

**DIE DILATOMETRISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER  
GEGOSSENEN KUPFERREICHEN BRONZEN.<sup>(1)</sup>  
(UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE FESTELÖSLICHKEIT  
DER LEGIERUNGEN. II.)**

Von Denzo UNO, Saburo KATORI und Masamichi FUJII.

Eingegangen am 10. Mai, 1935. Ausgegeben am 28. August, 1935.

Allgemein ist das Feingefüge kupferreicher Mischkristall-Legierungen im gegossenen Zustand stark ausgeseigert. Insbesondere ist diese Neigung desto grösser, je länger das Erstarrungsintervall ist. In diesem Falle werden die Eigenschaften durch die ganzen Teile der Probe ungleichmässig, und wenn die unter Seigern verursachte zweite Phase spröde wäre, würden die mechanischen Eigenschaften der ganzen Probe verschlechtert. Soweit es möglich ist, muss man dementsprechend das Gefüge der Probe durch die richtigen Wärmebehandlungen homogenisieren.

Beim Homogenisieren wird die Probe oftmal überhitzt, oder sie wird der ungenügenden Erhitzung wegen länger Zeit wärmebehandelt. Es tritt also die Verflüchtigung des Bestandteiles, oder die Oxydation der Probe ein. Es wäre auch ökonomisch nicht wünschenswert.

Wir berichteten schon über die abnormen Dilatationserscheinungen,<sup>(2)</sup> welche die Gefügeänderungen beim Erhitzen der gegossenen Mischkristall-Legierungen begleitet.

Nun wurden in diesem Versuche die abnormen Dilatationsänderungen unter den verschiedenen Wärmebehandlungen gemessen. Es wurden dann die Beziehungen zwischen dieser Dilatations- und der Gefügeänderung bei den gegossenen kupferreichen Bronzen genau erläutert. Über die abnormen Ausdehnungserscheinungen der sandgegossenen Bronzen sind einige Versuche durch Imai u. Hagitani<sup>(3)</sup> schon berichtet worden.

Zum Dilatationsversuche benutzten wir die verbesserte Differential-Dilatometer<sup>(2)</sup> und die Messung wurde um sich vor Oxydation der Probe zu schützen, immer im Vakuum vorgenommen.

---

(1) Vorgetragen auf der Jahresversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft, Tokio, April 1933.

(2) D. Uno, S. Yoshida u. S. Katori, vorgetragen auf der Versammlung des Chemischen Instituts kaisl. Universität Osaka, Juni 1931. Vortragsammlung desselben Instituts, **3** (1932), 152.

(3) Imai u. Hagitani, *Mem. Ryojun Coll. Engineering*, **4** (1931), 99.

