

Korol'kov, A.M., Judin, V.G.

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG DER ZÄHIGKEIT FLÜSSIGER  
METALLE MIT IHREM ATOMVOLUMEN UND DER ENTHROPIE

Übersetzung aus:

Fiziko-chimičeskie osnovy proizvodstva stali. Akademija  
nauk SSSR.

Trudy. 5-aja (pjataja) konferencija.

Moskva: 1959, S. 347 - 353:

Russ.: **О СВЯЗИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ  
С ИХ АТОМНЫМ ОБЪЕМОМ И ЭНТРОПИЕЙ**  
O svjazi vjazkosti židkich metallov  
s ich atomnym ob'emom i ěntropiej

Die Zähigkeit der Reinmetalle

In früher veröffentlichten Arbeiten [1,2] wurde ein Überblick über die Untersuchungen zur Zähigkeit von Metallen und Legierungen gegeben, sowie eine Beschreibung des Instrumentariums zur Berechnung der Zähigkeit, und es wurden einige von uns erzielte Ergebnisse dargestellt.

Wenn wir die Werte der kinematischen Zähigkeit von Reinmetallen untereinander und ihre verschiedenen physikalischen Eigenschaften vergleichen, können wir mit Bestimmtheit die Aussage machen, daß die Größe der Zähigkeit von Metallen mit ihrem Atomvolumen zusammenhängt: je größer das Atomvolumen eines Metalls, desto geringer ist seine Zähigkeit. Dies ist aus dem Diagramm in Abb. 1 ersichtlich.

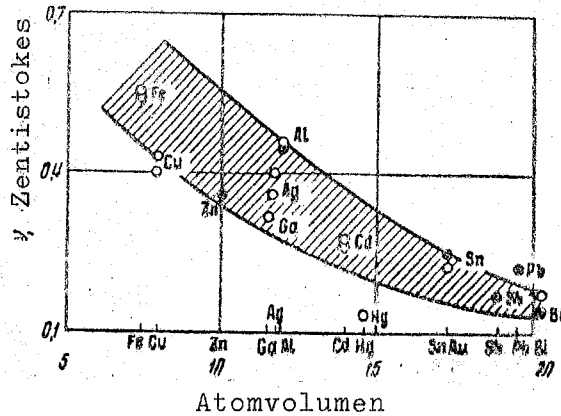


Abbildung 1, Beziehung zwischen der Zähigkeit von Reinetallen und ihrem Atomvolumen

Elementarberechnungen zeigen, daß die Zahl, die annähernd die kinematische Zähigkeit von einigen Metallen am Schmelzpunkt charakterisiert, aus der Beziehung

$$v = K \frac{1}{V}$$

ermittelt werden kann, mit

K - Konstante, gleich 4 - 5;

V - Atomvolumen.

Wie aus Tab. 1 zu erkennen ist, stimmen die nach dieser Gleichung errechneten Zahlenwerte der Zähigkeit von einigen Metallen gut mit den Versuchsdaten überein, die von uns und anderen Forschern [3,4] nicht nur nach der Größenordnung, sondern auch nach dem absoluten Wert ermittelt wurden. Dies gibt jenen Umstand wieder, daß der Verschiebungswiderstand der einen Teilchen des flüssigen Metalls bezüglich den benachbarten um so geringer ist, je größer der Abstand zwischen ihren Zentren ist.

Eine Ausnahme bilden hier nur Magnesium, dessen experimenteller Zähigkeitswert um mehr als das Zweifache größer ist als der rechnerische, und Quecksilber, dessen rechnerischer Wert umgekehrt den durch Versuch gewonnenen Wert um mehr als das Zweifache über-

T a b e l l e 1

Vergleich der Versuchsdaten und Rechenwerte der kinematischen Zähigkeit von Metallen (K=4,5)

