Metallographie 5 (1914), 113—120.

eine 3—4monatige Lagerung an der Luft eine bis 25 %ige Erweichung zur Folge hatte.

e) Mit Magnesium.

Die eutektische Konzentration wird auf der Zn-Seite schon bei 3 % Mg erreicht. Untersuchungen GRUBES¹ stellten die Existenz der Verbindung $MgZn_2$ fest, was $\varepsilon = 87.5$ gibt. Dieser außerordentlich hohen Effikazität entsprach auch die härtende Wirkung, denn schon $\frac{1}{4}$ % Mg vermochte die Zinkhärte um über 100 % zu erhöhen!

IV. Antimonlegierungen. (Fig. 4 und 11.)

a) Mit Blei (vgl. IIb).

Da keine Verbindungen auftreten, so ist $\varepsilon = 3.2$. Die Härtekurve steigt anfänglich ein wenig an, fällt aber bei Konzentrationen über 2—4 % Pb wieder ab. Eine 40 %ige Legierung besitzt fast nur mehr die halbe Härte des Lösungsmittels. Glühen bei 220° wirkte härtevermindernd.

b) Mit Silber.

Das Eutektikum liegt bei 55 % Mg. Mischkristalle auf der Sb-Seite wurden nicht beobachtet. Da nach PETRENKO² u. a. Ag mit Sb eine Verbindung Ag_3Sb bildet, so ist $\varepsilon = 8.2$. Dementsprechend war die Härtesteigerung auch größer als bei Pb-Zusätzen. Glühen bei 450° brachte keine erhebliche Härteänderung zustande.

c) Mit Zink (vgl. IIIb).

Je nach Bildung von $ZnSb$ und Zn_3Sb_2 beträgt $\varepsilon = 20.25—25.3$. Da nach BORNEMANN³ wegen der erwähnten Empfindlichkeit der Zn-Sb-Legierungen gegenüber Unterkühlungserscheinungen möglicherweise schon geringfügige Verunreinigung beschleunigend auf die Bildung von $ZnSb$ einwirken, so habe ich zweierlei Legierungsreihen hergestellt: die eine mit chemisch reinem Zn und die andere mit technischem, doch arsenfreiem Zn (in Fig. 4 bzw. 11 mit [Zn] bzw. [ZnSb] bezeichnet). Erstere Legierungsserie erwies sich weicher als letztere. Glühen bei 480° verwischte diese Härteunterschiede.

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 77.

² Z. anorg. Chem. 50 (1906), 139.

³ K. BORNEMANN, Die binären Metallegierungen, Teil II, S. 66. Halle a. S., 1912, W. Knapp.

d) Mit Magnesium.

Nach GRUBE¹ liegen die eutektischen Konzentrationen bei 5% und 61% Mg und bildet Sb mit Mg bei genügend langer und hoher

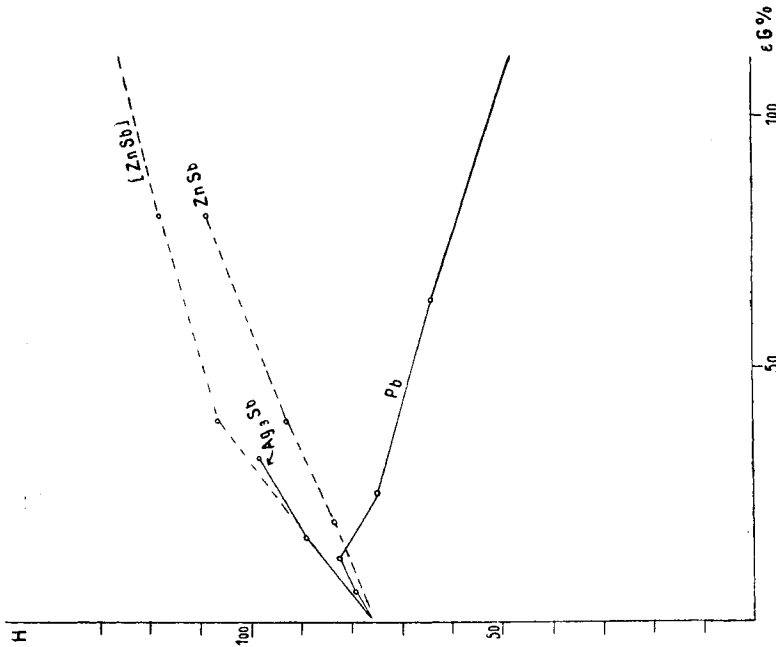


Fig. 11. Antimonlegierungen.