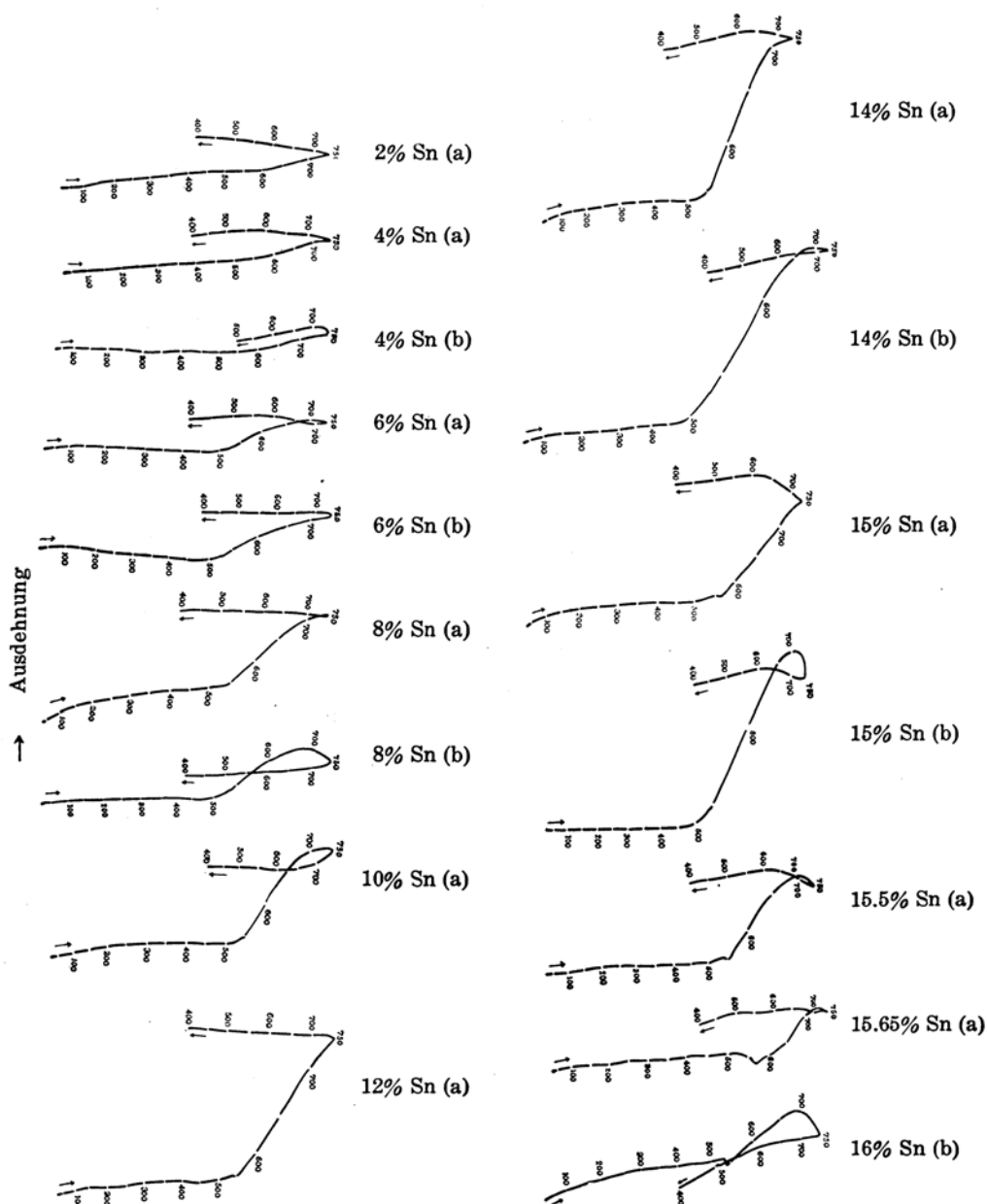


Abb. 1. Differentiale Dilatationskurve der gegossenen Bronzen.  
(Gussform a u. b)

Abb. 1 zeigt die Wiedergabe der dilatometrischen Kurve von gegossenen Proben, die 2 bis 10% Zinn enthalten. Beziehungswise entsprechen die Kurven a und b in Abb. 1 derjenige der im Kokillform a und b gegossenen Proben. Bei etwa 500°C. findet die abnorme Ausdehnung in den Proben statt, die über 4% Zinn enthalten. Je mehr Zinngehalt, desto grösser wird die Ausdehnung. Über 15% Zinn wird sie aber viel kleiner. Dies stimmt hauptsächlich mit den Ergebnissen von Imai u. Hagitani überein.

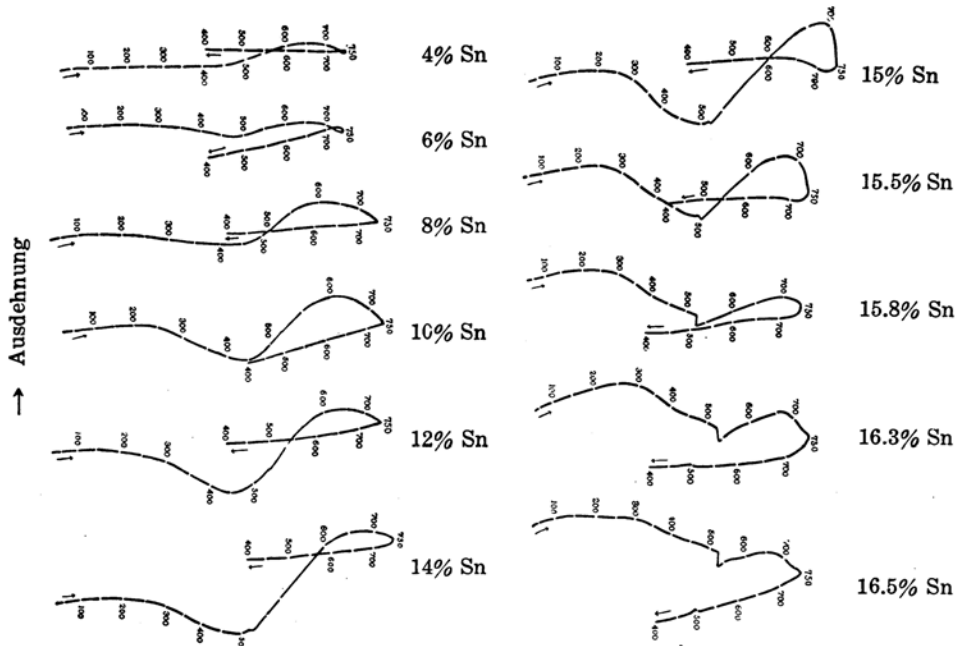
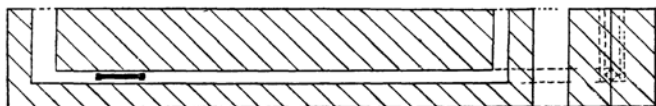