Metall	$\frac{1}{v}$	kinematische Zähigkeit, Zentistokes	
		Versuch	Berechnung
Kupfer	0,124	0,41	0,55
Silber	0,086	0,38	0,387
Gold	0,088	0,30	0,396
<del>Eisen</del>	0,12	0,55	0,54
Magnesium	0,064	0,63	0,288
Zink	0,103	0,36—0,38	0,463
Cadmium	0,071	0,27—0,29	0,32
Quecksilber	0,068	0,144	0,306
Aluminium	0,087	0,44—0,47	0,391
Gallium	0,0875	0,31	0,394
Zinn	0,0588	0,26	0,264
Antimon	0,058	0,20	0,238
Blei	0,051	0,20	0,23
Wismut	0,048	0,16	0,216

steigt. Eine Ausnahme stellen auch die Alkalimetalle dar, deren experimentelle Zähigkeitswerte nach den Angaben von [15] 3 - 5 mal größer sind als die rechnerischen. Es ist möglich, daß dies mit ihrer Struktur zusammenhängt (kubisch zentriertes Gitter) oder mit der großen Oxydierbarkeit dieser Metalle, die es beim Experimentieren nicht immer zu überwinden gelingt.

Bekanntlich wurden seinerzeit für Aluminium ebenfalls Zähigkeitswerte ermittelt, die 3 - 4 mal größer sind als die von uns und E.G. Švidkovskij gefundenen, was anscheinend mit der Oxydationswirkung zusammenhängt.

Es gibt noch eine physikalische Eigenschaft, die unserer Meinung nach unmittelbaren Bezug hat auf die Bewertung der Zähigkeitsgröße von Metallen: dies ist die Größe der Entropie, insofern sie den Grad der Abnahme des Ordnungszustandes der Atome im System, das irgend eine Veränderung erfährt, wiedergibt.

Das Diagramm in Abb. 2 stellt die Beziehung zwischen der Zähigkeit flüssiger Metalle und den Einheitswerten der Entropie dar. Hier kann man mit ausreichender Bestimmtheit sagen, daß die kinematische Zähigkeit von diesem oder jenem Metall um so größer ist, je geringer die Entropie, d.h. je schwächer die Atome bei Erwärmung ihren Ordnungszustand verlieren.

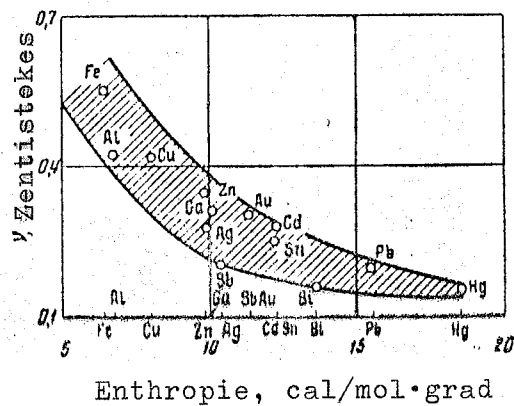


Abbildung 2. Beziehung zwischen der Zähigkeit flüssiger Metalle und den Einheitswerten der Entropie

Wenn man in der Bewertung der Größe der kinematischen Zähigkeit und der Oberflächenspannung [16] berücksichtigt, daß die Rolle dieser Faktoren, besonders des Volumens, praktisch völlig analog ist, dann ist zu erwarten, daß man den unmittelbaren Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften von flüssigen Metallen herausfindet. Von der Möglichkeit, einen solchen Zusammenhang festzustellen, ist in der Monographie von V.K. Semenčenko [17] die Rede.

Die Zähigkeit flüssiger Legierungen und die Gesetzmäßigkeiten der Veränderung der Zähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Art der Zustandsdiagramme

Für die binären Lösungen wurden von N.S. Kurnakov drei Arten von "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Diagrammen festgestellt, insbesondere ein Diagramm mit stark ausgeprägtem Maximum, das einer bestimmten chemischen Verbindung entspricht [18].

N.A. Trifonov hat viele mögliche Arten von Zähigkeitsdiagrammen für Gemische aus zwei Flüssigkeiten ausgewertet und die Fakten verallgemeinert. Aus ihrer großen Zahl sei nur ein Diagramm für Metallösungen genannt (das System Cu-Sb nach F. Sauerwald), das sich durch einen Wendepunkt in den Flüssigkeitsisothermen auszeichnet, welcher der intermetallischen Verbindung entspricht.