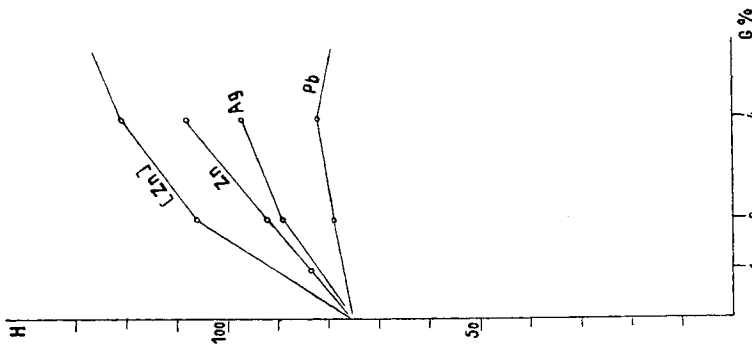


Fig. 4. Antimonlegierungen.

Erhitzung die Verbindung Sb_2Mg_3 , was $\epsilon = 45.3$ gibt. Trotz dieser hohen Effikazität war die Härtezunahme eine nur ganz geringe, häufig sogar negative. Allerdings gelang es wegen der zur Bildung

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 87.

von Sb_2Mg_3 nötigen starken Überhitzung nicht, dichte Gußstücke zu erhalten. Aus diesem Grunde habe ich die gefundenen Härtezahlen auch nicht aufgenommen.

V. Magnesiumlegierungen. (Fig. 5 und 12.)

a) Mit Wismut.

Das Eutektikum liegt bei 65% Bi. Nach GRUBE¹ bilden beide Metalle die Verbindung Bi_2Mg_3 , daher $\varepsilon = 2.1$. Dieser geringen Effikazität entsprach auch eine nur geringe härtende Wirkung.

b) Mit Kadmium.

Nach GRUBE² und RUER³ bildet diese Legierung bei vollständiger Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand eine Verbindung MgCd , was $\varepsilon = 3.1$ gibt. Dementsprechend war auch die Härtesteigerung etwas höher als bei den Mg-Bi-Legierungen.

c) Mit Antimon (vgl. IVd).

Wie dort erwähnt, bildet sich bei entsprechender Höhe und Dauer der Erhitzung die Verbindung Sb_2Mg_3 , was $\varepsilon = 3.61$ ergäbe. Obwohl ich die Schmelze bis auf 1000° erhitzte, war die Härtezunahme nur sehr gering.

d) Mit Zink (vgl. IIIe).

Auf der Mg-Seite liegt das Eutektikum erst bei 51.5%. Wegen MgZn_2 ist $\varepsilon = 4.0$. Die härtende Wirkung war jedoch (im Vergleich zu den vorigen Zusätzen) eine erheblich größere als diesem Effikazitätswerte entsprechen würde.

e) Mit Zinn (vgl. Ie).

Auf der Mg-Seite liegt das Eutektikum erst bei 38.5% Sn. Wegen SnMg_2 ist $\varepsilon = 4.38$. Dementsprechend war auch die Härtezunahme nur wenig größer als bei den Mg-Bi- und Mg-Cd-Legierungen.

f) Mit Silber.

Das erste Eutektikum liegt bei 48% Ag. Nach ZEMCZUZYNY⁴ bildet sich Mg_3Ag , sonach $\varepsilon = 6.45$. Die härtende Wirkung war eine dementsprechende. Sie übertraf jene der früheren Zusätze.

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 83.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 72.

³ Zeitschr. phys. Chem. 64 (1908), 357.

⁴ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 400.

g) Mit Kupfer.

Das erste Eutektikum liegt bei 31% Cu. Nach URASOW¹ und SAHMEN² entsprechen den zwei Maximis der Schmelzkurve die Ver-

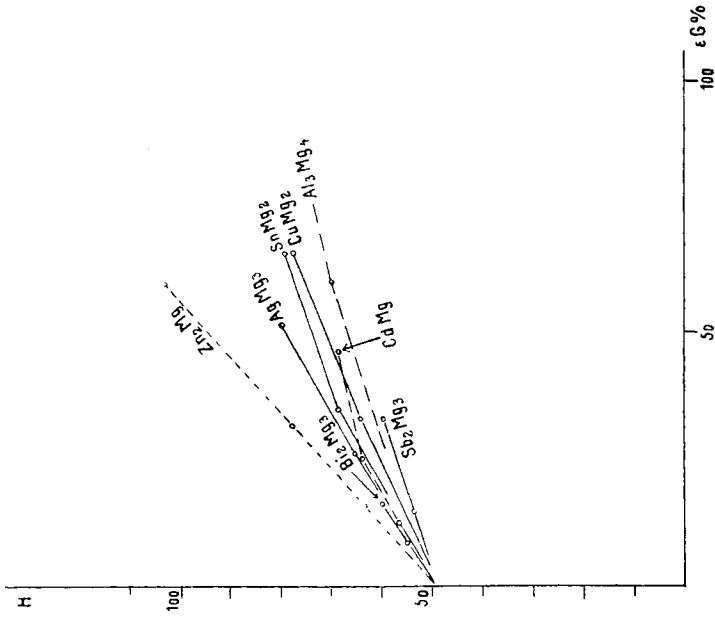


Fig. 12.
Magnesiumlegierungen.