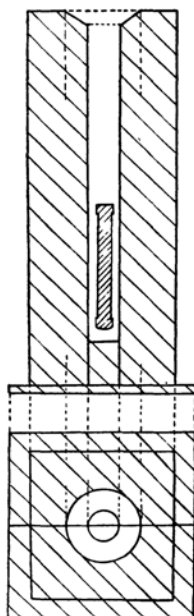
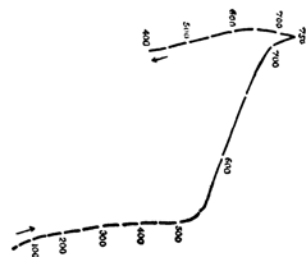
Abb. 2. Differentiale Dilatationskurve der gegossenen Bronzen.  
(Gussform h)

Abb. 2 ist die Wiedergabe der Kurve von den im Kokillform h gegossenen Proben, welche 4 bis 16% Zinn enthalten. Die Kurvengestalt ist etwas anders wie bei Abb. 1. Es zieht sich zum Beispiel von etwa 250°C. allmählich zusammen, und bei etwa 450°C. dehnt es sich aus. Nur findet sich diese Zusammenziehung über 10% Zinngehalt statt, und bei etwa 525°C. erscheint die Dilatationsänderung, welche dem eutektoidischen Horizontale entspricht, stark von ca. 16% Zinngehalt ab.

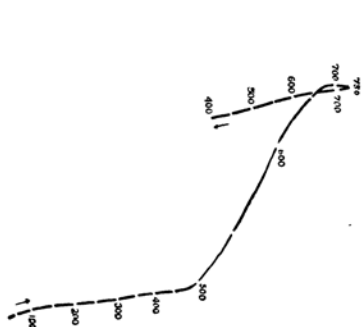
Es wurde nun bei den in die verschiedenen Gussform gegossenen Proben dilatometriert, welche 14% Zinn enthalten und die stärksten Aus-



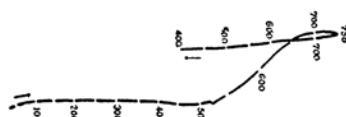
(a) Fe-Kokill bei 250°C.



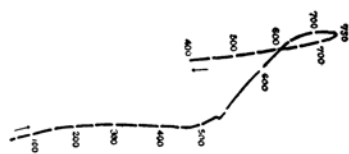
(b) Fe-Kokill bei -7°C.



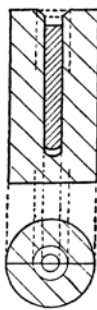
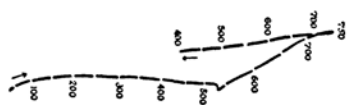
(c) Fe-Kokill bei 20°C.



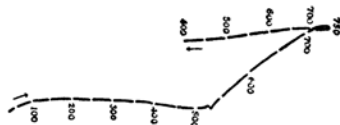
(d) Fe-Kokill bei 20°C.

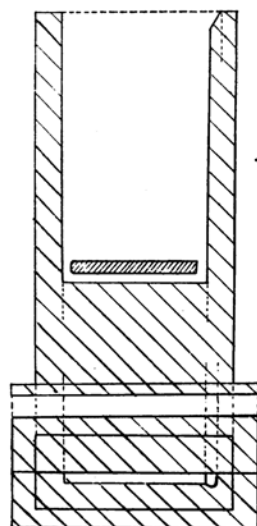


(e) Fe-Kokill bei 20°C.