Alle anderen Diagramme beziehen sich auf Lösungen von organischen und anorganischen Verbindungen [19].

In den letzten Jahren wurde die Zähigkeit von Metallegierungen von E.G. Švidkovskij [4] und Z.A. Golik und seinen Mitarbeitern [5] im Zusammenhang mit ihrer atomaren (molekularen) Struktur untersucht.

Von den früheren Arbeiten zur Untersuchung der Zähigkeit von Legierungen muß auf die Arbeiten von F. Sauerwald, S.V. Sergeev, E.G. Švidkovskij [20,10,4], auf die Arbeiten deutscher [3,8] und englischer Forscher [6,7,11,12] hingewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, daß bei Legierungen, deren Komponenten untereinander chemische Verbindungen bilden, die "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Kurven ein einzelnes Maximum haben (die Legierungen Mg-Sn, Mg-Pb u.a.).

Bei der Analyse der Gesetzmäßigkeiten über die Veränderung der Zähigkeit von Legierungen wurden die Forscher auf einen anderen kritischen Punkt in den Zustandsdiagrammen aufmerksam: den eutektischen Punkt. Die Ergebnisse von einigen Arbeiten zeigen, daß Legierungen mit eutektischer Konzentration die geringste Zähigkeit unter benachbarten Legierungen besitzen. Dies wurde in Arbeit [7] für Zn-Sn-Legierungen, in Arbeit [13] für Legierungen des Systems Pb-Sn,

in Arbeit [9] für Al-Si-Legierungen und in Arbeit [3] für Mg-Pb- und andere Legierungen herausgefunden. Dennoch ist in dieser Frage noch keine einhellige Meinung erzielt worden. So wurde in Arbeit [4] für Pb-Sn-Legierungen an das Zusammensetzung-Zähigkeits"-Kurven für das Eutektikum ein kleines Maximum festgestellt, in Arbeit [13] dagegen ein Minimum, und in Arbeit [10] wurde weder eine Zunahme noch eine Abnahme der Zähigkeit registriert.

V.M. Glazov und A.A. Vertman wurde die Zähigkeit der Eutektika im Zusammenhang mit der Lösungswärme der Komponenten der Eutektik bewertet [14].

Es gibt keine eindeutigen Angaben über den Verlauf der Zähigkeitskurve bei den Legierungen, deren Konzentration dem Bereich der organischen Mischkristalle entspricht. So wurde in den Legierungen Al-Si, Al-Mg, Al-Cu in der Arbeit [9] eine Zunahme der Zähigkeit der Legierungen ein Bereich der Mischkristalle auf Aluminiumbasis festgestellt. In einer anderen Arbeit von denselben Autoren wurde für Legierungen auf Kupferbasis festgestellt, daß jeder der Bereiche der Mischkristalle  $\alpha, \beta$  oder  $\gamma$  einem gesonderten Abschnitt der "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Kurve entspricht, wobei sich herausstellte, daß die Zähigkeit dieser Legierungen höher ist als die Zähigkeit von Kupfer [11]. Andererseits wurde in der Arbeit [3] für Al-Zn-Legierungen keine Zunahme der Zähigkeit für die Legierungen der Mischkristalle festgestellt, in Arbeit [10] hingegen stellte sich für Blei-Zinn-Legierungen eine Abnahme der Zähigkeit heraus, verglichen mit Blei.

Dasselbe wurde auch bei Ag-Sn-Legierungen für Mischkristalle auf Silberbasis beobachtet [3].