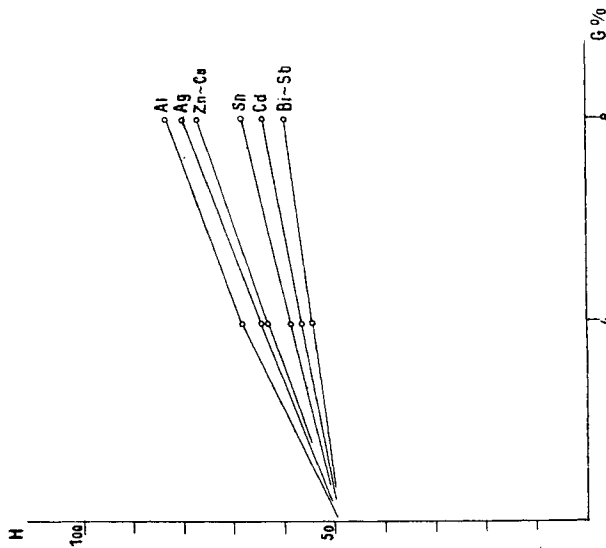


Fig. 5.
Magnesiumlegierungen.

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1908), 1566; Chem. Centrbl. 1908 I, 1038.

² Z. anorg. Chem. 57 (1908), 26.

bindungen CuMg_2 und Cu_2Mg . Wegen ersterer Verbindung ist $\varepsilon = 8.2$. Die beobachtete Härtesteigerung war jedoch nicht größer als bei der früheren Legierung etwas niedrigerer Effikazität.

h) Mit Aluminium.

Die eutektischen Konzentrationen liegen bei 32.5 % und 65 % Al. Die nach GRUBE¹ auftretende Verbindung Al_3Mg_4 gibt $\varepsilon = 15$. Die gefundene Härtesteigerung war jedoch keine dementsprechende, sondern eine geringere, wenn auch noch immer größer als bei allen früheren Mg-Legierungen.

VI. Aluminiumlegierungen. (Fig. 6 und 13.)

a) Mit Zinn (vgl. Id).

Da keine Verbindungen vorkommen, so ist $\varepsilon = 2.27$. Die Frage nach der Sättigungskonzentration fester Lösungen von Sn in Al ist — wohl auch wegen leicht eintretender Unterkühlungserscheinungen — noch unentschieden. Nach GWYER² liegt dieselbe bei etwa 0 %, nach CAMPBELL und MATHEWS³ bei etwa 10 % und nach SHEPHERD⁴ sogar erst bei etwa 20 % Sn. Die Härteproben ergaben, daß die Al-Härte durch geringe Zinnzusätze nur wenig geändert, hingegen durch größere verringert wird. Glühen bei 320° blieb ohne erheblichen Einfluß.

b) Mit Silber.

Das erste Eutektikum liegt bei 70 % Ag. Nach PETRENKO⁵ dürften Verbindungen Ag_2Al und Ag_3Al auftreten, was $\varepsilon = 3.76$ ergäbe. Die Härtesteigerung war eine dementsprechende. Mehrstündiges Glühen bei 550° bewirkte nur geringe Härteänderung.

c) Mit Zink (vgl. IIIc).

Falls keine Verbindungen vorkommen, ist $\varepsilon = 4.13$, also ähnlich wie bei der vorigen Legierung. Die härtende Wirkung von Ag und Zn auf Al war eine ziemlich gleiche. Glühen bei 550—600° erhöhte die Härte sehr bedeutend.

¹ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 225.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24** (1902), 258.

⁴ *Journ. of phys. Chem.* **8** (1904), 233.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.

d) Mit Kupfer.

Bei 32—33% Cu wird das erste Eutektikum erreicht und bei 54% Cu bildet sich die Verbindung CuAl_2 . Der weitere Verlauf

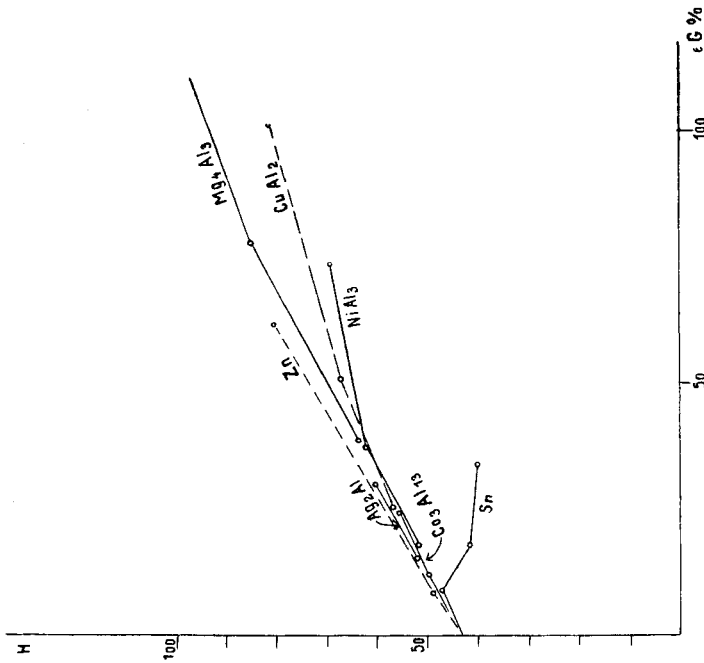


Fig. 13.
Aluminiumlegierungen.