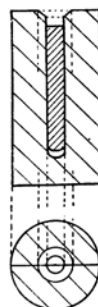
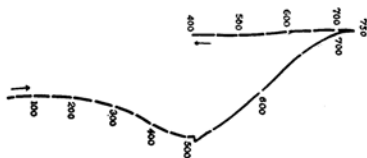


(f) Fe-Kokill bei 20°C.

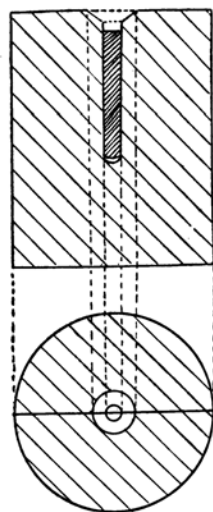
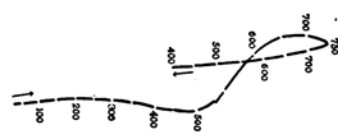




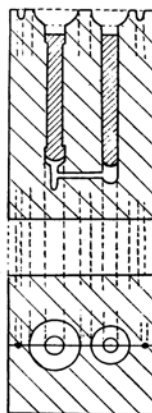
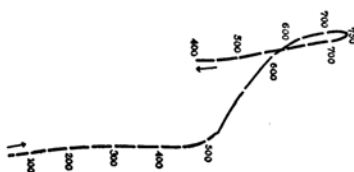
(g) Fe-Kokill bei 20°C.



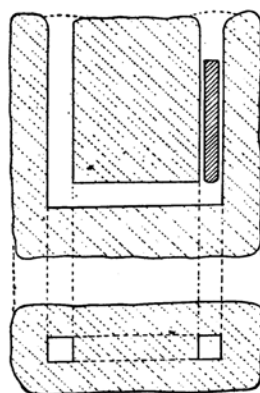
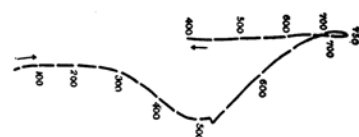
(j) Cu-Kokill bei 20°C.



(k) Cu-Kokill bei 20°C.



(h) Fe-Kokill bei -7°C.



(i) Sandform bei 20°C.

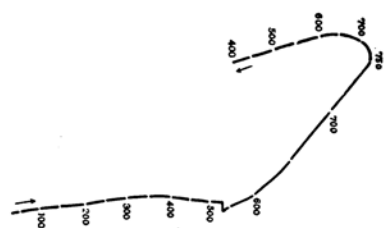


Abb. 3. Verschiedene Gussform und entsprechenden Dilatationskurve bei 14%-zinnhaltigen Bronzen.

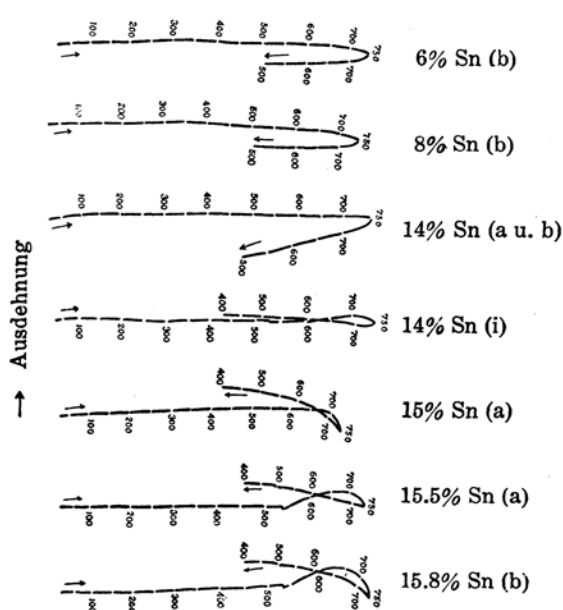


Abb. 4. Differentiale Dilatationskurve der ausgeglühten Bronzen.