Unten sind die Ergebnisse unserer Untersuchung sowohl in Form von Zähigkeitsisothermen als auch in Kurvenform angegeben, die die Zähigkeit bei Temperaturen gleichartigen Erwärmes über der Liquiduslinie anzeigen. Am charakteristischsten sind die Zähigkeitskurven, die für Legierungen des Systems Al-Cu ermittelt

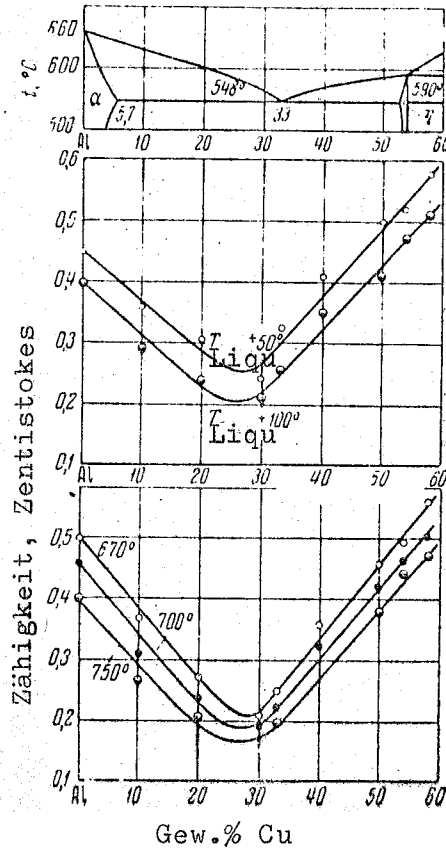


Abbildung 3. "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Diagramm für Al-Cu-Legierungen

wurden (Abb. 3). Hier kann man mit Bestimmtheit sagen, daß die kinematische Zähigkeit von Legierungen, die in der Nähe des eutektischen Punktes liegen, einen Minimalwert hat, der zweimal kleiner ist als bei Aluminium und der chemischen Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (54,1 % Cu). Ähnliche "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Diagramme mit Zähigkeitsminimum in der Nähe des eutektischen Punktes wurden von uns auch für die Legierungen Al-Si, Al-Fe, Al-Mn und Zn-Sn festgestellt [2].

In der Arbeit [2] ist von uns gezeigt worden, daß die Zähigkeit der Mischkristalle im System Al-Zn (bis 70 % Zn) gleichmäßig mit der Zunahme von Zink abnimmt. In dieser Arbeit wurde an Legierungen dieser Art ein analoger Verlauf der Veränderung der Zähigkeit mit der Zusammensetzung beobachtet; dies geht aus den

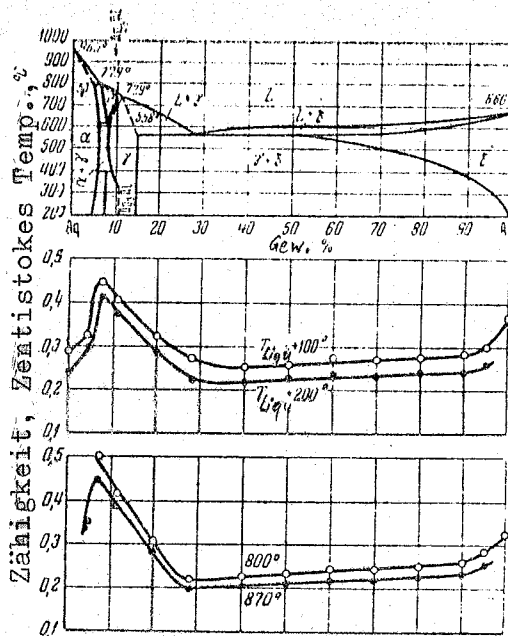


Abbildung 4. "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Diagramm für Al-Ag-Legierungen

Abb. 4 und 5 für die Legierungen Al-Ag und Sb-Bi hervor (kontinuierliche Mischkristallreihe). Die in diesen Abbildungen enthaltenen Kurven beweisen, daß Legierungen, die in Bereichen liegen, welche den Mischkristallen entsprechen, geringere Zähigkeit besitzen als das Lösungsmittel (z.B. Aluminium). Dies steht im Widerspruch zu Untersuchungen anderer Autoren [10,13], nach denen die Zähigkeit von binären Mischkristallen höher ist als die Zähigkeit des metalli-



schen Lösungsmittels. Anscheinend besitzen nicht alle Mischkristall-Legierungen nach dem Schmelzen eine höhere Zähigkeit, d.h. sie haben keine Struktur, die bis zu einem gewissen merklichen Grade die Reste des Kristallgitters des Mischkristalls beibehält, in dem es (im Festzustand) fast immer eine stärkere