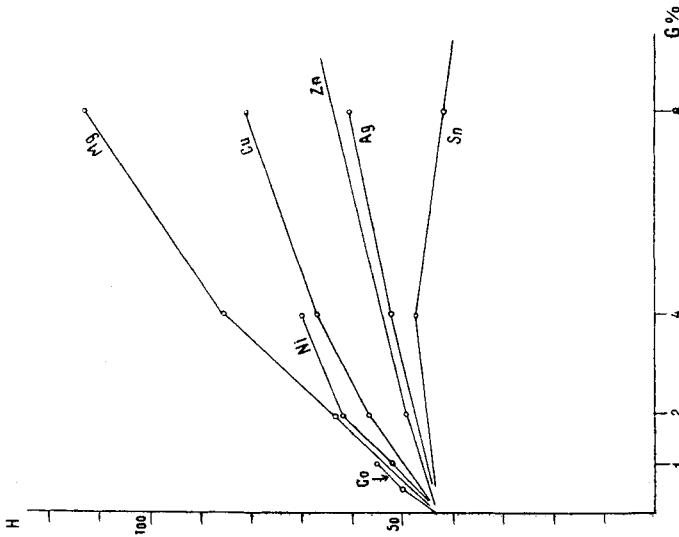


Fig. 6.
Aluminiumlegierungen.

des Erstarrungsdiagrammes ist bekanntlich noch unsicher.¹ Bemerkenswert ist auch die von HANEMANN und MERICA mikrographisch festgestellte sehr hohe Kristallisationsgeschwindigkeit gewisser Cu-Al-Legierungen.² Die Verbindung CuAl_2 gibt $\varepsilon = 12.7$. Hiernach wäre die Effikazität der Al-Cu-Legierungen eine wesentlich höhere als die der früheren Al-Legierungen. Damit in Übereinstimmung standen die gefundenen Härtezahlen. Ein 8%iger Cu-Zusatz steigerte die Al-Härte schon fast auf den doppelten Wert, d. i. um mehr als ein 15%iger Zn-Zusatz. Mehrstündiges Glühen bei 520° hatte eine beträchtliche Zunahme der Härte zur Folge, besonders wenn die Härteuntersuchung nicht sofort nach der Glühung, sondern erst einige Tage später erfolgte. Hervorheben möchte ich noch, daß auch nicht geglühte Gußproben nach längerer Lagerung höhere Härte zeigten als unmittelbar nach dem Gusse. So z. B. bewirkte eine 20tägige Lagerung bereits eine Härtesteigerung von 13—17%.

e) Mit Nickel.

Das erste Eutektikum liegt bei 7% Ni. Bei 42% Ni bildet sich nach GWYER³ bei längerem Erhitzen auf hinreichende Temperaturen die Verbindung NiAl_3 , was $\varepsilon = 18.4$ gibt. Dieser (im Vergleich zu den früheren Al-Legierungen) höheren Effikazität entsprach auch eine höhere Härte. Glühen bei 580° hatte nur geringen Einfluß.

f) Mit Magnesium (vgl. Vh).

Die Verbindung Al_3Mg_4 gibt $\varepsilon = 19.4$. Die härtende Wirkung war eine dementsprechend hohe. Eine 8%ige Al-Mg-Legierung war schon rund dreimal so hart wie Al. Mehrstündiges Glühen bei 430° bewirkte geringe Erweichung.

g) Mit Kobalt.

Die eutektische Konzentration dürfte in unmittelbarer Nähe des reinen Al, vielleicht bei rund 1% Co liegen. Der Charakter des Erstarrungsdiagrammes dieser Legierung zeigt auffallende Ähnlichkeit mit dem der Al-Ni-Legierungen. Den Verbindungen NiAl , NiAl_2 und NiAl_3 entsprechen aber nicht die gleichartigen NiCo -

¹ Vgl. unter VII (Kupferlegierungen).

² H. HANEMANN und P. MERICA, Über Kupfer-Aluminium-Legierungen mit 84—90% Kupfer, *Internat. Zeitschr. f. Metallographie* 4 (1913), 209.

³ *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 133.

Verbindungen, sondern nach GWYER¹ die Verbindungen CoAl, Co₂Al₅ und Co₃Al₁₃. Wegen letzterer Verbindung ist für die hier in Betracht kommenden Konzentrationen (von unter rund 1% Co) $\epsilon = 24.4$. Die Härtesteigerung stand mit dieser hohen Effikazität in Übereinstimmung. Allerdings sind die gefundenen Härtezahlen insofern unsicher, als die bei so geringen Konzentrationen nur kleinen absoluten Härtezunahmen natürlich schon durch unbedeutende Fehlerquellen sehr erheblich beeinflußt werden. Glühen bei 590° blieb ohne Einfluß.

VII. Kupferlegierungen (Fig. 7 und 14.)

a) Mit Wismut.

Die eutektische Konzentration wird nach JEROMIN² erst in unmittelbarer Nähe des reinen Bi erreicht. Mischkristalle erheblicher Konzentration wurden nicht beobachtet. Da keine Verbindung auftritt, so ist $\epsilon = 4.3$. Die Härteuntersuchung ergab, daß schon geringe Bi-Zusätze die Cu-Härte bedeutend vermindern (z. B. 4% Bi schon um fast 30%), was mit dem wenig dichten Guß solcher Legierungen zusammenhängen dürfte. Ein Umschmelzen der Proben, sowie Glühen bei 260° bewirkte keine beträchtliche Härteänderung.

b) Mit Silber.

Das Eutektikum liegt erst bei 72% Ag. Nach FRIEDRICH, LEROUX³ u. a. ist die Sättigungskonzentration der Mischkristalle dieser Legierung besonders stark von der Geschwindigkeit der Abkühlung beeinflußt. Da keine Verbindungen beobachtet wurden, so ist $\epsilon = 8.3$. Die Härtesteigerung war dementsprechend. Glühen bei 700° erhöhte die Härte um rund 10%.

c) Mit Nickel.

Nach GUERTLER, TAMMANN u. a.⁴ erstarren die Schmelzen zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen derselben Art, ohne daß die Erstarrungskurve ein Maximum oder Minimum aufweist (Erstarrungstypus I nach ROOZEBOOM). Sonach ist $\epsilon = 15.25$. Mit dieser Effikazität stehen jedoch die Ergebnisse der Härteuntersuchung nicht in Einklang. Denn erst ein 15%iger Ni-Zusatz

¹ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 140.

² Z. anorg. Chem. 55 (1907), 412.

³ Z. anorg. Chem. 55 (1907), 412.

⁴ Z. anorg. Chem. 52 (1907), 25.

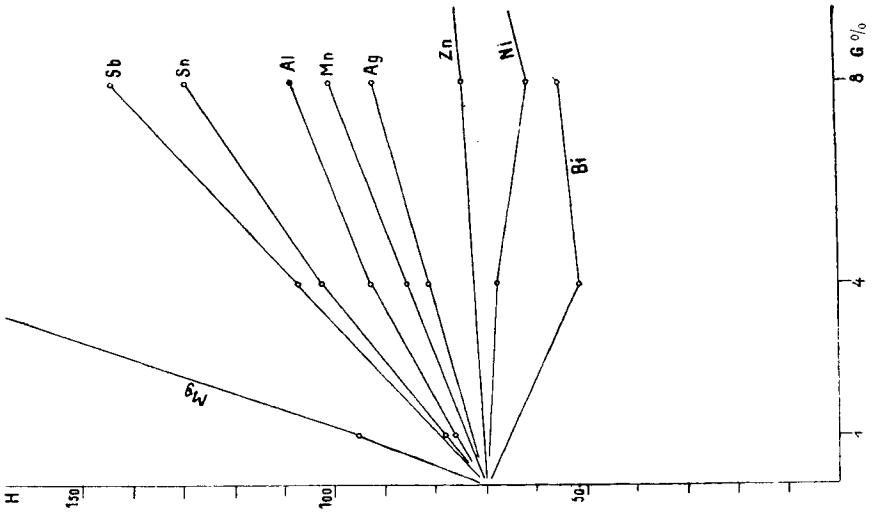


Fig. 7. Kupferlegierungen.

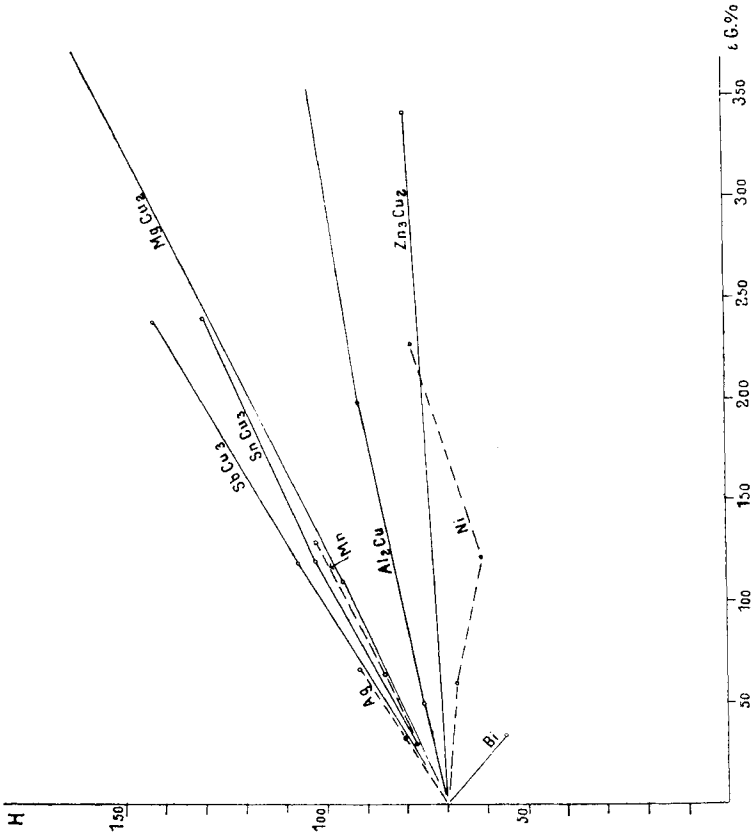


Fig. 14. Kupferlegier en.

brachte eine ähnliche Härtesteigerung hervor, wie bereits ein 4%iger Ag-Zusatz. Geringere Ni-Zusätze verminderten sogar die Cu-Härte, was auf die mangelnde Gußdichtigkeit solcher Legierungen infolge von Gaseinschlüssen zurückzuführen sein dürfte. Glühen bei 900° wirkte meist härtesteigernd.

d) Mit Mangan.

Auch diese beiden Metalle bilden nach ZEMCZUZYNY, URASOW, RYKOWSKOW, SAHMEN u. a.¹ eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, doch hat die Schmelzkurve ein Minimum (Erstarrungstypus III nach ROOZEBOOM). Falls das Minimum keine Verbindung anzeigt, wäre $\varepsilon = 16.25$. Dieser Effikazität entsprach auch die Härte. Glühen bei 900° hatte eine geringe Verminderung der Härte zur Folge. Ein Vergleich der Cu-Ni- und Cu-Mn-Legierungen zeigt, daß letztere Legierungen viel härter sind als erstere, obwohl beide Legierungen „isomorphe Gemische“ ziemlich gleicher Atomkonzentrationen bilden. Hierzu sei erinnert, daß nach KÜSTER² zwischen „festen Lösungen“ und „isomorphen Gemischen“ wohl zu unterscheiden sei.

e) Mit Antimon.

Das Eutektikum liegt auf der Cu-Seite bei 31.5% Sb. Mischkristalle über 2% Sb sind nicht wahrscheinlich. Da nach BAYKOW³ und HIORNS⁴ Cu mit Sb eine Verbindung Cu_3Sb bildet, so ist $\varepsilon = 29.7$ also fast doppelt so hoch wie bei der vorigen Legierung. Die gefundenen Härtezahlen stimmen hiermit überein. Ein 4%iger Sb-Zusatz war von gleicher Wirkung wie ein 8%iger Mn-Zusatz und ein 8%iger Sb-Zusatz erhöhte die Cu-Härte bereits um das Doppelte. Glühen bei 590° verminderte die Härte.

f) Mit Magnesium (vgl. Vg).

Auf der Cu-Seite liegt das Eutektikum bereits bei 9.5% Mg. Wegen der Verbindung Cu_2Mg im ersten Maximum ist $\varepsilon = 110$. Die Effikazität dieser Legierung ist somit fast viermal so hoch wie die der vorigen (Cu-Sb). Dieser außerordentlich hohen Effikazität

¹ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 20 u. 253.

² Zeitschr. phys. Chem. 17 (1895), 367; NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 167. Stuttgart 1913, F. Enke.

³ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 111; Bull. Soc. d'Encour. 1903, I, 626.

⁴ Journ. Soc. Chem. Ind. 25 (1906), 616.

entsprach auch die härtende Wirkung. Schon ein 1%iger Mg-Zusatz erhöhte die Cu-Härte um über 35% und eine 8%ige Cu-Mg-Legierung ist bereits mehr als viermal so hart wie reines Cu!

Die Vorgänge bei der Erstarrung der folgenden drei Cu-Legierungen Cu-Zn, Cu-Sn und Cu-Al sind bekanntlich ungemein verwickelt und noch nicht völlig geklärt. Da die Ergebnisse der thermischen und der Leitfähigkeitsuntersuchung nicht immer übereinstimmen, ist auch für den Gleichgewichtszustand die Zusammensetzung der auftretenden intermetallischen Verbindungen derzeit noch fraglich. Nach BORNEMANN¹ sind mit Sicherheit nur die Verbindungen Cu_2Zn_3 , Cu_3Sn und CuAl_2 anzunehmen, was $\epsilon = 22.8$ bzw. 30 und 49.5 entsprechen würde.

g) Mit Zink.

Die beobachtete Härtezunahme war viel niedriger als $\epsilon = 22.8$ erwarten ließe. Glühen bei 900° änderte die Härte nicht merklich.

h) Mit Zinn.

Die gefundene Härtesteigerung würde mit $\epsilon = 30$ insofern übereinstimmen, als die härtende Wirkung von Sn auf Cu jener von Sb auf Cu ($\epsilon = 29.7$) ziemlich nahe kam. Glühen bei 700—850° bewirkte nur geringe Härteänderungen.

i) Mit Aluminium (vgl. VI d).

Die erhaltenen Härtezahlen lagen wesentlich niedriger als $\epsilon = 49.5$ entsprechen würde, da die härtende Wirkung von Al zwar jene von Mn überstieg, aber jene von Sn nicht erreichte. Glühen bei 900° blieb von geringem Einfluß.

Ternäre Aluminiumlegierungen.

Gew.-% Cu	Gew.-% Ag	abgeschreckt	2—3 Stunden geglüht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh-temperatur
2	4	61.7—62.5	69.5—70.0	} 490°
2	8	75.2—80.7	78.1—84.0	
4	4	77.0—80.6	86.5—87.5	
4	8	81.3—82.6	97.0—102	

¹ K. BORNEMANN, Die binären Metallegierungen, Teil I, S. 16—36. Halle a. S., 1909, W. Knapp.

Ternäre Zinklegierungen.

Gew.-% Sn	Gew.-% Al	abgeschreckt	2—3 Stunden gegläht	
		Härte	Härte	mittlere Glüh- temperatur
4	1/2	52.7—54.0	52.1—57.2	} 180°
4	1	68.3—72.8	56.7—58.3	
8	1/2	51.6—53.6	49.1—51.2	
8	1	58.5—59.0	53.1—54.6	

B. Ternäre Legierungen.

(Vergl. beistehende Zahlentafel.)

Im folgenden habe ich noch zwei ternäre Legierungen bezüglich ihrer Härte untersucht, nämlich: Aluminiumlegierungen mit Kupfer und Silber und Zinklegierungen mit Zinn und Aluminium. Diese Legierungen sind insofern typisch, als die Zusätze Cu und Ag bzw. Sn und Al miteinander keine Verbindungen eingehen. Gleichzeitig ist erstere Legierung das Beispiel einer ternären Legierung, bei welcher binäre Legierungen ihrer Komponenten mit der Effikazität übereinstimmende Härtesteigerungen geben. Hingegen ist die zweite Legierung das Beispiel einer ternären Legierung, bei welcher binäre Legierungen ihrer Komponenten (z. B. Zn-Sn und Al-Sn) viel geringere Härtezahlen ergeben als der Effikazität entspräche.

I. Aluminiumlegierungen mit Kupfer und Silber.

Die erzielte Härtesteigerung war eine annähernd additive, d. h. die gesamte Härtezunahme betrug die Summe jener Härtesteigerungen, welche die einzelnen Komponenten in binären Legierungen mit dem Lösungsmittel (Al) ergeben würden. Glühen bei 490° verursachte eine beträchtliche Erhöhung der Härte sämtlicher Legierungen dieser Gruppe.

II. Zinklegierungen mit Zinn und Aluminium.

Die erzielte Härtesteigerung war hier keine additive mehr, sondern eine viel geringere. Der Zinnzusatz wirkte also auch hier (analog wie bei den binären Pb-Sn, Zn-Sn, Al-Sn-Legierungen) erweichend. Glühen bei 180° hatte zumeist eine Härteabnahme zur Folge.

Um eventuelle Beziehungen zwischen Effikazität und Härte graphisch zu veranschaulichen, habe ich in Fig. 8—14 die Ergebnisse der Härteversuche mit den abgeschreckten (nicht ge-
glühten) binären Legierungen auch noch in der Weise dargestellt, daß als Abszissen das Produkt aus Effikazität ϵ und Gewichtsprozenten G % (des Zusatzes) und als Ordinaten die zugehörigen Härtezahlen aufgetragen wurden. Wenn für dasselbe Lösungsmittel die Härtesteigerung lediglich von der Zahl der (der Volumeinheit des Lösungsmittels) zugesetzten Atome (des zweiten Lösungsbestandteiles) abhängig wäre, aber völlig unabhängig von der Natur des Zusatzes, der Konzentration der Mischkristalle und anderen Einflüssen (wie Dispersität, Dissoziation, Erstarrungsintervall, Entmischung, Kernzahl, Abkühlungs-, Diffusions-, Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit usw.), so müßten in dieser Darstellung die Diagramme (für je ein Lösungsmittel) zusammenfallen. Gleichzeitig tritt in dieser Darstellung auch der Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die atomare Härtesteigerung deutlich hervor.¹

Ein Vergleich der so erhaltenen Diagramme zeigt, daß insbesondere die Legierungen mit Bi- und Sn-Zusätzen — sofern diese Zusätze mit dem Lösungsmittel keine Verbindung bildeten — sowie die Mg-Legierungen mit Sb und Al und die Cu-Legierungen mit Ni, Zn und Al viel zu niedrige Härtewerte ergaben. Viel zu hohe Härtewerte lieferten nur die Zn-Legierungen mit Cd und die Mg-Legierungen mit Zn. Ein einheitlicher Einfluß der Nebenumstände ist bei diesen Abweichungen nicht zu erkennen.

Bei den meisten übrigen abgeschreckten Gußproben, d. h. bei etwa $\frac{3}{4}$ der untersuchten binären Legierungen, standen (für je ein Lösungsmittel) Effikazität und Härtesteigerung (besonders bei im Verhältnis zur eutektischen Konzentration verdünnten Lösungen) in ziemlich guter Übereinstimmung. Hier scheint also die härtende Wirkung des Zusatzes in erster Linie von der Zahl der zugefügten Atome abhängig zu sein. Durchaus unzulässig wäre es jedoch, dieses Ergebnis zu verallgemeinern. Zweck dieser Arbeit war es ja auch nicht, Beziehungen zwischen Atomkonzentration und Härte von Legierungen aufzustellen, sondern eine experimen-

¹ Hierbei ist vielleicht auch das Verhältnis $\epsilon: \frac{\gamma_A}{\alpha_A} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \frac{m+n}{n}$ von Bedeutung. Für eine Untersuchung über den Einfluß des Lösungsmittels ist das vorliegende Versuchsmaterial, welches nur sieben verschiedene Lösungsmittel umfaßt, viel zu dürftig, um so mehr als dieselben nicht chemisch rein waren und, wie gezeigt, schon geringfügige Zusätze die Härte sehr stark zu ändern vermögen.

telle Grundlage für das Studium der Härte von Metallegierungen zu schaffen.

Bei der übergroßen Verschiedenheit des Gefügebauens solcher Legierungen sind allgemein gültige einfache Beziehungen zwischen Härte (oder anderen technologischen Eigenschaften) und Konstitution nicht wahrscheinlich. Ist doch der Härtebegriff an und für sich schon ein recht unbestimmter. Denn die Härte ist keine einfache physikalische Eigenschaft, sondern bringt einen ganzen Komplex verschiedener Eigenschaften zum Ausdruck. Daher erfahren auch z. B. bei den üblichen Härteproben schmeidige und spröde Stoffe häufig eine grundsätzlich verschiedene Beanspruchung. Auch ändert sich, wie kürzlich gezeigt¹, die Härtefolge selbst reiner Metalle (bei gleichartiger mechanisch-thermischer Vorbehandlung) mit der Temperatur und der Belastungsdauer. Durch Zusatz eines zweiten Metalles wird außerdem noch der Schmelzpunkt geändert, was (bei gleichbleibender Temperatur) natürlich ebenfalls die Härte der Legierung beeinflussen muß. Ferner befinden sich Legierungen bekanntlich zumeist in keinem stabilen Zustande und Homogenisierung und vollständiges Gleichgewicht wird oft erst nach tausendstündigem Glühen erreicht.² Bei manchen noch nicht in einem solchen Zustande befindlichen Legierungen ist die Härte überdies auch vom Alter abhängig. Hierzu kommt noch, daß bei mechanischen Gemengen eigentlich streng genommen überhaupt nur von einer mittleren Härte der Legierung gesprochen werden kann, die sich bei abgeschreckten Legierungen nach noch unbekanntem Gesetzen aus der Eigenhärte der einzelnen Gefügebestandteile zusammensetzt, wobei der jeweilige Dispersitätsgrad von ausschlaggebendem Einfluß sein dürfte. Die noch fast gar nicht erforschten Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und innerer Reibung von Legierungen scheint mir auch von molekulartheoretischen Gesichtspunkten aus von grundlegender Bedeutung zu sein.³ Ist es doch heute nach den Untersuchungen von TH. SVEDBERG⁴ kaum mehr zweifelhaft, daß der Übergang von den mechanischen Ge-

¹ Über die Änderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temperatur. *Zeitschr. phys. Chemie* 1916. (Im Druck.)

² Vgl. III d: Zn-Cd-Legierungen.

³ Vgl. P. P. VON WEIMARN, Dispersoidchemie und Metallographie, *Internat. Zeitschr. f. Metallographie* 3 (1913), 65.

⁴ TH. SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912, Akademische Verlagsgesellschaft.

mengen über die Kolloide zu den festen Lösungen ein stetiger ist, während andererseits die festen Lösungen wieder in naher Beziehung zu bestimmten chemischen Verbindungen stehen, bei denen die Zusammensetzung der festen Phase innerhalb gewisser Grenzen schwankt.¹

Hierdurch ist die Lehre von den festen Lösungen wiederum mit den elektrochemischen Affinitätstheorien verknüpft. Vielleicht wird daher in Bälde die Elektrochemie berufen sein, diese auch für die Praxis so wichtigen molekulartheoretischen Probleme einer Klärung zuzuführen.

¹ Vgl. *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 31.

Wien, *Mechanisch-technologisches Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1915.