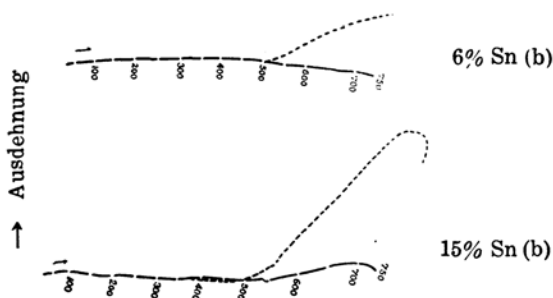


Abb. 5. Differentiale Dilatationskurve der abgeschreckten Bronzen.

dehnung besitzen. In Abb. 3 wurde der Vergleich zwischen den verschiedenen Gussformen und den entsprechenden Dilatationskurven versucht. Wie man sieht in Abb., findet die Ausdehnung bei tieferen Temperaturen statt, wenn die Kühlwirkung der Gussform zunimmt. Beispielsweise tritt in der Kurve der Proben k, j und b die Ausdehnung ein, schon bei etwa 500°C., welche unter grösseren Kühlwirkung gegossen wurden; aber bei etwa 650°C. hört sie auf. Die Ausdehnung setzt im Gegenteil bei höheren Temperaturen d. h. über 550°C. ein, bei der sandgegossenen Probe i, welche weniger Kühleffekt besitzt, und über 750°C. liegt ihr Endpunkt. Es liegt bei anderen Proben der Dilatationseffekte in der Mitte zwischen den obenbeschriebenen beiden Fällen.

Wie in Abb. 4 setzt bis 15% Zinngehalt die abnorme Ausdehnung nicht

ein, bei Wiedererhitzung der einmal dilatometrierten Proben. Man kann nun vermuten, dass diese merkwürdige Ausdehnung beim Dilatometrieren der gegossenen Proben auf der Normalisierung der Gussgefüge, nämlich der Diffundierung der Gefügebestandteile beruht. Es wurden wie in Abb. 5 die abgeschreckten Proben dilatometriert, um diese Vermutung weiter zu bestätigen. Wie in Abb. ersichtlich ist, kann man keine besondere Ausdehnung in den Kurven bemerken. Vergleichsweise

wurde die Kurve der Gussproben mit der punktierten Linie gezeigt. Also ist die abnorme Ausdehnung beim Kokillguss nicht hervorgerufen durch den Abschreckeffekt.

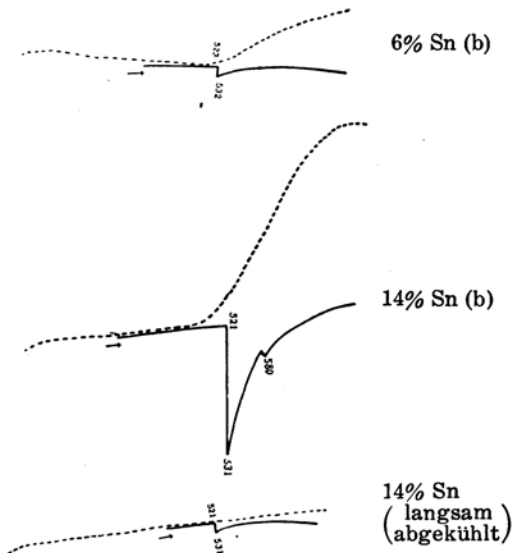


Abb. 6. Differentiale thermische Effekte der Bronzen.

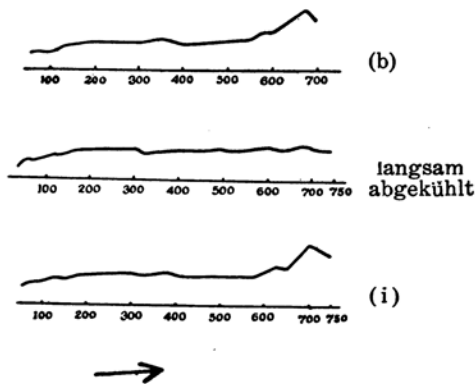


Abb. 7. Direkte Dilatationskurve der Bronzen (14% Sn).

Es wurden die thermischen Effekte während des Normalisierens des Gussgefüges auch untersucht. Abb. 6 zeigt die Wiedergabe der differentialthermischen Kurven, bei welchen reines Kupfer als Vergleichsprobe benutzt wurde; die punktierte Linie zeigt die Dilatationskurve.