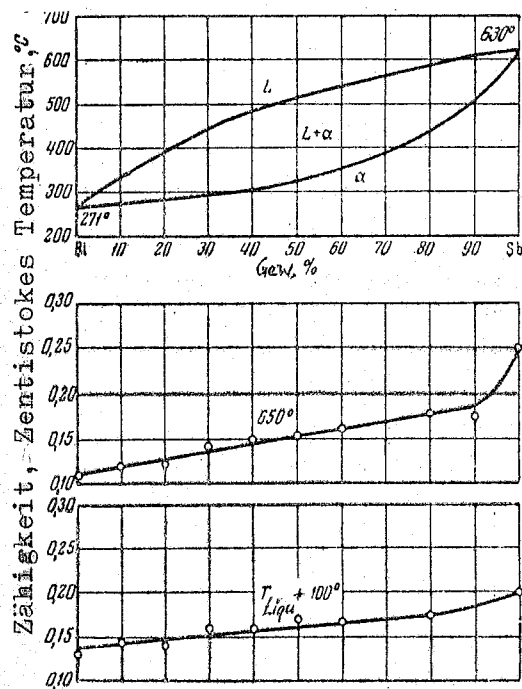


Abbildung 5. "Zusammensetzung-Zähigkeits"-Diagramm für Sb-Bi-Legierungen

interatomare Wechselwirkung gibt als beim reinen Lösungsmittel. Für Legierungen aus chemischen Verbindungen drückt sich diese Wechselwirkung dadurch aus, daß über der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum auftritt (siehe Abb. 4 und Arbeit [3]).

Die Zunahme der Zähigkeit von metallischen Lösungsmitteln haben wir an Aluminium-Titan- und Aluminium-Circonium-Legierungen beobachtet. Es stellte sich heraus, daß Zugabe von 0,2 % von diesen Metallen die Zähigkeit von Aluminium beträchtlich steigern.

Was die Zähigkeit eutektischer Legierungen betrifft, so hängt der geringere Zähigkeitswert dieser, verglichen mit der Zähigkeit anderer Legierungen, offenbar damit zusammen, daß in Legierungen mit eutektischer Konzentration die Bindungskräfte zwischen den gleichnamigen Atomen die Übermacht haben, und nicht die zwischen den verschiedenartigen, d.h. eine relativ schwache interatomare Wechselwirkung stattfindet. Es ist auch möglich, daß das Atomvolumen der Eutektika (das sich aus den Atomvolumina der Komponenten zusammensetzt) größer ist als das Atomvolumen bei benachbarten Legierungen; dies infolge der geringen Schmelztemperatur des Eutektikums.

Dies stimmt mit dem oben genannten Umstand überein, daß flüssige Metalle mit hohem Atomvolumen einen relativ geringen kinematischen Zähigkeitswert besitzen (siehe Abb. 1). Der andere Faktor, der unserer Meinung nach auf die Abnahme der Zähigkeit von Metallen hinarbeitet: die Zunahme der Entropie, erklärt ebenfalls diese Erscheinung, da der Entropiewert des Schmelzens der Eutektika (Verhältnis von Schmelzwärme zu Schmelztemperatur) immer höher ist, als bei den Komponenten und Nachbarlegierungen; dies infolge des Schmelztemperaturminimums des Eutektikums.

Somit sind die wichtigsten Schlußfolgerungen der Arbeit, daß die Zähigkeit von einigen Reinmetallen durch größenmäßige als auch durch thermodynamische Faktoren bestimmt wird.