Im Falle der Gussproben, welches 14% Zinn enthält, ist die spontane Wärmeabsorption bei etwa 520°C. aufgetreten; bei der ausgeglühten Probe ist sie aber sehr klein geworden. Es wurde deshalb sehr klar, dass die abnorme Ausdehnung der spontanen Wärmeänderung nicht unmittelbar zugrunde liegt.

Gemessen wurde auch die direkte Dilatationskurve bei 14% Zinn wie in Abb. 7; von 550°C. setzt die Ausdehnung bei gegossenen Proben plötzlich aus. Bei ausgeglühten Proben ist die Kurve ungefähr gleichlaufend mit der Temperaturachse.

Die elektrischen Widerstandsänderungen wurden bei den gegossenen sowie den normalisierten Proben auch untersucht. Wie in Abb. 8

ersichtlich ist, im Fall der Gussproben wird die Widerstandsteigerung allmählich schwächer bei etwa 490°C., und bei 520°C. dann bei etwa

650°C. fällt sie plötzlich ab. Bei normalisierter Proben tritt aber keine Änderung auf der kurve ein.

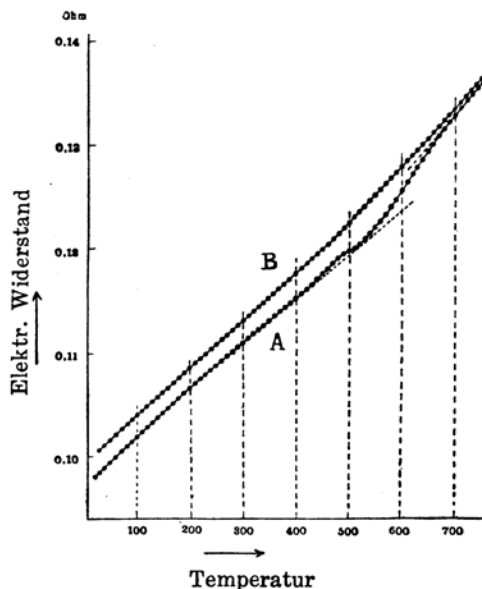


Abb. 8. Elektrischer Widerstand der gegossenen (A) und normalisierten (B) Bronzen (14% Sn).

Es wurden nun über die Beziehungen zwischen der spontanen Ausdehnung und der Diffusion der Gefügebestandteile weiter Versuche angestellt. Während der Dilatometrierung wurde die Gussprobe mit 10% Zinn im einzelnen für eine Stunde je bei 400°, 450° und 500°C. ausgeglüht. Unter Glühen bei 500°C. dehnt sich die Probe stark aus, wie in Abb. 9; bei 400°C. zieht sie sich vielmehr zusammen, aber bei 450°C. dehnt sie sich gleicherweise im Grad wie oben aus.

Man kann aus diesen Ergebnissen den Beginn der Ausdehnung bei etwa 425°C. bestimmen; beim Ausglühen bei 550°C. ist die Dilatationsänderung nach einer Stunde schon vollendet. Bei sandgegossenen ist aber 3 stündiges

Ausglühen selbst bei 660°C. nötig, um die Ausdehnung vollenden zu lassen; bei 700°C. aber ist nur halbstündiges Ausglühen schon genug.

Abb. 10 zeigt die Wiedergabe der Dilatationskurve von 14%-zinnhaltiger Proben; bei 600°C. ist nach 2 Stunden die Ausdehnung fertig geworden, und bei 550°C. ist die Doppeldauer nötig. Bei Sandgussproben benötigt man 2½ Stunden selbst bei 700°C.

Abb. 11 zeigt das Mikrogefüge der in Gussform i gegossenen Proben mit 10% Zinn, welches durch die Ätzung in der alkoholischen Lösung von Ammoniumpersulfat hervorgerufen wurde; im Gefüge kann man die starke Seigerung deutlich erkennen. Ätzt man dieselbe Proben durch die Ferrichlorid-Lösung, erscheint die zweite Phase sehr klar wie in Abb. 12. Abb. 13. ist das Gefüge, welches bis 600°C. unter derselben Erhitzungsgeschwindigkeit geglüht wurde; die Seigerung ist etwas weniger geworden. Glüht man die Probe bis 750°C., verschwindet das Seigern beinahe (Abb. 14).

Die Mikrogefüge der Proben mit 14%igem Zinn wurden bei Abb. 15 bis 21 gezeigt; Abb. 15 ist das Gefüge der in Gussform i gegossenen



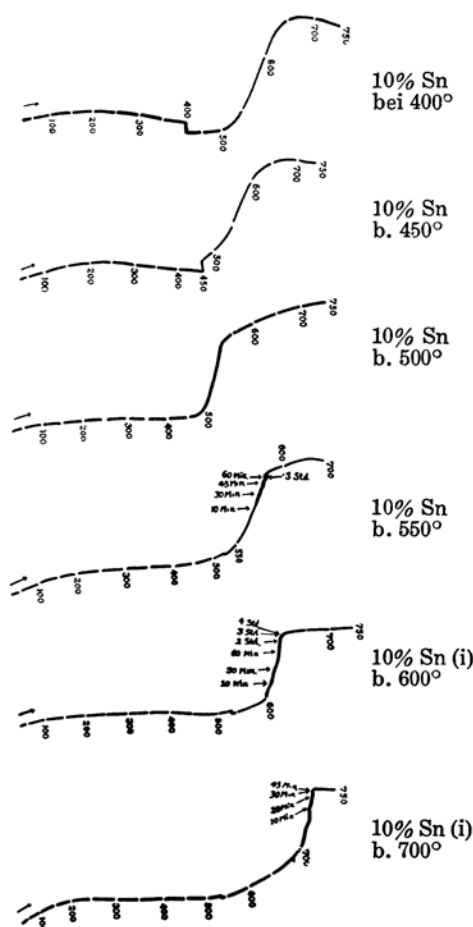


Abb. 9. Dilatationseffekte der 10% Sn  
bei konstanten Temperaturen.

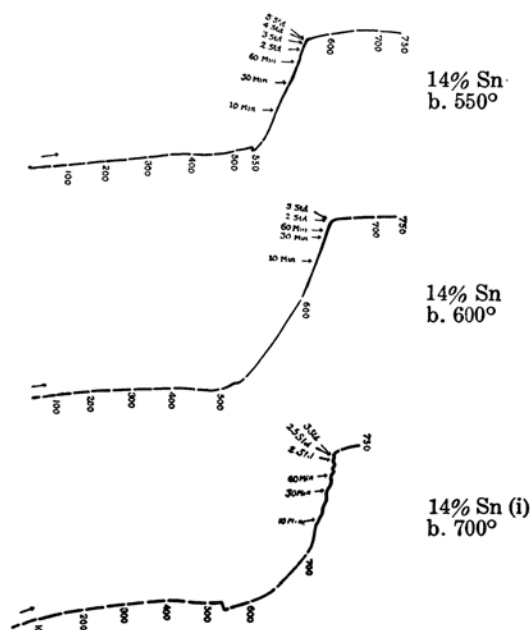


Abb. 10. Dilatationseffekte der 14% Sn  
bei konstanten Temperaturen.

Proben, und es wurde durch Ammoniumpersulfat-Lösung geätzt. Beim Ätzen der Ferrichlorid-Lösung wird die zweite Phase im Gefüge deutlich erkennbar wie Abb. 16. Bei der Erhitzung unterhalb 500°C. ist das Lösungsgehen von  $\beta$ -Phase schwer zu bemerken (Abb. 17). Erhitzt man auf ca. 700°C., löst sich derjenige beträchtlich in Grundphase auf (Abb. 18); selbst nach einstündigem Glühen, ist das Lösungsgehen noch immer nicht vollendet (Abb. 19). Abb. 20 zeigt das Gefüge der Proben, welches 3 Stunden bei derselben Temperatur geglüht wurde; es ist ganz homogen geworden.

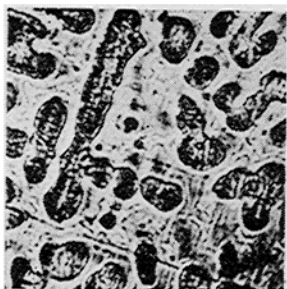


Abb. 11. 10% Sn



Abb. 12. 10% Sn

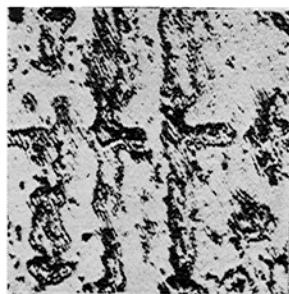
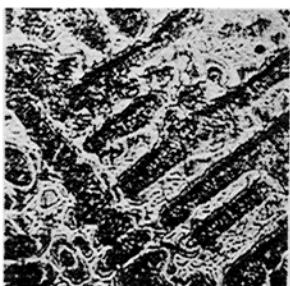
Abb. 13. 10% Sn  
(bei 600°)Abb. 14. 10% Sn  
(bei 750°)