Die Abnahme der Zähigkeit von Metallen mit einer Zunahme des zahlenmäßigen Wertes dieser Faktoren ist die Folge der Abnahme der Kräfte der interatomaren Wechselwirkung und der Abnahme der Geordnetheit der Atome im System, das irgendeine Veränderung er-

führt, Die Zähigkeit von Legierungen wird durch eben diese Faktoren bestimmt und hängt mit der Stellung der Legierungen in den Zustandsdiagrammen zusammen, d.h. mit der Zusammensetzung und der Natur der Phasen und ihren Temperaturbereichen.

### L i t e r a t u r

1. A. M. Корольков. О вязкости жидких металлов. Изв. АН СССР, ОТН, сер. металлургия и топливо, № 5, 1959.  
Korol'kov, A.M.: O vjazkosti židkich metallov.  
In: Izvestija Akademii nauk SSSR. Otdelenie tehničeskich nauk. Serija metallurgija i toplivo. Moskva, 1959, Nr 5, S. 123 - 126.  
(Über die Zähigkeit flüssiger Metalle)
2. A. M. Корольков. Литейные свойства металлов и сплавов. Изд. АН СССР, 1960.  
Korol'kov, A.M.:  
Litejnye svojstva metallov i splavov.  
Moskva: Verlag Akademija nauk SSSR, 1960.  
englische Übersetzung: Casting Properties of Metals and Alloys.  
New York: Consultants Bureau, 1963.
3. Gebhardt, Erich, Becker, Manfred, Trägner, Erich: Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. VI. Die innere Reibung flüssiger Silber-Zinn-Legierungen.  
In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 44 (1953), Nr 8, S. 379 - 382.  
Gebhardt, Erich, Becker, Manfred, Trägner, Erich: Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. IX. Die innere Reibung flüssiger Aluminium-Zinn-Legierungen.  
In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 45 (1954), Nr 2, S. 83 - 85.  
Gebhardt, Erich, Becker, Manfred, Trägner, Erich: Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. X. Die innere Reibung flüssiger Magnesium-Blei-Legierungen.  
In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 46 (1955), Nr 2, S. 90 - 94.  
Gebhardt, Erich, Becker, Manfred, Trägner, Erich: Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. XI. Die innere Reibung flüssiger Magnesium-Zinn-Legierungen.  
In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 46 (1955), Nr 9, S. 669 - 672.

4. Е. Г. Швидковский, И. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. ГИИТТИ. 1955.  
Švidkovskij, E.G.:  
Nekotory voprosy vjazkosti rasplavlennyh metallov.  
[Moskva]: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tehniko-teoretičeskoj literatury, 1955.  
<Über einige Probleme der Zähigkeit metallischer Schmelzen>
5. А. З. Голлик, С. Д. Равикович и др. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии (Материалы совещания). Изд-во Киев. гос. ун-та, 1954.  
Golik, A.Z., Revikovič, S.D. u.a.:  
Stroenie i fizičeskie svojstva veščestva v židkom sostojanii (Materialy soveščanija).  
Kiev: Izdatel'stvo Kievskogo gosudarstvennogo universiteta, 1954.  
<Struktur und physikalische Eigenschaften von Stoffen in flüssigem Zustand>
6. Shiong, I.S.:  
In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences. London, 157, 264 (1946).
7. Yao, T.P., Kondic, V.: The Viscosity of Molten Tin, Lead, Zinc, Aluminium, and Some of Their Alloys.  
In: Journal of the Institute of Metals. London, 81 (1952 - 53), Nr 1410, S. 17 - 24.
8. Gebhardt, Erich, Becker, Manfred, Dorner, Stefan: Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. VII. Innere Reibung von flüssigem Aluminium und Aluminium-Legierungen.  
In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 44 (1953), Nr 11, S. 510 - 514.
9. Jones, W.R.D., Bartlett, W.L.: The Viscosity of Aluminium and Binary Aluminium Alloys.  
In: Journal of the Institute of Metals. London, 81 (1952 - 53), Nr 1426, S. 145 - 152.
10. С. В. Сергеев. Физико-химические свойства жидких металлов. Оборонизн, 1952.  
Sergeev, S.V.:  
Fiziko-chimičeskie svojstva židkich metallov.  
[Moskva]: Gosudarstvennoe izdatel'stvo oboronnyj rpromyšlennosti, 1952.  
<Die physikalisch-chemischen Eigenschaften flüssiger Metalle>
11. Jones, W.R.D., Bartlett, W.L.: The Viscosity of Copper and Some Binary Copper Alloys.  
In: Journal of the Institute of Metals. London, 83 (1954 - 55), Nr 1567, S. 59 - 63.
12. Jones, W.R.D., Davies, J.B.: The Viscosity of Lead, Tin, and Their Alloys.  
In: Journal of the Institute of Metals. London, 86 (1957 - 58), Nr 1811, S. 164 - 166.
13. Fischer, H.J., Philipps, A.: The Viscosity and Density of Liquid Lead-Tin and Antimony-Cadmium Alloys.  
In: Journal of Metals. New York, 6 (1954), Nr 9, Section 2, S. 1060 - 1070.