Abb. 15. 14% Sn

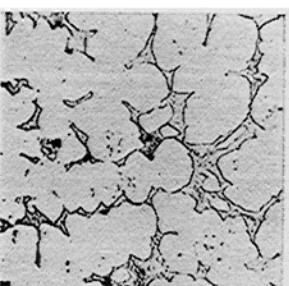
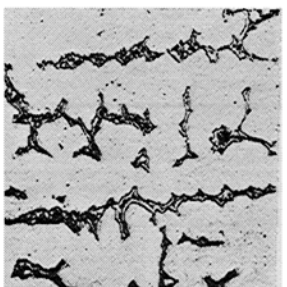
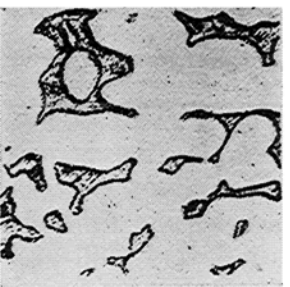


Abb. 16. 14% Sn

Abb. 17. 14% Sn  
(bei 500°)Abb. 18. 14% Sn  
(bei 700°)Abb. 19. 14% Sn  
(1 Std. bei 700°)

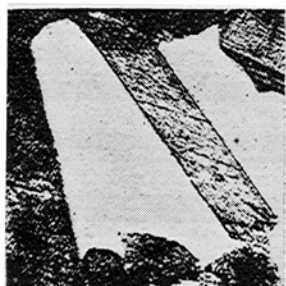


Abb. 20. 14% Sn  
(3 Std. bei 700°)



Abb. 21. 14% Sn

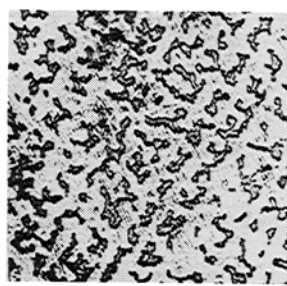


Abb. 22. 14% Sn  
(bei 500°)

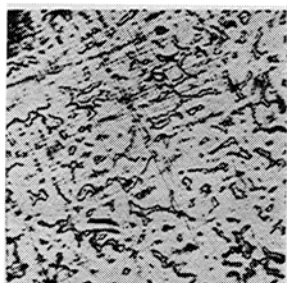


Abb. 23. 14% Sn  
(bei 600°)

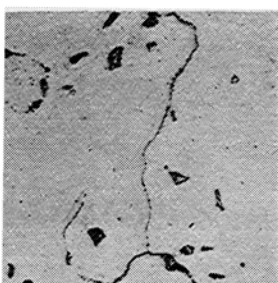


Abb. 24. 14% Sn  
(1 Std. bei 600°)

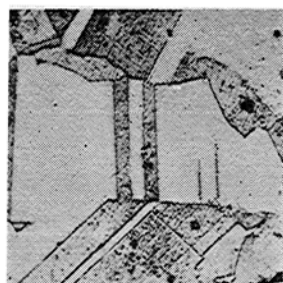


Abb. 25. 14% Sn  
(2 Std. bei 600°)

Abb. 11-25. Vergrößerung: 200; Ätzmittel: Am. Persulfat oder Ferrichlorid.

Abb. 21 entspricht dem Gefüge der Proben, welche ins Gussform a gegossen wurde. Erhitzt man bis 500°C., werden die Körner von  $\beta$ -Phase ziemlich grösser (Abb. 22); beim Erhitzen bis 600°C. ist diese Phase durch Lösung beträchtlich weniger geworden (Abb. 23), und nach einstündigen Glühen ist das Gefüge fast homogen geworden (Abb. 24). Die weitere Erhitzung noch ein-stundenlang lässt das Gefüge vollkommen homogen werden (Abb. 25).

Man kann nun aus diesen Ergebnissen die engen Beziehungen zwischen der Dilatations- und der Gefügeänderung gut erkennen.

Man wird weiter hin den Diffusionsgrad der Gefügebestandteilen unmittelbare aus dem Ausdehnungsgrad vermuten können.