14. В. М. Глазов и А. А. Вертман. Особенности строения жидких эвтектик и характер диаграмм «вязкость — состав» в системах эвтектического типа. Сб. «Строение и свойства жидких металлов», Изд-во АН СССР, 1960.  
Glazov, V.M., Vertman, A.A.: Osobennosti stroenija židkikh évtektik i charakter diagramm "vjazkost' - sostav" v sistemach évtektičeskogo tipa.  
In Sammelband: Stroenie i svojstva židkikh metallov.  
[Moskva]: Verlag Akademiya nauk SSSR, 1960.  
<Besonderheiten der Struktur flüssiger Eutektika und Verlauf der "Zähigkeit-Zusammensetzungs"-Diagramme in Systemen eutektischer Art>
15. Andrade, E.N. da C., Dobbs, E.R.: The Viscosity of Liquid Lithium, Rubidium, and Caesium.  
In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences. London; 211 (1952), Nr 1104, S. 12 - 30.
16. А. М. Корольков. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов. Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 1956.  
Korol'kov, A.M.: Poverchnostnoe natjaženie aljuminija i ego splavov.  
In: Izvestija Akademii nauk SSSR. Otdelenie tehničeskich nauk. Moskva, 1956, Nr 2, S. 35 - 42.  
<Oberflächenspannung von Aluminium und seiner Legierungen>
17. В. К. Семенченко. Поверхностное явление в металлах и сплавах. ГИТТИ, 1957.  
Semenčenko, V.K.;  
Poverchnostnye javlenija v metallach i splavach.  
Moskva: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tehniko-teoretičeskoj literatury, 1957.  
englische Übersetzung: Semenchenko, V.K.;  
Surface Phenomena in Metals and Alloys.  
Oxford/London/New York/Paris: 1961.
18. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. I, Изд-во АН СССР, 1936.  
Kurnakov, N.S.;  
Sobranie izbrannyh rabot. Tom 1.  
[Moskva]: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1936.  
<Sammlung ausgewählter Arbeiten. Band 1>
19. Н. А. Трифонов. Общность типов изотерм вязкости органических, солевых, силикатных и металлических двойных жидких систем. Труды совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, т. II. Изд-во АН СССР, 1944.  
Trifonov, N.A.: Obščnost' tipov izoterm vjazkosti organičeskich, soljanyh, silikatnyh i metalličeskich dvojnyh sistem.  
In: Trudy. Soveščanie po vjazkosti židkostej i kolloidnyh rastvorov. Tom II.  
[Moskva]: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1944.  
<Allgemeinheit der Zähigkeitsisothermen organischer, Salz-, Silikat- und metallischer Zweikomponentensysteme>
20. Sauerwald, F., Globig, W.: Über die Geschwindigkeit der Entfestigung verformter Metalle durch Erholung und Rekristallisation.

In: Zeitschrift für Metallkunde. Stuttgart, 25 (1933), Nr 2,  
S. 33 - 38.

---

Stuttgart, den 3.1.1977

Übersetzt von

*Ottmar Pertschi*

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer