



W-219
866

P R A C E ZAKŁADU METALURGICZNEGO POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Prowadzone pod kierunkiem
Prof. Dr. W. Broniewskiego

TOM III



~~037
2698~~

Prace referowane na po-
siedzeniu Akademji Nauk
Technicznych dnia 13 marca
1933 r.

D.K. - P.W. : 669.0 : 669.3 + 669.15 + 669.71 + 669.21 : 669.22

WYDANE NAKŁADEM AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH
WARSZAWA 1933
PAŁAC STASZICA.
NOWY ŚWIAT 72

J.k
371/106
P



KII 40

O budowie stopów miedzi z cynkiem

W. BRONIEWSKI i J. STRASBURGER ¹⁾

Zarys historyczny. Pomimo dużego znaczenia przemysłowego mosiądzów nie można ich budowy poczytywać za ustaloną. Tak więc w temperaturze zwykłej istnienie żadnego związku nie jest ostatecznie przyjęte. Uważaliśmy przeto za pożyteczne podjąć badania nad tem zagadnieniem, stosując równorzędnie kilka metod w zwykłej temperaturze, jak to już zostało uczynione ze stopami antymon-cyna ²⁾, antymon-ołów ³⁾ i miedź-cyna ⁴⁾.

Literatura dotycząca własności fizycznych stopów miedź-cynk jest bardzo obfita. W roku 1915-ym jeden z nas ⁵⁾ uczynił dokładny przegląd prac poświęconych przewodnictwu elektrycznemu, zmianie oporu elektrycznego z temperaturą, zdolności termoelektrycznej i jej zmianie z temperaturą, napięciu elektrolitycznemu, przewodnictwu cieplnemu, objętości właściwej, współczynnikowi rozszerzalności, twardości i analizie termicznej.

Prace, które ukazały się od tego czasu do roku 1927-go zostały starannie uwidocznione w rozprawie Bauera i Hansena ⁶⁾ o stopach miedzi z cynkiem.

¹⁾ Revue de Métallurgie, 28—19 i 79—1931.

²⁾ W. Broniewski i L. Śliwowski, Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej 1-3-1929; C. R. 186-1615-1928; Revue de Métallurgie 25-312-1928.

³⁾ W. Broniewski i L. Śliwowski, Prace Zakładu Metalurgicznego P.W. 1-27 1929; Revue de Métallurgie, 25-397-1928.

⁴⁾ W. Broniewski i B. Hackiewicz, Prace Zakładu Metalurgicznego P. W. 1-45-1929; C. R. 187-651-1928; Revue de Métallurgie 25-671-1928; 26-20-1929.

⁵⁾ W. Broniewski, Revue de Métallurgie, 12-961-1915.

⁶⁾ Bauer u. Hansen, Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser-Wilhelm Institut für Metallforschungen zu Berlin-Dahlem. Sonderheft N. 4 (1927).

Wydaje się więc zbyt szczerze streszczanie jeszcze raz wszystkich tych prac, wobec czego ograniczymy się jedynie do przypomnienia tutaj faktów najważniejszych, odsyłając czytelnika ciekawego szczegółów historycznych do rozpraw wyżej wymienionych.

Wnioskiem rozprawy z r. 1915-go było stwierdzenie prawdopodobieństwa istnienia trzech związków: CuZn , CuZn_2 i CuZn_6 .

Fazy jednorodne, uwidocznione w stopach miedzi z cynkiem przyjęły w ten sposób następujące znaczenie:

α roztwór stały związku CuZn w miedzi.

β roztwory stałe otaczające związek CuZn .

γ roztwory stałe otaczające związek CuZn_2 .

δ roztwór stały CuZn_2 w odmianie trwałej przy wysokiej temperaturze związku CuZn_6 .

ϵ roztwory stałe otaczające odmianę trwałą w niskich temperaturach związku CuZn_6 .

ζ roztwór stały związku CuZn_6 w cynku.

Te wyniki zostały ustalone za pomocą metod pośrednich stosowanych w temperaturze zwykłej, przeciwnie analiza termiczna, której wykazania na pozór proste, trudne były do interpretacji, dawała wyniki odmienne.

I tak Tafel⁷⁾ wskazuje, opierając się na analizie termicznej, jeden tylko związek: Cu_2Zn_3 . Te same dane doświadczalne inaczej interpretowane⁸⁾, wskazują na istnienie trzech związków CuZn , CuZn_2 i CuZn_6 .

Nowsze ogólne badania nad topliwością stopów miedzi — cynk, wykonano kolejno przez Parravano⁹⁾, Imai¹⁰⁾, Jitsuka¹¹⁾, Crepaza¹²⁾, Bauera i Hansena¹³⁾, Ruera i Kremersa¹⁴⁾ zgadzają się w ogólnym zarysie z wynikami Tafela i nie wnoszą nic decydującego przy wyznaczaniu związków chemicznych.

Te rezultaty wskazują na trudność, jaka się wyłania, jeżeli się chce interpretować wyniki samej tylko analizy termicznej, bez uciekania się do innych metod. Nawet istnienie Cu_2Zn_3 jedyne go związku.

⁷⁾ Tafel, *Métallurgie*, 5-349, 413, 475-1908.

⁸⁾ W. Broniewski, loco cit. str. 972.

⁹⁾ Parravano, *Gazz. Chim. Ital.* 94-478-1914.

¹⁰⁾ Imai, *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 11-313-1922.

¹¹⁾ Jitsuka, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.* 8-179-1925.

¹²⁾ Crepaz, *Ann. R. Scuola Ing. Padova*, 2-49-1926.

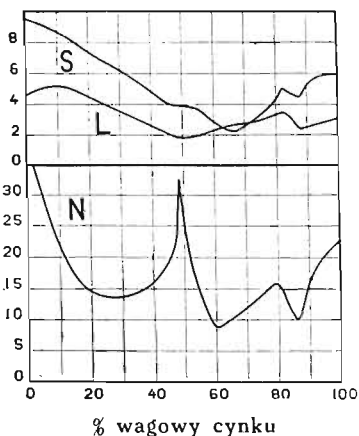
¹³⁾ Bauer u. Hansen, loco cit., str. 137.

¹⁴⁾ Ruer u. Kremers, *Zs. anorg. Chem.* 184-193.

który zdawało się wykazywać badanie topliwości, znajduje zaprzeczenie przez rentgenogramy, które ustalili Westgren i Phragmén¹⁵⁾.

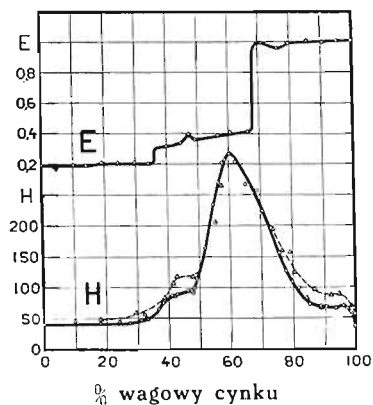
Metody pośrednie, które mogłyby być pomocnymi przy interpretacji rezultatów analizy termicznej, słabo postąpiły od r. 1915-go. Z ważniejszych prób należy wymienić pracę Imai¹⁶⁾, dotyczącą przewodnictwa elektrycznego (rys. 1) przy temperaturze topliwości w stanie płynnym i stałym oraz w temperaturze zwykłej.

Wyniki Imai w temperaturze zwykłej zgadzają się dobrze z rezultatami badań Puschina i Rjaschskyego¹⁷⁾. Pozatem zdają się one wskazywać na brak związku CuZn w temperaturze topliwości w stanie płynnym i na obecność w tym stanie związku CuZn₆.



Rys. 1.

Przewodnictwo elektryczne stopów miedź-cynk według Imai. *L*—w temperaturze topliwości w stanie płynnym *S*— w temperaturze topliwości w stanie stałym; *N* — w temperaturze zwykłej.



Rys. 2.

E—napięcie elektrolityczne po upływie 120 godzin i *H* — twardość Brinella dla stopów miedź-cynk według Bauera i Vollenbrucka. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, przerywana stopom hartowanym.

Haughton i Griffiths¹⁸⁾ mierzą opór elektryczny stopów zawierających od 38 do 50% cynku, aby ustalić granice roztworu stałego β w zwykłej temperaturze. Granica ta okazuje się przy 46,5% cynku; maksimum krzywej odpowiada dokładnie 50% cynku.

¹⁵⁾ Westgren a. Phragmén. Phil. Mag. 50-311-1925.

¹⁶⁾ Imai, loco cit.

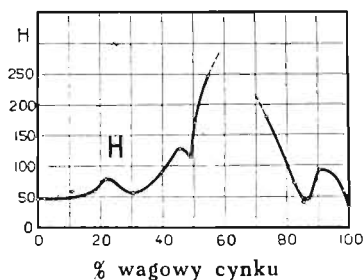
¹⁷⁾ Puschin u. Rjaschsky. Zs. anorg. Chem. 82-50-1913.

¹⁸⁾ Haughton a. Griffiths. J. Inst. Metals. 34-245-1925.

Badanie napięcia elektrolitycznego w temperaturze zwykłej i przy 380° zostało dokonane przez Sauerwalda¹⁹⁾. Krzywa ustalona w zwykłej temperaturze przy użyciu normalnego roztworu siarczanu cynku różni się mało od takiejże krzywej Puschina²⁰⁾. Krzywa otrzymana przy 380° w chlorku cynku wykazuje spadki przy 50 i 60% cynku.

Wreszcie Bauer i Vollenbruck²¹⁾ podejmują badanie napięcia elektrolitycznego w roztworze o 1% chlorku sodowego w odniesieniu do normalnej elektrody rtęciowej. Wyniki są wskazane na rysunku 2.

Twardość metodą Brinella była mierzona już w r. 1909 przez Turnera i Murraya²²⁾ (Rys. 3). Stopy w pobliżu 60% cynku, zbyt kruche, nie wytrzymały prób pod ciśnieniem 500 kg. To badanie zostało podjęte przez Bauera i Vollenbrucka pod ciśnieniem zredukowanym do 250 kg na kulkę o średnicy 5 mm. Serja stopów została poddana wyżarzeniu od 2 do 27 godzin w temperaturach położonych między 700° a 400° . Inna serja podlegała hartowaniu w wodzie w obrębie temperatur między 700° a 380° (rys. 2).



Rys. 3.

Twardość stopów miedź-cynk według Turnera i Murraya.

Badanie podatności magnetycznej stopów miedź-cynk, dokonane kolejno przez Webera i Greulich²³⁾ oraz przez Endo²⁴⁾ wykazują maksimum wyraźnie zaznaczone przy składzie odpowiadającym związkowi CuZn_2 .

Wyniki metod pośrednich, które powinnyby dać wskazówki przy interpretacji wyników analizy termicznej, często zgadzają się między sobą tylko w przybliżeniu. Pochodzi to stąd, iż różni badacze, stosując poszczególne metody, mieli serje próbek, które ulegały odmiennej obróbce termicznej.

¹⁹⁾ Sauerwald, Zs. anorg. Chem. 111-243-1920.

²⁰⁾ Puschin, Zs. anorg. Chem. 56-1-1908.

²¹⁾ Bauer u. Vollenbruck, Zs. Metallkunde, 19-86-1927.

²²⁾ Turner a. Murray, J. Inst. Met. 2-98-1909.

²³⁾ Weber u. Greulich, Ann. d. Phys., 62-666-1920.

²⁴⁾ Endo, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Uniw., 14-479-1925.

Aby dojść do wyniku możliwie zgodnego między różnymi metodami, ustaliliśmy osiem współczynników fizycznych na tych samych próbkach a to po odlaniu i po długotrwałem wyżarzaniu.

W ten sposób zostało określone przewodnictwo elektryczne, współczynnik zmiany oporu z temperaturą, zdolność termoelektryczna i jej zmiana z temperaturą, napięcie elektrolityczne, współ-

Tablica I.

C — przewodnictwo elektryczne w 0° jako odwrotność oporu właściwego wyrażonego w ohmach; α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego wraz z temperaturą pomiędzy 0° a 100° .

% atom. Zn	$C \cdot 10^{-4}$		$\alpha \cdot 10^{-4}$		% atom. Zn	$C \cdot 10^{-4}$		$\alpha \cdot 10^{-4}$	
	odlane	wyżarzone	odlane	wyżarzone		odlane	wyżarzone	odlane	wyżarzone
0 (Cu)	60,24	60,35	39,60	38,95	62,6	8,83	8,98	22,80	25,16
2,6	32,94	33,92	22,53	22,60	65,0	9,45	9,23	26,85	26,84
7,0	26,93	26,85	17,92	18,10	66,6	9,42	9,31	34,38	30,50
12,4	22,39	22,73	17,14	17,59	68,7	7,17	9,12	26,41	30,37
15,6	19,65	18,04	16,14	16,61	71,3	7,20	10,62	21,66	25,53
21,6	16,77	17,20	15,26	15,56	73,3	10,42	10,82	22,50	25,07
23,4	15,62	16,20	13,22	15,61	76,2	12,32	12,18	22,75	24,22
29,8	15,20	15,38	15,26	15,17	79,2	13,54	12,53	23,65	24,00
32,7	14,05	15,07	14,70	15,47	80,3	13,22	12,71	22,60	23,90
35,7	14,85	13,59	15,56	16,45	80,9	13,79	12,24	24,48	23,58
39,0	15,93	16,60	19,25	19,58	84,3	13,25	12,19	26,51	26,41
44,7	19,47	19,90	29,44	28,27	85,9	13,34	13,47	27,59	29,61
46,4	20,25	19,93	28,27	26,91	87,8	14,88	14,69	29,32	28,98
49,6	24,15	24,39	33,59	35,24	88,9	15,01	14,82	29,42	30,52
50,0	23,87	22,30	34,14	33,27	90,1	15,14	14,86	30,24	31,31
51,6	14,60	17,46	27,27	30,90	91,3	15,46	15,65	30,96	32,17
56,1	9,06	11,68	20,20	25,40	94,9	15,79	15,70	31,56	34,00
59,4	7,24	7,92	17,50	19,72	98,1	17,02	14,13	35,84	35,02
60,2	7,70	—	16,33	—	100,0 (Zn)	17,55	15,48	39,44	37,10
61,5	7,84	8,76	16,28	22,39					

czynnik rozszerzalności i jego zmiana z temperaturą oraz twardość. Wyniki badań zostały sprawdzone przez mikrografję.

Próbki. Stopy topiono w piecyku gazowym pod warstwą węgla drzewnego i odlewano w stalową kokilę.

Po odlaniu analizowano próbki metodą elektrolityczną na miedź. Odlewanie niektórych próbek bliskich związkowi wykonywano kilkakrotnie, aby otrzymać zamierzony związek.

Próbki po odlaniu poddawano pomiarom, podobnie jak w badaniach poprzednich²⁵⁾.

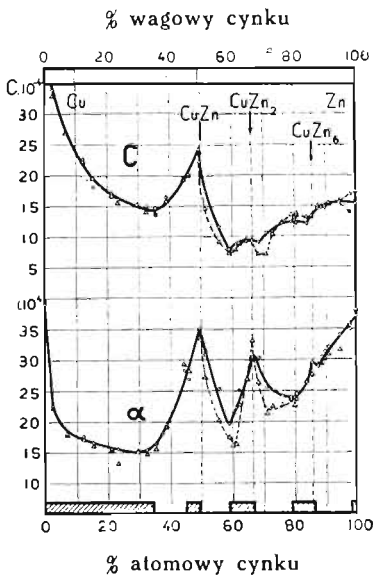
Drugą serję pomiarów zastosowano do stopów po wyżarzeniu ich przy 400°. Wyżarzanie to zostało wykonane w piecu elektrycznym zalepionym możliwie szczelnie gliną ogniotrwałą. Stopy aż do 49% cynku, których budowa jest dobrze znana, wyżarzano 1000 godzin; stopy bogatsze w cynk 3000 godzin (osiemnaście tygodni). Następnie sprawdzono na niektórych próbkach zawartość cynku, która ulegała zmniejszeniu tylko w cienkiej zewnętrznej warstewce, nie zmieniając w sposób widoczny składu pierwotnego.

Przewodnictwo elektryczne. Opór mierzono przy 0° i 100° metodą kompensacyjną²⁶⁾.

Te dwa pomiary pozwalają na obliczenie przewodnictwa właściwego przy 0° i współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą między 0° i 100°.

Wyniki w ten sposób otrzymane są zebrane w tablicy I i na rys. 4.

Porównując te wyniki z rezultatami Puschina i Rjaschskiego stwierdzamy fakt, podany przez tych badaczy, że maksimum przewodnictwa elektrycznego zachodzi w pobliżu 50% atomowych, ale wyprzedza nieco powyższy skład tak, że



Rys. 4.

C — przewodnictwo elektryczne,
α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego. Linia ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linia przerywana stopom po odlaniu. Roztwory stałe zaznaczone są przez pola zakreskowane.

²⁵⁾ Broniewski i Śliwowski, Broniewski i Hackiewicz, loco cit.

²⁶⁾ Broniewski: Zasady Metalografji, Lwów—Warszawa, 1921, str. 137.

ukazuje się w naszych badaniach przy 49,6% atomowych cynku. Natomiast nie znajdujemy minimum wyraźnie zaznaczonego przez Puschina i Rjaschskiego oraz przez Imai w pobliżu 86% atomowych cynku, tak, jak nie znalazł go Norsa²⁷⁾. Również niema na naszym wykresie współczynnika zmiany oporu żadnego maksimum przy 90% atomowo. Wyniki Norsa zbliżają się do tych, które otrzymaliśmy dla próbek nie wyżarzonych.

Nasza krzywa przewodnictwa elektrycznego (C, rys. 4) wykazuje jedno tylko wyraźne maksimum wyprzedzające nieco związek CuZn. Pewna osobliwość przewodnictwa okazuje się w zakresie roztworu stałego w pobliżu cynku. Współczynnik zmiany oporu wraz z temperaturą (α , rys. 4) wykazuje maksimum jak na krzywej przewodnictwa w bliskości CuZn, drugie dla związku CuZn₂ oraz trzecie, mniej wyraźne, dla związku CuZn₆.

Zdolność termoelektryczna. Siła termoelektryczna stopów była mierzona w odniesieniu do miedzi między 0° a 100° i między 0° a -78° (CO₂ w acetonie) i następnie odniesione do ołowiu.

Pomiary wykonano metodą kompensacyjną²⁸⁾, poczem obliczono zdolność termoelektryczną przy 0° i jej zmienność wraz z temperaturą: $A + 2Bt$. Wartości tych dwóch współczynników są przedstawione na tablicy II i na rysunku 5.

Porównując te dane z wynikami Norsa²⁹⁾ można zauważyć kilka różnic w szczegółach, co tłumaczy się tem, że Norsa miał mniej próbek niż w naszych badaniach. I tak na krzywej A u Norsa nie widać maksimum około 63% atomowo cynku, zaś na krzywej 2B maksyma odpowiadające CuZn i CuZn₆ są mniej zaznaczone. Naogół jednak krzywe i ich wskazania są w obydwóch badaniach te same.

Na naszym wykresie widać na krzywej zdolności termoelektrycznej (A, rys. 5) dla stopów wyżarzonych punkt załamania przy 49,6% atomowo cynku, gdy dla stopów po odłaniu odpowiada on dokładnie 50%. Związki CuZn₂ i CuZn₆ umieszczone są na przecięciach krzywych o kształcie litery S. Maksimum przy 62,6% atomowo cynku nie wykazuje wyraźnego związku z budową stopu.

²⁷⁾ Norsa. C.R. 155-348-1912.

²⁸⁾ Broniewski: Zasady metalografji. Lwów, Warszawa 1921, str. 140.

²⁹⁾ Norsa, loco cit.

T a b l i c a 11.

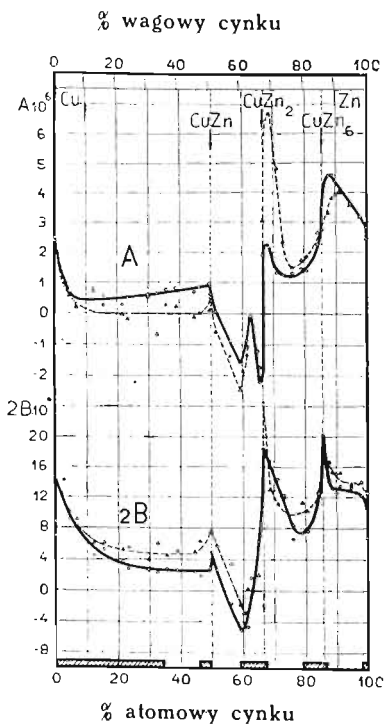
A — zdolność termoelektryczna względem ołowiu przy 0°, w voltach, *2B* — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy — 78° a 100°.

atom. Zn	<i>A</i> · 10 ⁶		<i>2 B</i> · 10 ⁹		atom. Zn	<i>A</i> · 10 ⁶		<i>2 B</i> · 10 ⁹	
	odlane	wyżarzone	odlane	wyżarzone		odlane	wyżarzone	odlane	wyżarzone
0 (Cu)	+2.405	+2.513	+ 8,80	+ 7,00	61,5	—1,314	—0,862	+ 0,32	— 4,71
2,6	—0,855	—0,435	+14,19	+12,52	62,6	—	—0,075	—	+ 1,67
4,6	+0,563	+0,717	+10,10	+ 9,16	65,0	—1,160	—1,213	+ 2,02	+ 6,37
7,0	+0,207	+0,280	+ 9,11	+ 8,48	65,7	—1,714	—2,197	+ 7,12	+ 8,01
12,4	+0,702	+0,806	+ 6,12	+ 4,57	66,6	+3,092	+1,914	+24,43	+18,40
15,6	+0,253	+0,563	+ 6,10	+ 5,23	68,7	+6,702	+2,203	+12,97	+16,79
21,6	—0,025	+0,286	+ 5,28	+ 3,76	71,3	+4,840	+1,341	+11,21	+14,40
23,4	—0,173	+0,505	+ 5,56	+ 2,79	73,3	+2,354	+1,278	+12,06	+12,37
29,8	+0,540	+0,618	+ 3,99	+ 2,64	76,2	+1,511	+1,326	+ 8,52	+ 6,64
32,7	—0,671	+0,651	+ 6,02	+ 2,29	79,2	+1,766	+1,489	+11,41	+ 7,51
35,7	+0,255	+0,764	+ 4,49	+ 2,82	80,9	+1,889	+1,419	+10,33	+ 7,85
39,0	+0,240	+0,833	+ 5,08	+ 2,63	84,3	+2,664	+2,295	+12,81	+12,58
44,7	—0,110	+0,695	+ 4,97	+ 2,39	85,9	+2,787	+3,540	+17,93	+20,21
46,4	+0,028	+0,869	+ 6,30	+ 1,91	87,8	+3,328	+4,606	+16,71	+14,06
49,6	+0,120	+0,983	+ 7,61	+ 2,85	88,9	+3,824	+4,610	+15,38	+13,20
50,0	+0,518	+0,639	+ 7,63	+ 4,96	90,1	+3,933	+4,397	+15,18	+12,65
51,6	—0,590	+0,007	+ 5,82	+ 2,67	91,3	+4,040	+4,090	+15,63	+13,59
56,1	—1,349	—0,858	+ 3,42	— 1,66	94,9	+3,592	+3,655	+13,80	+13,32
59,4	—2,447	—1,490	— 1,78	— 5,12	98,1	+3,200	+3,238	+14,09	+12,37
60,2	—1,825	—	— 2,78	—	100 (Zn)	+2,498	+2,856	+12,63	+ 5,95

Na krzywej zmian zdolności termoelektrycznej z temperaturą (*2B*, rys. 5) widać trzy wyraźne maksyma, które odpowiadają związkom CuZn, CuZn₂, i CuZn₆. W stopach niewyżarzonych maksimum odpowiadające CuZn₂ zaznacza się wyraźniej a odpowiadające CuZn₆ mniej ostro.

Napięcie elektrolityczne. Ogniwo składało się z próbki jako

bieguna ujemnego i grafitu zdepolaryzowanego dwutlenkiem manganu jako bieguna dodatniego. Jako elektrolitu użyto roztworu normalnego azotanu amonowego, do którego dodano 1% azotanu cynkowego i 1% azotanu miedziowego.



Rys. 5.

Zdolność termoelektryczna *A* i jej zmienność z temperaturą *2B*. Linia ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, przerywana stopom po odłaniu. Roztwory stałe są zakreskowane.

Pomiary napięcia dokonywano zapomocą elektrometru kwadrantowego. Ogniwo wzorcowe Westona służyło za jednostkę porównawczą.

Wyniki otrzymane są zebrane na tablicy III i na rysunku 6.

Porównanie rozmaitych badań napięcia elektrolitycznego jest dość trudne, a to ze względu na różnorodność warunków, w jakich dokonywano pomiarów, stosując odmienne elektrody, elektrolity i sposoby mierzenia siły elektromotorycznej. Pomimo jednak tych różnic wygląd ogólny krzywych napięcia elektrolitycznego dla stopów miedź-cynk pozostaje ten sam.

Laurie³⁰⁾, Puschin, Sauerwald, Bauer i Vollenbruck (*E*, rys. 2) znajdują gwałtowne zmiany na granicy roztworu stałego α i w sąsiedztwie związku CuZn_2 . Trzej pierwsi badacze znajdują także pewną zmianę w sąsiedztwie CuZn , która ukazuje się również i w ostatnim badaniu lecz mniej wyraźnie.

Na naszych krzywych ukazują się również te trzy charakterystyczne załamania, lecz podczas gdy granica roztworu stałego α przejawia się dla próbek po odłaniu przez podniesienie się siły elektromotorycznej (*E*_I, rys. 6), przy wyżarzonych mamy obniżenie się krzywej (*E*_{II}, rys. 6).

³⁰⁾ Laurie, J. Chem. Soc. 53-104-1888.

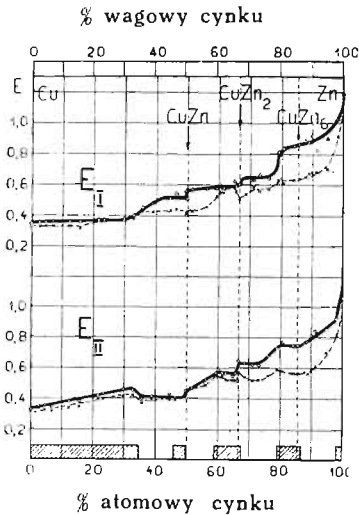
Tablica III.

Napięcie elektrolityczne w voltach.

Stopy po odlaniu			Stopy wyżarzone		
% atom. Zn	Napięcie		% atom. Zn	Napięcie	
	Max.	Min.		Max.	Min.
0 (Cu)	0.345	0.321	0 (Cu)	0.320	0.306
2.6	0.350	0.325	2.6	0.345	0.331
4.6	0.353	0.323	4.6	0.348	0.320
7.0	0.356	0.325	7.0	0.334	0.317
12.4	0.358	0.325	12.4	0.372	0.334
15.6	0.356	0.317	15.6	0.372	0.342
21.6	0.367	0.364	21.1	0.419	0.390
23.4	0.369	0.366	23.4	0.425	0.395
29.8	0.372	0.367	29.8	0.450	0.410
32.7	0.399	0.376	32.7	0.447	0.415
35.7	0.450	0.423	35.7	0.490	0.367
39.0	0.476	0.420	39.0	0.409	0.390
44.7	0.511	0.431	44.7	0.423	0.387
46.4	0.542	0.439	46.4	0.400	0.389
49.6	0.557	0.417	49.6	0.443	0.430
50.0	0.504	0.428	50.0	0.440	0.423
51.6	0.569	0.427	51.6	0.465	0.462
56.1	0.572	0.458	56.1	0.519	0.485
59.4	0.574	0.526	59.4	0.560	0.546
60.2	0.606	0.556	60.2	0.578	0.538
61.5	0.577	0.546	61.5	0.550	0.546
65.0	0.622	0.575	62.6	0.558	0.519
65.7	0.591	0.550	65.0	0.554	0.516
66.6	0.603	0.515	65.7	0.559	0.512
68.7	0.647	0.536	66.6	0.642	0.568
71.3	0.637	0.583	68.7	0.625	0.531
73.3	0.664	0.560	71.3	0.618	0.509
76.2	0.645	0.574	73.3	0.612	0.516
79.2	0.812	0.630	76.2	0.671	0.545
80.9	0.838	0.610	79.2	0.722	0.583
84.3	0.854	0.635	80.9	0.762	0.572
85.9	0.865	0.640	84.3	0.742	0.560
87.8	0.887	0.657	85.9	0.740	0.560
88.9	0.878	0.678	87.8	0.757	0.568
90.1	0.922	0.681	88.9	0.766	0.557
91.3	0.828	0.684	90.5	0.809	0.574
94.9	0.902	0.705	91.3	0.836	0.610
98.1	1.026	0.916	94.9	0.850	0.698
100 (Zn)	1.196	1.175	98.1	0.916	0.809
			100 (Zn)	1.135	1.065

Poza temi trzema punktami widać podniesienie się siły elektromotorycznej, odpowiadające granicy rozтворu stałego ϵ . Natomiast w sąsiedztwie związku CuZn_6 daje się zauważyć jedynie zalamanie na wykresie.

Rozszerzalność. Rozszerzalność mierzono tylko na stopach wyżarzonych. Do tego pomiaru próbki musiały być obcięte na długość 10 cm. Odcięty kawałek służył do badania twardości i do mikrografji.



Rys. 6.

Napięcie elektrolityczne. Linja E_I odnosi się do stopów mierzonych po odlaniu. E_{II} — do stopów wyżarzonych. Linja ciągła odpowiada wartościom maksymalnym, przerywana minimalnym. Rozтворy stałe oznaczone są przez zakreskowania.

Dane w ten sposób otrzymane są przedstawione na tablicy IV i na rysunku 7.

Porównując naszą krzywą rozszerzalności z taką Calverta i Johnsona ³¹⁾ znajdujemy zgodność w ogólnym charakterze krzywej,

Wydłużenie się próbek, umieszczonych na dnie zatopionej rurki kwarcowej o długości 50 cm. powodowało, za pośrednictwem pręcika kwarcowego, uchylenie się lusterka.

Promień świetlny odbity od lusterka na ekran umieszczony w odległości 2 m, tworzył dźwignię optyczną o zdolności powiększającej powyżej 600.

Wykonano dwa pomiary. Pierwszy między temperaturą otoczenia a temperaturą wrzenia naftaliny = $217,96 + 0,058(p - 760)$, gdzie p jest ciśnieniem barometrycznym. Drugi między temperaturą otoczenia a temperaturą wrzenia ciekłego powietrza, kontrolowaną termometrem o oporze elektrycznym.

Te dwa pomiary, wykonane w temperaturach stałych, pozwalały wyliczyć współczynnik rozszerzalności i jego zmienność wraz z temperaturą = $a + 2bt$.

³¹⁾ Calvert et Johnson. *Moniteur Scientifique*, serie (I)-4-18, 33, 87, 123-1862

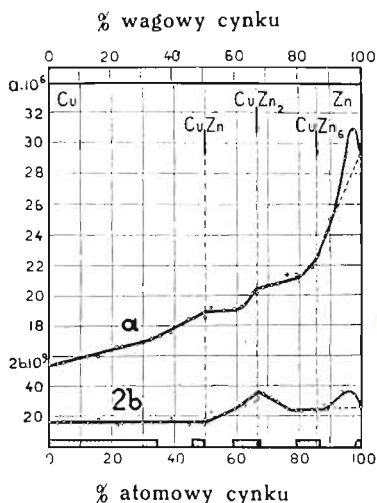
lecz także znaczne różnice w szczegółach. Tak więc ci autorzy wskazują dla cynku współczynnik rozszerzalności znacznie niższy od naszego i nie badają rozszerzalności powyżej 83% cynku, gdzie zaznaczone jest na ich krzywej maksimum w okolicy związku CuZn_6 . Tego maksimum niema na naszym wykresie.

Krzywe rozszerzalności przy 0° (*a*, rys. 7) i zmienności jej wraz z temperaturą (*2b*, rys. 7) wykazują przede wszystkim związek CuZn_2 . Mniej wyraźne są załamania odpowiadające związkom CuZn i CuZn_6 .

Tablica IV.

a — współczynnik rozszerzalności przy 0° ; *2b* — zmiana współczynnika rozszerzalności wraz z temperaturą pomiędzy -186° a $+218^\circ$. Stopy wyżarzone.

$\frac{0}{100}$ atom. Zn	<i>a</i> · 10 ⁶	<i>2b</i> · 10 ⁶	$\frac{0}{100}$ atom. Zn	<i>a</i> · 10 ⁶	<i>2b</i> · 10 ⁶
0 (Cu)	15.43	16.03	61.5	19.2	27.50
2.6	15.50	15.68	62.6	19.32	26.75
4.6	15.54	16.17	65.0	20.11	34.00
7.0	15.73	16.01	65.7	20.20	29.80
12.4	15.96	15.54	66.6	20.19	31.60
15.6	15.91	17.58	68.7	20.50	34.18
21.6	16.59	13.67	71.3	20.64	31.08
23.4	16.61	15.02	73.3	20.75	29.40
29.8	16.85	15.48	76.2	21.38	24.42
32.7	17.13	14.97	79.2	21.37	23.30
35.7	17.31	15.52	80.9	21.32	23.00
39.0	17.52	17.98	84.3	21.87	23.25
44.7	18.45	13.92	85.9	22.55	24.10
46.4	18.45	16.65	87.8	23.75	27.10
49.6	18.89	14.44	88.9	24.13	23.80
50.0	18.53	17.34	90.1	25.07	27.60
51.6	19.21	22.68	91.3	25.42	25.20
56.1	19.01	21.21	94.9	29.05	35.63
59.4	19.10	24.30	98.1	30.90	33.88
60.2	—	—	100 (Zn)	29.19	25.55



Rys. 7.

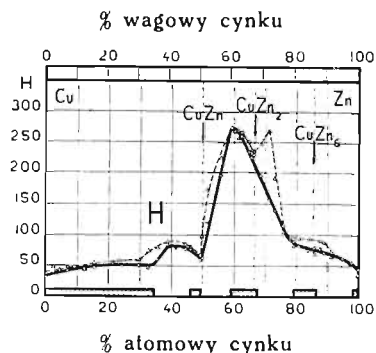
Współczynnik rozszerzalności *a* i jego zmienność z temperaturą *2b* dla stopów wyżarzonych. Roztwory stałe są zakreskowane.

dwóch wypadkach ustalano otrzymane wyniki do pomiarów kulką o średnicy 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

Odciski twardości mierzono pod mikroskopem przy pomocy okularu mikrometrycznego.

Średnie z trzech pomiarów, w ten sposób dokonywanych, wskazane są na tablicy V i na rysunku 8.

Porównyując te wyniki z takimiż Turnera i Murray'a (rys. 3)



Rys. 8.

Twardość. Linia ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, przerywana stopom po odlaniu. Roztwory stałe są zakreskowane.

³²⁾ Le Grix. Revue de Métall. 8-613-1911.

Obydwie krzywe wykazują maksimum w zakresie roztworu stałego γ , co wskazywałoby na to, że roztwór miedzi w cynku powiększa znacznie jego rozszerzalność, o ile wogóle zjawisko to nie pochodzi z przemiany alotropowej cynku. Również granica roztworu stałego γ jest zaznaczona przez wyraźne załamanie krzywej rozszerzalności.

Twardość. Odcinki próbek długości około 1 cm były inkludowane w szelaku w pierścionkach mosiężnych i polerowane, jak dla mikrofotografii.

Odciski twardości wykonywano metodą Le Grix ³²⁾ pod naciskiem 12 kg. Dla stopów miękkich stosowano kulkę o średnicy 3,18 mm, a dla twardych 1,19 mm. W oby-

dwóch wypadkach ustalano otrzymane wyniki do pomiarów kulką o średnicy 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

Odciski twardości mierzono pod mikroskopem przy pomocy okularu mikrometrycznego.

Średnie z trzech pomiarów, w ten sposób dokonywanych, wskazane są na tablicy V i na rysunku 8.

Porównyując te wyniki z takimiż Turnera i Murray'a (rys. 3)

Twardość. Linia ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, przerywana stopom po odlaniu. Roztwory stałe są zakreskowane.

nie znajdujemy maksimum w okolicy 22^o/_o cynku, ani minimum dość wyraźnie zaznaczonego w sąsiedztwie związku CuZn₆. Natomiast obydwa wykresy wykazują minimum w okolicy CuZn lecz o wartościach liczbowych nieco różnych.

Wyniki doświadczeń Bauera i Vollenbrucka (H, rys. 2) różnią się od naszych tem, że nie wykazują minimum w okolicy CuZn i podają maksimum krzywej przy 60^o/_o cynku na 316 jednostek Brinella, podczas gdy u nas największa twardość wynosiła 276. Krótsze wyżarzanie i silniejsze utwardzenie, spowodowane przez większe ciśnienie kulki, wystarczają, aby wytłómaczyć te różnice.

Tablica V.

Twardość Brinella. Cyfry oznaczone gwiazdką * zostały otrzymane przez odcisk kulką o średnicy 3,18 mm pod ciśnieniem 12 kg; pozostałe—kulką o 1,19 mm pod tem samym ciśnieniem.

% atom. Zn	Twardość		% atom. Zn	Twardość	
	odlane	wyżarzone		odlane	wyżarzone
0 (Cu)	37*	31*	61.5	258	270
2.6	47*	39*	62.6	268	260
4.6	42*	42*	65.0	253	235
7.0	47*	42*	65.7	237	226
12.4	46*	46*	66.6	235	230
15.6	56*	47*	68.7	248	194
21.6	54*	53*	71.3	270	158
23.4	60*	55*	73.3	192	139
29.8	61*	50*	76.2	105	114
32.7	63*	47*	79.2	91*	83*
35.7	81*	60*	80.9	95*	82*
39.0	91*	84*	84.3	95*	74*
44.7	83*	78*	85.9	69*	80*
46.4	80*	77*	87.8	93*	78*
49.6	68*	60*	88.9	91*	69*
50.0	98*	64*	90.1	53*	44*
51.6	172*	121*	91.3	66*	73*
56.1	226	196	94.9	60*	62*
59.4	273	276	98.1	52*	55*
60.2	270	270	100 (Zn)	35*	45*

Zarówno wykres dla próbek surowych jak i dla wyżarzonych wykazują w naszym badaniu (rys. 8) kolejno granicę roztworu stałego α przez załamanie, związek CuZn przez minimum, granicę roztworu stałego γ przez maksimum i granicę roztworu stałego ε przez załamanie. Natomiast związek CuZn₂ jest zaznaczony przez minimum tylko na krzywej stopów nieżarzonych, również granica roztworu stałego δ , trwałego w wysokiej temperaturze zaznacza się na tej krzywej przez maksimum.

Mikrografia. Mikrografję wykonano na tych samych próbkach co twardość. Trawiono odczynnikami chromowym zawierającym 1% kwasu chromowego i 10% kwasu solnego w roztworze wodnym.

Wszystkie stopy, zarówno po odlaniu jak i po wyżarzeniu, były w ten sposób badane. Załączamy fotografie tylko niektórych próbek wyżarzonych, pozwalających na oznaczenie granic roztworów stałych.

Wskazania mikrografji w naszych stopach stosują się do równowagi, osiągniętej przy 400° i zmienionej następnie w pewnym stopniu podczas 2 — 3 godzinnego stygnięcia.

Stop o 32,78% atomowo cynku wykazuje jeszcze budowę doskonale jednorodną kryształów α , podczas gdy w stopie o 35,7% atomowo cynku zaczyna zjawiać się faza β (rys. 9). Można więc określić granicę roztworu stałego na 35% atomowo cynku.

Ta liczba, wyższa od podanej przez Jitsuka, zgadza się z tem co podali Shepherd³³⁾, Mathewson i Davidson³⁴⁾, oraz Matsuda³⁵⁾, ale znajduje się poniżej liczb znalezionych przez Genders'a i Bailey'a³⁶⁾, Ellis i Haughton'a³⁷⁾ oraz Gayler³⁸⁾.

Granica dolna roztworu stałego β jest określona przez mikrografje przedstawione na rysunku 10 i 11. Stop o 44,7% atomowo cynku (rys. 10) jest jeszcze nieco niejednorodny; widać tam małe jasne kryształki zwłaszcza na obwodzie komórek. Przeciwnie stop o 46,4% atomowo cynku (rys. 11) jest doskonale jednorodny. Granicę dolną roztworu stałego β można więc określić na 46% atomowo cynku.

³³⁾ Shepherd, J. Phys. Chem. 8—421—1904.

³⁴⁾ Mathewson a. Davidson, J. Am. Inst. Metals. 11—12—1917.

³⁵⁾ Matsuda, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., 11—223—1922.

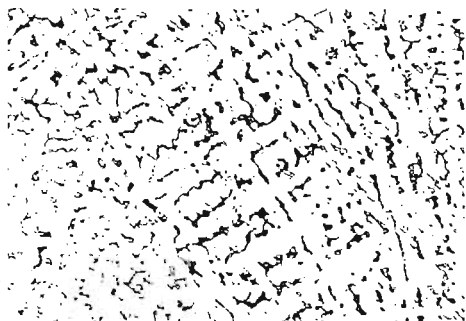
³⁶⁾ Genders a. Bailey, J. Inst. Metals, 30—213—1925.

³⁷⁾ Ellis a. Haughton, ibidem, str. 223.

³⁸⁾ M. Gayler, J. Inst. Metals, 34—235—1925.

Liczba ta zgadza się dobrze z rezultatami doświadczeń Shepherd, Gayler i Matsuda, lecz jest wyższa od tego co podaje Jitsuka.

Granice górną roztworu stałego β wskazują rysunki 12 i 13. Przy 49,6% atomowo cynku widać jednorodną fazę β (rys. 12) podczas gdy przy 50,0% atomowo cynku można obserwować pierwsze ślady nowej fazy (rys. 13), zwłaszcza widocznej na mikrografii wy-



Rys. 9.

Stop wyżarzony o 35,7% atom. cynku. Faza β na jasnym tle α . Pow. = 200.



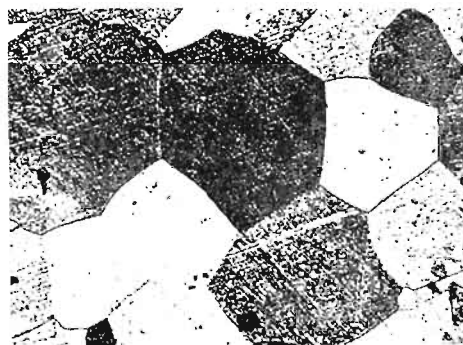
Rys. 10.

Stop wyżarzony o 44,7% atom. Zn. Faza β (ukazująca się w tonie ciemnym lub jasnym stosownie do orientacji kryształów w obrębie komórek) z resztkami małych jasnych kryształków α . Pow. = 200.



Rys. 11.

Stop wyżarzony o 46,4% atom. cynku. Faza β . Różne zabarwienie komórek pochodzi od orientacji kryształów. Pow. = 200.



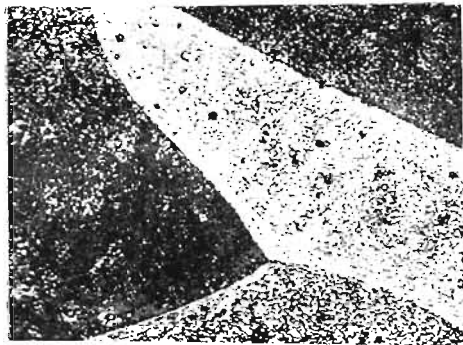
Rys. 12.

Stop wyżarzony o 49,6% atom. Zn. Faza β . Różne zabarwienie komórek pochodzi z orientacji kryształów. Pow. = 200.

konanej przy silniejszym powiększeniu. Granicę górną fazy β można więc ustalić przy 49,8% atomowo cynku.

Ta liczba jest niższa od tego, co podali Soldau i Schmidt³⁹⁾ i cokolwiek wyższa od liczb znalezionych przez Shepherd, Mathewsona i Davidsona, Matsuda, Jitsuka oraz Gayler.

Przy 56,1% atomowo cynku widzimy wyraźną mieszaninę faz β i γ (rys. 14), podczas gdy przy 59,4% atomowo cynku widać już tylko fazę γ (rys. 15). Wydaje się możliwym w tych warunkach

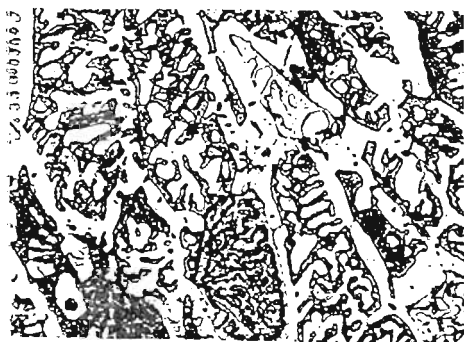


Rys. 13.

Pow. = 200.
Stop wyżarzony o 50,0% tom. cynku. Faza β ze śladami fazy γ .

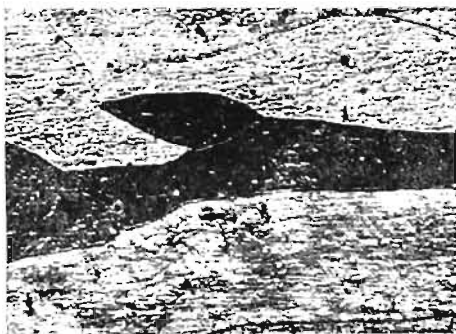


Pow. = 500.



Rys. 14.

Stop wyżarzony o 56,1% atom. cynku.
Mieszanina faz β (ciemna) i γ (jasna).
Pow. = 200.



Rys. 15.

Stop wyżarzony o 59,4% atom. cynku,
Faza γ . Różne zabarwienie komórek po-
chodzi od orientacji kryształów. Pow. = 200.

³⁹⁾ Soldau a. Schmidt, J. Inst. Metals, 34—258—1925.

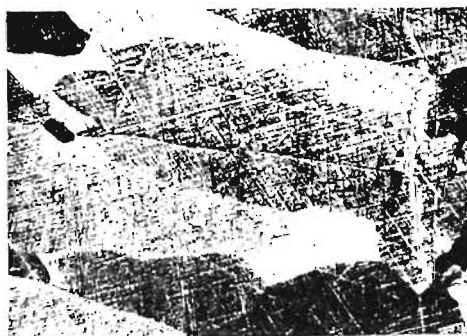
oznaczyć granicę dolną roztworu stałego γ od strony miedzi na 59% atomowo cynku.

Liczba ta jest nieco niższa od liczb podanych przez Tafel'a i Parravano, zgadza się z wynikami Shepherd'a i znajduje się powyżej liczb znalezionych przez Jitsuka, Matsuda, Bauera i Hansena.

Przy 66,6% atomowych cynku, w bliskości związku CuZn_2 , znajduje się czysta faza γ (rys. 16) podczas gdy ślady ϵ są wyraźnie dostrzegalne w stopie o 68,7% atomowych cynku (rys. 17). Granicę górną roztworu stałego γ od strony cynku można więc ustalić przy 67% atomowo cynku.

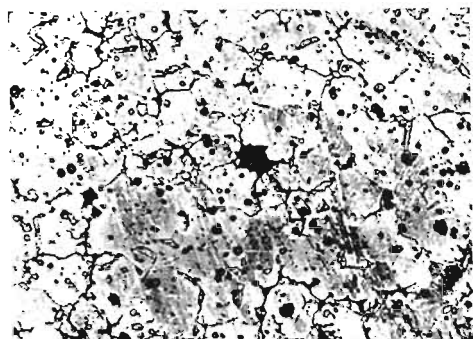
Liczba ta jest niższa od podanej przez Shepherd'a, Tafel'a i Imai, lecz zgadza się z rezultatami Jitsuka, Bauera i Hansena.

Przy naszych warunkach wyżarzania (3000 godzin), faza ϵ nie



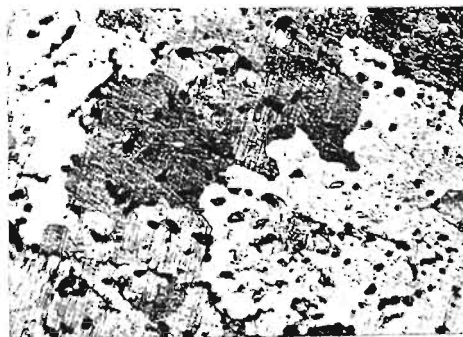
Rys. 16.

Stop wyżarzony o 66,6% atom. cynku. Faza γ odpowiadająca związkowi CuZn_2 . Różne zabarwienie komórek pochodzi od orientacji kryształów. Pow. = 200.



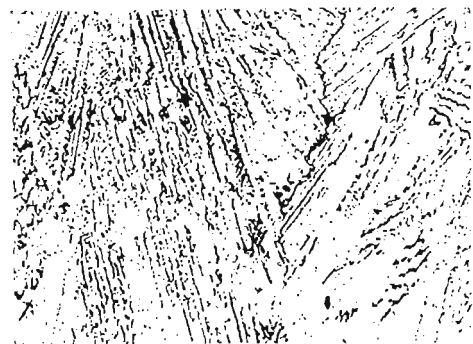
Rys. 17.

Stop wyżarzony o 68,7% atom. cynku. Faza γ (jasna) i ϵ (ciemna). Pow. = 200.



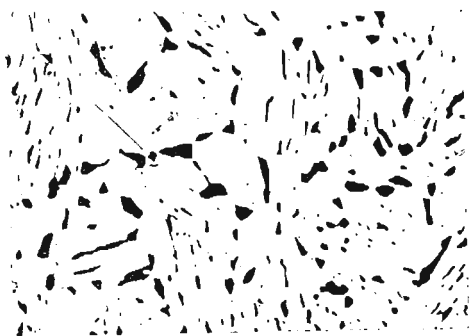
Rys. 18.

Stop wyżarzony o 79,2% atom. cynku. Faza ϵ . Pow. = 200.

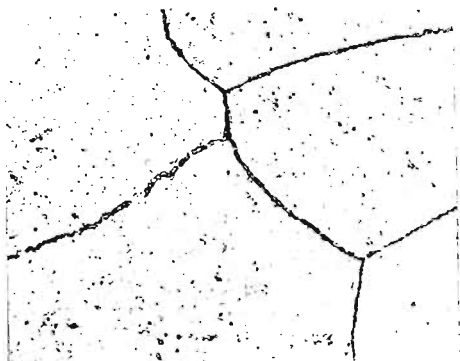


Rys. 19.

Stop wyżarzony o 85,3% atom. cynku. Faza ϵ zbliżona do związku CuZn_6 . pow. = 200.



Rys. 20.
Stop wyżarzony o 87,8% atom. cynku.
Mieszanka faz ϵ (jasna) i γ_1 (ciemna).
Pow. = 260.



Rys. 21.
Stop wyżarzony o 98,1% atom. cynku.
Faza γ . Pow. = 200.

okazuje się nigdy jako zupełnie jednorodna. Widać na mikrografach bądź małe plamki (rys. 18), bądź ciemne kreski (rys. 19). Ilość tego składnika dodatkowego, zawsze nieznaczna, prawie się nie zmienia i czyni wrażenie, jakby on był produktem przemiany albo częściowego rozkładu fazy ϵ .

Ta okoliczność powoduje niepewność przy wyznaczaniu obu granic fazy ϵ które w przybliżeniu mogą być oznaczone na 79 i 87% atomowo cynku.

Liczba wskazana jako granica nasycenia fazy ϵ w miedź jest niższa od podanych przez Shepherd'a i Parravano, zgadza się z wynikami Tafel'a i Jitsuka i znajduje się powyżej wartości oznaczonych przez Bauera i Hansen'a.

Liczba wskazana dla granicy nasycenia fazy ϵ w cynk zgadza się z danymi większej części badaczy.

Przy 87,8% atomowo cynku zjawia się wyraźnie faza γ_1 (rys. 20), która zajmuje całość powierzchni obserwowanej przy 98,1% atomowo cynku (rys. 21).

Granica roztworu stałego γ_1 wydaje się więc być w pobliżu 98% atomowo cynku. To pozwala nam przyjąć taką granicę roztworu stałego jaka została ustalona przy temperaturze krzepnięcia ale nieco wyższą od tej, którą przyjmują Haughton i Bingham⁴⁰⁾ w takich samych jak u nas warunkach obróbki termicznej.

Budowa stopów. Budowa stopów miedź — cynk w temperaturze zwykłej ustalona niniejszym badaniem zgadza się zadawalająco

⁴⁰⁾ Haughton a. Bingham. Proc. Roy. Soc. A. 99—47—1921.

z wynikami ogłoszonymi przez jednego z nas (Broniewski 1915) w pracy kompilacyjnej. Można przyjąć z dostatecznym stopniem prawdopodobieństwa tworzenie się związków CuZn , CuZn_2 i CuZn_3 .

Na wszystkich krzywych ukazują się punkty szczególne w sąsiedztwie związku CuZn . Istnienie związku o tym składzie znajduje również potwierdzenie w rentgenogramach Westgren'a i Phragmén'a ⁴¹⁾.

Aby jednak przyjąć istnienie powyższego związku, należałoby wyjaśnić to szczególne zjawisko, że maksimum krzywych przewodnictwa, zmiany oporu elektrycznego z temperaturą i zdolności termoelektrycznej dla stopów wyżarzonych nie odpowiada dokładnie 50% atomowo, lecz składowi nieco bogatszemu w miedź, zbliżonemu do 49,6% atomowo cynku.

Sądzymy, że zjawisko to możnaby wytłumaczyć przy pomocy hipotezy o częściowej dosyć słabej dysocjacji związku



Związek tworzyłby wtedy stop pseudo-podwójny, którego równowaga zależałaby od temperatury i od dodatków ciał obcych.

Dodatek miedzi usiłowałby ograniczyć stopień dysocjacji związku, stosownie do zasady Le Chatelier'a i w następstwie tego powiększałby jego przewodnictwo elektryczne i jego zdolność termoelektryczną.

Przeciwnie, dodatek takiego ciała, jak wanad ⁴²⁾ przyczyniałby się do powiększenia dysocjacji, której skutki można by obserwować przez mikroskop.

Przy badaniu zmiany zdolności termoelektrycznej zmiana temperatury staje się nowym czynnikiem równowagi, który może sprzyjać związkowi.

Również dla stopów bliskich CuZn i zahartowanych przy odlaniu, stopień dysocjacji może być inny, niż dla stopów wyżarzonych.

Istnienie stopów pseudopodwójnych było dotychczas rozpatrywane głównie w obecności fazy ciekłej ⁴³⁾. Niema jednak żadnej przeszkody do rozciągnięcia tego pojęcia na równowagę faz sta-

⁴¹⁾ Westgren a. Phragmén, Phil. Mag. 50—311—1925.

⁴²⁾ Carpenter, J. Inst. Met. 8—51—1912.

⁴³⁾ B Roozeboom u. Aten. Zs. Phys. Chem. 53—449—1905.

łych, co wyjaśnić może niektóre perturbacje w regulach ustalonych dla stopów podwójnych.

Związek CuZn_2 zaznacza się przede wszystkim na wykresie współczynnika zmiany oporu elektrycznego (α , rys. 4), na krzywej zmiany zdolności termoelektrycznej ($2B$, rys. 5) napięcia elektrolitycznego (rys. 6) i zmiany współczynnika rozszerzalności ($2b$ rys. 7). Mniej wyraźnie ukazuje się na krzywej przewodnictwa elektrycznego (C , rys. 4) i rozszerzalności (a , rys. 7).

Na krzywej twardości (rys. 8) stopów wyżarzonych związek CuZn_2 nie ukazuje się wcale, lecz zaznacza się wyraźnie przez minimum na wykresie stopów po odlaniu. Wypada zaznaczyć, że związek CuZn_2 występuje, wyraźniej dla stopów po odlaniu niż dla wyżarzonych (rys. 4 i 5). Wydaje się więc prawdopodobne, że i dla tego związku zachodzi częściowa dysocjacja, wzmagająca się z obniżeniem temperatury.

Mniej wyraźnie niż inne związki występuje CuZn_6 , zaznaczający się przede wszystkim na wykresach współczynnika zmiany oporu elektrycznego (α , rys. 5) i zmiany zdolności termoelektrycznej ($2B$, rys. 6). Na tych dwóch wykresach maksimum odpowiadające związkowi ukazuje się mniej wyraźnie dla stopów po odlaniu niż dla wyżarzonych, jakgdyby związek tworzył się dopiero przy wyżarzaniu, albo zmniejszał wtedy stopień swojej dysocjacji.

Nasuwa się pytanie, czy maksimum krzywej zdolności termoelektrycznej (A , rys. 6) przy 62,6% atomowo cynku nie wskazuje na związek Cu_3Zn_5 . Wobec tego, że ten stop mikrograficznie jednorodny należy do roztworów stałych γ , związek chemiczny gdyby istniał, byłby otoczony roztworami stałymi, a więc przejawiałby się na krzywych przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego i zmiany zdolności termoelektrycznej. Jednak żaden z tych wykresów, podobnie jak i inne metody pośrednie, poza wzmiankowaną zdolnością termoelektryczną, nie wykazuje takiego związku. Zaś to jedno wskazanie wydaje się nam niewystarczającym, aby przyjąć istnienie związku Cu_3Zn_5 .

Również nie znaleźliśmy podstaw do stwierdzenia innych dosyć licznych przypuszczalnych związków w stopach miedzi z cynkiem.

Mianowicie związki Cu_2Zn , Cu_2Zn_3 , i CuZn_4 stanowiłyby w przybliżeniu granice roztworów stałych, podczas gdy stop odpowiadający związkowi Cu_4Zn_9 składa się z mieszaniny faz γ i ϵ .

Domniemane związki $\text{Cu}_{14}\text{Zn}_{13}$ i $\text{Cu}_{21}\text{Zn}_{31}$ praktycznie biorąc utożsamiają się z CuZn i Cu_2Zn_3 .

Niektóre wykresy wskazują poza związkami także granice roztworów stałych, potwierdzające wskazania mikrografji.

Tak więc granica roztworu stałego α jest uwidoczniiona przez minimum lub załamanie na krzywych przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego, zmiany zdolności termoelektrycznej, napięcia elektrolitycznego, rozszerzalności i twardości.

Granice roztworu stałego β nasyconego w miedź zaznaczają tylko zjawiska termoelektryczności.

Granice roztworu stałego γ od strony miedzi wskazują minima na krzywych przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego, zdolności termoelektrycznej i jej zmiany z temperaturą, jak również załamanie krzywej rozszerzalności i maksimum twardości.

Granica roztworu stałego ε nasyconego w miedź zaznacza się na krzywych zmiany oporu elektrycznego, na wykresach własności termoelektrycznych, napięcia elektrolitycznego, współczynnika rozszerzalności i jego zmiany oraz twardości.

Nareszcie granica roztworu stałego η jest uwidoczniiona na wykresach zmiany zdolności termoelektrycznej, napięcia elektrolitycznego, rozszerzalności i jej zmiany.

Wnioski.

1. Badanie stopów miedź—cynk po odlaniu i wyżarzonych zostało wykonane przez ustalenie wykresów przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego, zdolności termoelektrycznej i jej zmiany z temperaturą, napięcia elektrolitycznego, współczynnika rozszerzalności, jego zmiany z temperaturą i twardości. Wyniki sprawdzono przez mikrografję.
2. Interpretacja tych wyników skłania nas do przyjęcia prawdopodobnego istnienia związków CuZn , CuZn_2 i CuZn_6 .
3. Przesunięcie związku CuZn na niektórych wykresach znalazło swą interpretację w hipotezie o częściowej dysocjacji tego związku i o zmiennej równowadze produktów dysocjacji.
4. Istnienie związków Cu_2Zn , $\text{Cu}_{14}\text{Zn}_{13}$, $\text{Cu}_{21}\text{Zn}_{31}$, Cu_2Zn_3 , Cu_3Zn_5 , Cu_4Zn_9 , i Cu_4Zn nie zostało potwierdzone.

5. Granice roztworów stałych dla stopów wyżarzonych zostały oznaczone: α od 0 do 35; β od 46 do 50; γ od 59 do 67; ε 79 do 87 i η od 98 do 100% atomowo cynku.

R É S U M É *)

Malgré l'importance industrielle considérable des laitons, leur structure ne peut pas être considérée comme établie. Ainsi, à la température ordinaire, l'existence d'aucune combinaison n'est définitivement admise.

L'un de nous (Broniewski, 1916), après avoir passé en revue tous les travaux sur les alliages cuivre-zinc, avait cru pouvoir admettre l'existence des composés définis CuZn , CuZn^2 et CuZn^6 . La combinaison CuZn est controversée en ce qui concerne sa composition exacte (Shepherd, 1904) ou sa stabilité à la température ordinaire (Carpenter, 1912). Les deux autres combinaisons sont mises en doute par certaines études d'analyse thermique (Tafel, 1908; Imai, 1922; Bauer et Hansen, 1927) qui, par contre, paraissent indiquer le composé Cu^2Zn^3 dont l'existence se trouve contredite par les röntgenogrammes (Westgren et Phragmén, 1926). Ainsi on se contente le plus souvent de mentionner les phases des alliages cuivre-zinc (α , β , γ , ...) sans indiquer leur constitution chimique.

Nous avons cru utile de reprendre cette question par les différentes méthodes, applicables à la température ordinaire.

L'étude a porté sur 38 échantillons de composition différente. Jusqu'à la teneur atomique de 49 pour 100 de zinc, les alliages, dont la structure est bien connue, étaient recuits 1000 heures à 400°; pour les alliages plus riches en zinc, le recuit avait duré 3000 heures (18 semaines) à la même température.

Les courbes obtenues sont ainsi reproduites sur les figures 4—8.

Le composé CuZn se manifeste sur toutes les courbes. Il ne paraît donc pas se dissocier, sans intervention d'un catalyseur, dans les conditions ordinaires d'un recuit, même très long; il garde en solution quelques centièmes de cuivre.

Le composé CuZn^2 est indiqué nettement par les courbes α , A, 2B et 2b (fig. 4, 5, 7), moins distinctement sur C, E et a (fig. 4, 6, 7).

*) C. R. 190 — 1412 — 1930.

Enfin, le composé CuZn^6 est mis en évidence surtout sur les courbes α , A et 2B (fig. 4, 5).

Par contre, aucun diagramme ne confirme l'existence de la combinaison Cu^2Zn^3 et il apparaît sur les courbes C, α , A, 2B et H (fig. 4, 5, 8) qu'à cette composition a lieu la limite de la solution solide du cuivre dans CuZn^2 .

Ces résultats s'accordent sensiblement avec les conclusions qu'on pouvait tirer des travaux de nos prédécesseurs (Norsa, 1912; Puschin et Rjaschsky, 1913; Puschin, 1908; Sauervald, 1920), malgré un traitement thermique très différent des alliages.

Il est à remarquer que sur les diagrammes de la conductivité électrique et de la dilatation (C, α , et 2b) se manifestent quelques particularités dans le domaine de la solution solide voisine du zinc, dues probablement à une transformation allotropique. De même, sur la courbe A (fig. 5), on aperçoit, vers 63 pour 100 de zinc, un maximum dont le rapport avec la structure de l'alliage n'est pas évident.

Les indications de la micrographie s'appliquent à un état d'équilibre intermédiaire entre 400^0 et la température ordinaire. Dans ce domaine, aucun point de transformation n'apparaît, mais les limites des solutions solides peuvent quelque peu varier.

La composition des alliages cuivre-zinc, mise en évidence par notre étude, ne permet pas de préjuger leur structure à la température de solidification, mais les résultats obtenus pourront aider à l'établissement du diagramme d'équilibre total, probablement assez complexe, en indiquant l'état final des transformations.

Badania nad zgniotem żelaza.

W. BRONIEWSKI i J. KRÓL.

Zarys historyczny. Metale i stopy trwale odkształcone na zimno, np. za pomocą walcowania, przeciągania lub kucia, podlegają zgniotowi którego stopień (Z) ustalony zostaje procentowo przez stosunek zmniejszenia przekroju do przekroju pierwotnego

$$Z = \frac{S_0 - S_1}{S_0} 100,$$

gdzie S_0 jest przekrojem pierwotnym badanej próbki, zaś S_1 jej przekrojem po zgniocie.

Zgniót wpływa znacznie na mechaniczne własności. Równocześnie, w mniejszym stopniu, zmienione zostają inne własności jak, gęstość, opór elektryczny, rozpuszczalność w odczynnikach i t. d.

Utwardzanie metali zapomocą zgniotu było od dawna empirycznie znane i, jak to stwierdza Réaumur,¹⁾ szeroko stosowane przez szpilkarzy na początku XVIII wieku. Również znane było zmiękczenie utwardzonego przez zgniót metalu zapomocą wyżarzania.

Badanie zgniotu metodami nowoczesnymi rozpoczęte zostało przez Charpy²⁾, który wykazał zmiany mikrograficzne towarzyszące samemu zgniotowi i wyżarzaniu po zgniocie.

Grard³⁾ bada systematycznie zmianę własności mechanicznych mosiądzu i miedzi w zależności od stopnia zgniotu i od temperatury wyżarzenia. Znajduje on że zgniót powoduje stały wzrost wytrzymałości na rozerwanie i że równocześnie zmniejsza się wydłużenie przy

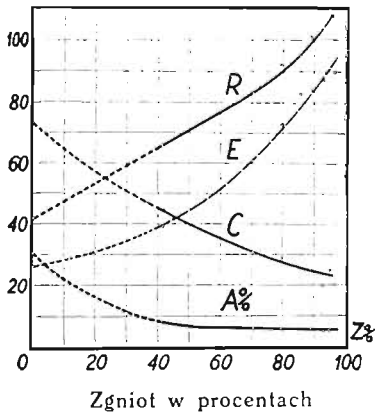
¹⁾ Réaumur, Art. de l'épinglier, avec addition de MM. Duhamel et Perronet, Paris, 1761, str. 8 i 11.

²⁾ Charpy, C. R. 116 — 1131 — 1893; 117 — 850 — 1893.

³⁾ Grard, Revue de Métall. 6 — 1069 — 1909.

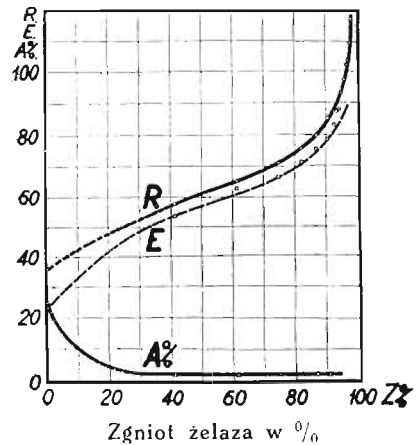
rozerwaniu, z początku mocno, następnie coraz słabiej. Powyżej pewnej, właściwej dla każdego metalu, temperatury następuje rekrytalizacja zgniecionego materiału, zaś wielkość nowoutworzonych kryształów zależy od temperatury wyżarzania.

Mechanicznymi właściwościami zgniecionego żelaza zajmowali się już Bauschinger¹⁾, Unwin²⁾, Heyn³⁾, Rudeloff⁷⁾ i Stribeck⁸⁾. Systematyczne badania w tej dziedzinie zostały jednak przedsięwzięte dopiero przez Goerensa⁹⁾, który bada zmianę przez zgniot spowodowaną fizycznych właściwości stali węglistej. Z pośród właściwości mechanicznych zbadane zostały wytrzymałość na rozerwanie, granica sprężystości, wydłużenie przy rozerwaniu, przewężenie i, dla niektórych próbek, twardość.



Rys. 1.

Zgniot b. miękkiej stali według Goerensa. R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ; E — granica sprężystości; A — wydłużenie przy rozerwaniu w $\%$; C — przewężenie.



Rys. 2.

Zgniot b. miękkiej stali według Altpe-tera. R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 , E — granica sprężystości, A — wydłużenie przy rozerwaniu.

¹⁾ Bauschinger, Zivilingenieur z 1881 r., str. 289.

²⁾ Unwin, Proc. Roy. Soc. 57 — 178 — 1895.

³⁾ Heyn, Zs. Ver. d. 1. 1900 r., str. 433.

⁷⁾ Rudeloff, Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanst. Berlin, 1901, zeszyt 1, str. 1.

⁸⁾ Stribeck, Zs. d. Ver. d. I., 1909 r., str. 241.

⁹⁾ Goerens, Revue de Métall. 10 — 608 — 1931. Ferrum, 1 — 65 — 1912

Śród zbadanych przez Goerensa próbek najbardziej zbliża się do żelaza stal thomasowska o 0,07^o/_o węgla i 0,5^o/_o manganu. Wyniki dla niej otrzymane przedstawia rys. 1.

Pomiary Goerensa obejmują przy małych i średnich zgniotach dość nieznaczną ilość próbek i nie dają np. możliwości ustalenia punktu przegięcia na krzywej wydłużeń przy rozerwaniu.

W nieco późniejszych badaniach Altpetera¹⁰⁾ nad przeciąganiem b. miękkiej stali o zawartości węgla zbliżonej do 0,1^o/_o, uwzględniona została wytrzymałość na rozerwanie, granica sprężystości i wydłużenie przy rozerwaniu, jak to wskazuje rys. 2. unaczyniający najliczniejszą serję doświadczeń.

W tej pracy próbki odpowiadające słabym i średnim zgniotom są równie mało liczne jak u Goerensa. Natomiast zgniot maksymalny osiąga 98,3^o/_o. Przy najsilniejszych zgniotach widzimy na wykresie znaczny wzrost wytrzymałości przekraczającej 100 kg/mm².

Zarówno badania Goerensa jak i Altpetera nie dają zadawalającego rozwiązania zagadnień zgniotu czystego żelaza, gdyż wykonane zostały na zanieczyszczonym materiale przemysłowym, nie określają, z powodu zbyt małej ilości próbek, dostatecznie dokładnego przebiegu własności mechanicznych i różnią się znacznie w swych wynikach pomiarowych.

Warunki rekrytalizacji żelaza po zgniocie były badane przez Goerensa¹¹⁾. Próby zostały przeprowadzone na bardzo miękkiej stali o 0,8^o/_o węgla i 0,4^o/_o manganu zgniecionej do 85^o/_o.

Wpływ 25 minutowego odpuszczania na wytrzymałość i na wydłużenie wskazuje rys. 3.

Według tych wyników rekrytalizacja zgniecionej stali zachodzi przy 520^o, co uwidocznione jest przez nagły spadek wytrzymałości i wzrost wydłużenia.

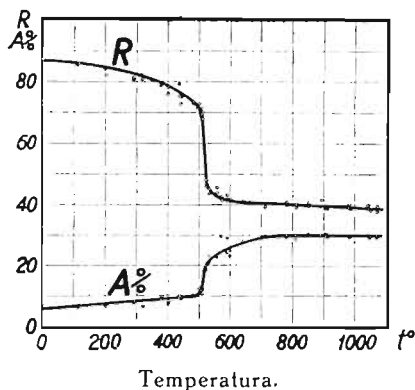
Poniżej temperatury rekrytalizacji, wpływ odpuszczania daje się również zauważyć w znacznie mniejszym jednak stopniu aniżeli przy rekrytalizacji.

Wpływ czasu odpuszczania poniżej temperatury rekrytalizacji badany był przy 300^o, 360^o, 400^o i 495^o (rys. 4).

¹⁰⁾ Altpeter, St. u. E. 35 — 362 — 1915.

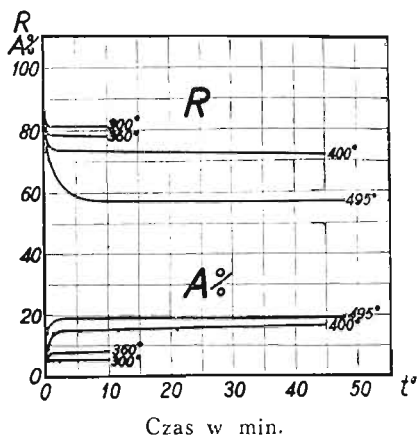
¹¹⁾ Goerens, Revue de Métall. 10 — 1337 1913.

Widzimy na wykresie, że przy temperaturach od 300° do 400° ostateczne własności mechaniczne ustalone zostają już po godzinnem odpuszczeniu. Natomiast przy temperaturze 495° zbliżonej do temperatury rekrytalizacji, potrzeba na taką stabilizację przeszło 5 godzin.



Rys. 3.

Wpływ odpuszczania na wytrzymałość na rozerwanie R i na wydłużenie przy rozerwaniu A według Goerensa.



Rys. 4.

Wpływ czasu odpuszczania na wytrzymałość na rozerwanie R i na wydłużenie przy rozerwaniu A według Goerensa.

Próbki i pomiary. Badania nasze wykonane zostały na żelazie Armco, wyrobu francuskiego, w którym suma zanieczyszczeń wynosiła zaledwie 0,13%. Skład jego był następujący:

C	Mn	Si	S	P
0,080	ślady	0,007	0,019	0,024

Materiał ten, dostarczony w formie prętów o średnicy 20 i 10 mm poddawany był kolejno walcowaniu i przeciąganiu dla otrzymania właściwego zgniotu. Wyżarzania dokonywano przez godzinę w atmosferze CO_2 przy temperaturze 650°. Zgnioty słabe, nie przekraczające 10% otrzymywano przez rozciąganie pręta na maszynie wytrzymałościowej, co, według doświadczeń L. Guillet'a¹²⁾ daje takie same wyniki jak walcowanie lub przeciąganie.

¹²⁾ L. Guillet, R. de Métallurgie, 20 — 63 — 1923.

Normalne nasze próbki miały 5 mm średnicy i 25 cm całkowitej długości, gdyż krótsze próbki nie zawsze rozrywały się po środku przy znaczniejszych zgniotach. Mniejszą średnicę miały jedynie próbki o zgniocie przekraczającym 94%. Długość pomiarowa wynosiła 10 średnic, próbki były jednak znaczone punktowo wzdłuż 12 cm odległościami dwukrotnej średnicy.

Rozrywanie probierki odbywało się na 10-tonnowej prasie Amslera z dodatkowym 1-tonnowym tłokiem.

Granice sprężystości utożsamiono z granicą proporcjonalności uwidoczną na wykresie wytrzymałościowym automatycznie zarejestrowanym. Przekrój probierki mierzono śrubą mikrometryczną z dokładnością 0,01 mm. Pomiar wydłużenia wykonywany był z dokładnością 0,1 mm; przewężenie ustalano zapomocą mikroskopu, przesuwanego śrubą mikrometryczną dającą pomiar 0,01 mm.

Uważaliśmy za wskazane rozdzielić całkowite wydłużenie przy rozerwaniu (A) na wydłużenie równomierne (a) i na przewężeniowe.

Wydłużenie równomierne obliczone było na podstawie zmniejszenia średnicy próbki

$$a = 100 \left(\frac{d_0^2}{d_1^2} - 1 \right)$$

gdzie d_0 i d_1 oznaczają średnice próbki przed i po rozerwaniu mierzone na punktach ograniczających jej długość pomiarową.

Wydłużenie przewężeniowe otrzymywano jako różnicę

$$b = A - a$$

Próby wytrzymałościowe były robione conajmniej na dwóch próbkach.

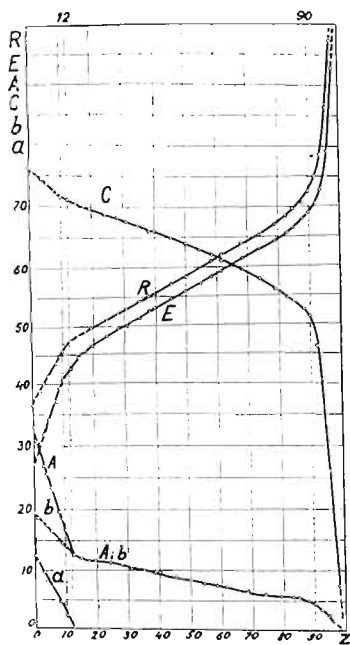
Pomiary twardości wykonywano kulką 1 mm pod ciśnieniem 12 kg na próbkach odciętych z probierek wytrzymałościowych. Próbki te były inkludowane i polerowane jak do mikrografji. Średnice śladów odciskowych odczytywano pod mikroskopem, którego każda działka pomiarowa wynosiła 0,005 mm. Przy obliczaniu liczby twardości wprowadzano poprawkę by przyrównać wyniki pomiaru do normalnych warunków otrzymywanych kulką 10 mm pod ciśnieniem 3000 kg.

Wyniki pomiarów wytrzymałościowych. Wyniki te podane zostały w tablicy I i na rys. 5.

Tablica I.

Pomiary wytrzymałościowe. Z — zgniot w %; R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ; E — granica sprężystości w kg/mm^2 ; A — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu w %; a — wydłużenie równomierne w %; b — wydłużenie przewężeniowe w %; C — przewężenie w %.

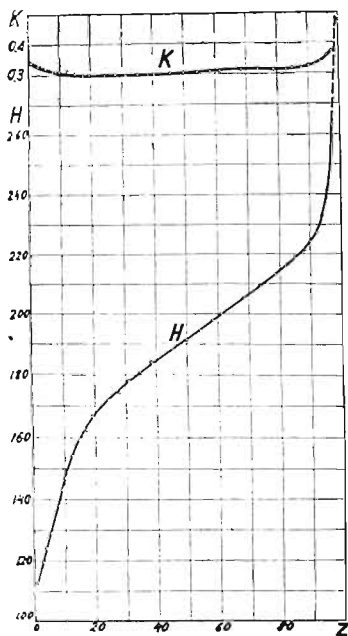
Z	R	E	A	a	b	C
0.0	36.7	27.2	31.8	12.4	19.4	76.1
1.0	37.5	28.2	30.4	11.7	18.4	75.5
3.0	39.2	31.8	26.7	9.7	17.0	74.9
4.25	40.4	33.3	25.5	8.0	17.5	74.2
8.0	43.2	37.2	20.1	4.6	15.5	72.7
5.5	41.4	34.1	23.7	7.1	16.6	73.7
9.0	44.8	39.0	18.4	3.7	14.7	72.2
10.2	45.6	40.5	16.6	2.4	14.2	71.6
12.75	47.6	43.5	12.5	—	12.5	71.1
15.0	48.3	44.7	12.2	—	12.2	70.5
17.5	49.0	45.5	11.8	—	11.8	69.8
19.6	49.8	46.5	11.4	—	11.4	69.7
24.8	51.0	48.0	11.4	—	11.4	68.7
27.9	52.2	49.6	10.8	—	10.8	68.3
31.3	53.2	50.0	10.1	—	10.1	67.5
35.0	54.5	51.0	10.0	—	10.0	67.0
38.5	55.1	52.5	9.8	—	9.8	66.2
40.2	55.5	53.0	9.6	—	9.6	66.0
45.6	57.3	54.5	8.7	—	8.7	64.7
50.0	58.5	55.8	8.4	—	8.4	64.0
54.6	59.8	57.0	7.9	—	7.9	62.8
58.4	61.0	58.0	7.5	—	7.5	62.0
61.7	62.0	59.0	7.2	—	7.2	61.0
68.5	64.0	61.5	6.6	—	6.6	59.2
73.9	65.7	63.0	6.1	—	6.1	57.9
79.1	67.2	64.0	5.7	—	5.7	56.0
82.9	68.0	65.8	5.6	—	5.6	54.6
85.0	70.2	66.8	5.4	—	5.4	54.1
88.0	70.5	68.0	5.0	—	5.0	52.5
90.3	72.5	69.0	4.7	—	4.7	51.7
92.2	75.0	70.3	3.7	—	3.7	46.1
93.9	78.5	72.0	2.9	—	2.9	40.6
96.2	86.6	79.4	1.7	—	1.7	26.2
97.6	97.6	93.2	1.0	—	1.0	7.2



Zgniot

Rys. 5.

Współczynniki wytrzymałościowe w zależności od zgniotu; R — wytrzymałość na rozerwanie; E — granica sprężystości; A — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu; a — wydłużenie równomierne; b — wydłużenie przewężeniowe; c — przewężenie.



Zgniot

Rys. 6.

Zależność twardości od zgniotu; Z — zgniot; H — twardość; k — stosunek wytrzymałości do twardości $= \frac{R}{H}$

Na wykresie (rys. 5) dają się zauważyć trzy kolejne stopnie zgniotu. Pierwszy stopień sięga do 12% zgniotu i uwidoczniiony jest przez zanikanie równomiernego wydłużenia (a). W trzecim stopniu, powyżej 90% zgniotu, zdąża do zaniku przewężenie (c), które dotąd utrzymywało się na wysokim poziomie, powyżej 50%, natomiast silnie wzrasta wytrzymałość na rozerwanie R , osiągając wartość o 165% wyższą od właściwej dla metalu przed zgniotem.

Widzimy więc, że załamanie krzywej całkowitego wydłużenia (A) normalnie dające się zauważyć przy badaniu zgniotu metali, spowodowane jest przez zanik równomiernego wydłużenia i odpowiada końcowi pierwszego stopnia zgniotu. Przy wyższych zgniotach zachodzi jedynie wydłużenie przewężeniowe.

Granice pierwszego stopnia zgniotu (Z_1) można obliczyć z wystarczającym przybliżeniem na podstawie wzoru prof. Krupkowskiego¹³⁾, o ile się zna wydłużenie równomierne metalu niezgniecionego (a). Dla żelaza otrzymujemy wtedy:

$$Z = 100 \frac{a}{a + 100} = 100 \frac{12,4}{12,4 + 100} = 11\%$$

gdy doświadczenie wskazuje na granicę pierwszego stopnia zgniotu przy 12^{0/0}.

Tablica II.

Pomiary twardości. Z — zgniot w %, H — twardość w kg/mm^2 ,
 k — stosunek wytrzymałości na rozzerwanie do twardości.

Z	H	$k = \frac{R}{H}$	Z	H	$k = \frac{R}{H}$
0.0	108	0.340	40.2	184	0.302
1.0	111	0.337	45.6	188	0.305
3.0	120	0.327	50.0	191	0.306
4.25	124	0.326	54.6	194	0.308
8.0	139	0.311	58.4	198	0.308
5.5	129	0.321	61.7	200	0.310
9.0	143	0.313	68.5	205	0.316
10.2	147	0.310	73.9	209	0.314
12.75	154	0.309	79.1	213	0.315
15.0	159	0.304	82.9	217	0.313
17.5	163	0.301	85.0	219	0.320
19.6	167	0.298	88.0	222	0.318
24.8	172	0.297	90.3	224	0.324
27.9	174	0.300	92.2	227	0.330
31.3	178	0.299	93.9	231	0.340
35.0	181	0.301	96.2	241	0.359
38.5	184	0.299	97.6	263	0.372

¹³⁾ Krupkowski, Mechaniczne własności miedzi, Prace Zakładu Metalurgicznego P. W. t. II, Nakł. Akad. Nauk Techn. 1930 r., str. 27, wzór (37).

Wynik pomiarów twardości. Tablica II i rys. 6 wskazują twardość *Brinella* (H) w zależności od zgniotu oraz stosunek wytrzymałości na rozerwanie do twardości

$$k = \frac{R}{H}.$$

Widzimy na wykresie (rys. 6), że przebieg krzywej twardości jest analogiczny do przebiegu krzywej wytrzymałości na rozerwanie (R , rys. 5). Pomiędzy temi dwiema własnościami niema jednak ścisłej proporcjonalności jak na to wskazuje wartość współczynnika k . Spada on nieco na początku pierwszego stopnia zgniotu, utrzymuje się na stałym prawie poziomie w obrębie drugiego stopnia i wzrasta znowu pod koniec trzeciego stopnia zgniotu. Wiadomo, że dla stali bardzo miękkiej wynosi $k = 0,345$ i spada dla stali twardej do $k = 0,321$ (Grard)¹⁴.

Wyżarzanie. Próbki o rozmaitym stopniu zgniotu wyżarzane były przez 1½ godziny w atmosferze wodoru przy temperaturach od 300^o do 1000^o. Po wyżarzeniu inkludowano próbki i polerowano je jak do mikrografji. Próbki te trawiono 3% roztworem wodnym kwasu azotowego dla pomiaru wielkości kryształów, poczem polerowano je ponownie i badano twardość na aparacie Le Grix robiąc odciski 1 mm kulką pod ciśnieniem 12 kg, jak przy pomiarach próbek zgniecionych.

Wyniki badań twardości w zależności od stopnia zgniotu i od temperatury wyżarzania podane zostały w tablicy III.

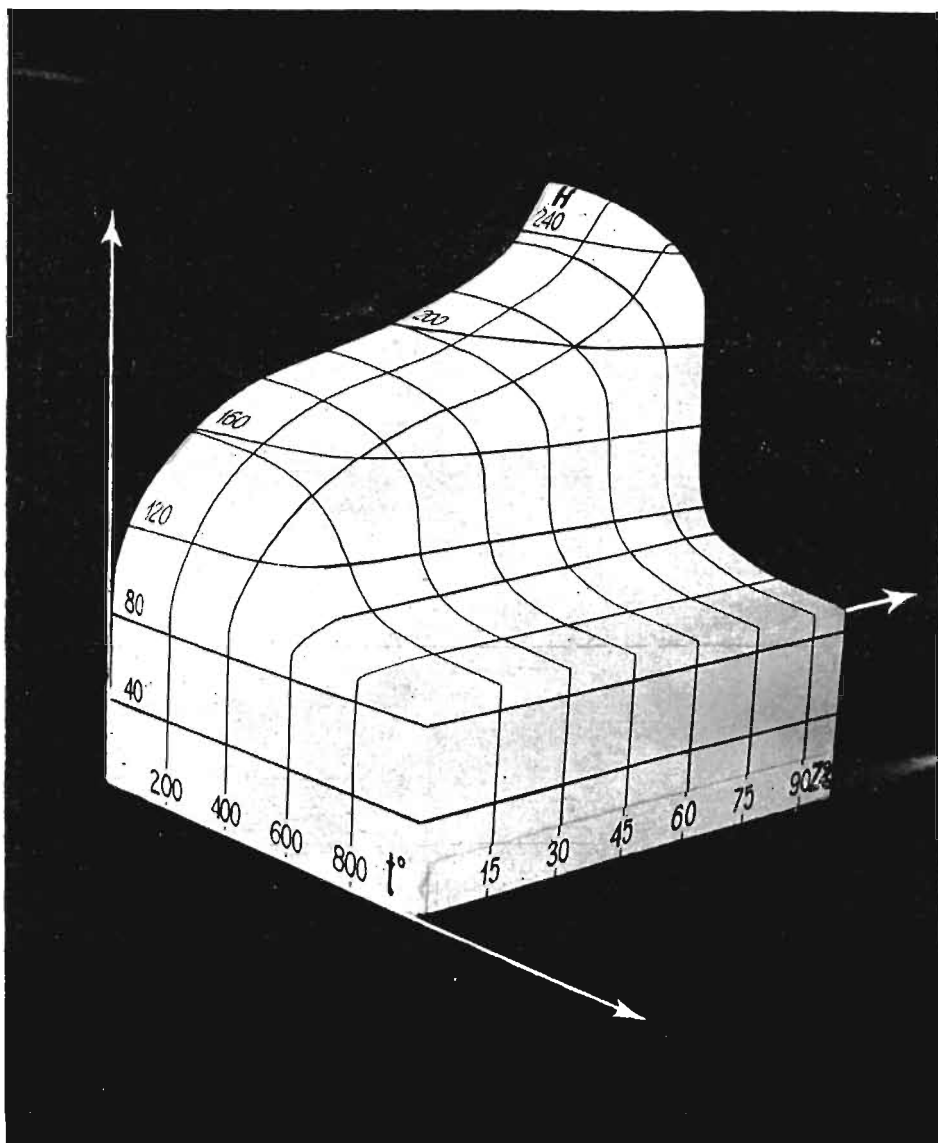
Na podstawie tych cyfr wykonany został model gipsowy, przedstawiony na rys. 7.

Na tym modelu widzimy powyżej 500^o charakterystyczny spadek twardości, wywołany przez ustąpienie zgniotu i rekrytalizację materiału.

Na rys. 8-ym uwidocznione zostały trzy przekroje pionowe tego modelu odpowiadające zgniotom 2%, 54% i 98%.

Widzimy na tym wykresie, że przy wysokim i średnim zgniocie dość gwałtowny spadek twardości następuje pomiędzy 525^o i 550^o. Natomiast przy słabym zgniocie przebieg krzywej jest bardziej łagodny.

¹⁴) Revue de Métall. 8 — 244 — 1911.



Rys. 7.

Zmiana twardości zgniecionego żelaza w zależności od temperatury wyżarzania.

H — twardość; t — temperatura wyżarzania; Z — stopień zgniecia w %.

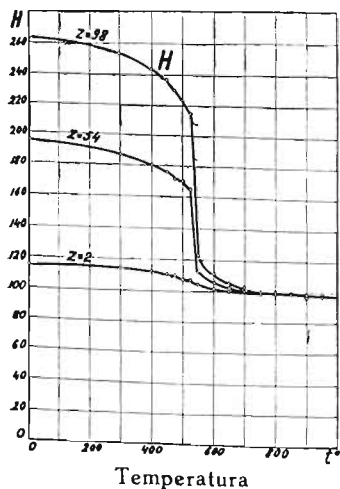
Już powyżej tych temperatur daje się zauważyć stopniowe zmniejszanie twardości, zwłaszcza przy silnym zgnieciu, świadczące,

Tablica III.

Twardość w zależności od stopnia zgniotu i od wyżarzania. Z — zgniot w %;
 t — temperatura wyżarzania.

Z_0^0 °C	2	4	6	8	12	17.0	24.0	31.0	40.0	54.0	60.0	70.0	80.0	90.0	92.0	96.0	98.0
0	115	125	133	141	150	163	173	179	185	195	199	205	214	228	240	250	263
300	114	121	127	135	144	154	165	171	177	186	191	196	205	220	231	241	253
400	112	116	122	130	138	146	156	164	171	180	184	189	198	212	222	232	243
450	110	113	116	125	133	141	150	157	166	175	180	185	193	206	215	225	236
475	109	111	113	122	130	138	147	155	164	172	177	182	190	203	212	221	230
500	107	110	111	120	126	134	143	150	159	169	172	179	185	199	208	215	225
525	106	107	108	116	122	130	140	146	155	165	169	174	182	192	200	207	215
550	105	105	106	110	110	111	112	113	114	115	116	118	117	112	117	121	121
600	103	103	104	105	105	106	106	107	107	106	108	109	106	105	109	109	109
650	100	100	100	101	101	101	100	102	102	102	100	103	104	105	103	105	105
700	99	98	99	99	99	100	100	99	101	102	99	103	103	103	103	103	103
750	98	98	98	98	98	98	98	98	98	99	100	99	100	100	99	100	100
800	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	97	99	98
850	99	98	98	98	98	97	97	99	98	98	97	98	98	98	98	98	98
900	96	97	97	97	98	99	97	97	97	97	98	97	99	98	96	98	97
950	96	97	96	96	96	98	97	97	97	97	97	98	97	97	97	96	96
1000	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96

Twardość



Rys. 8.

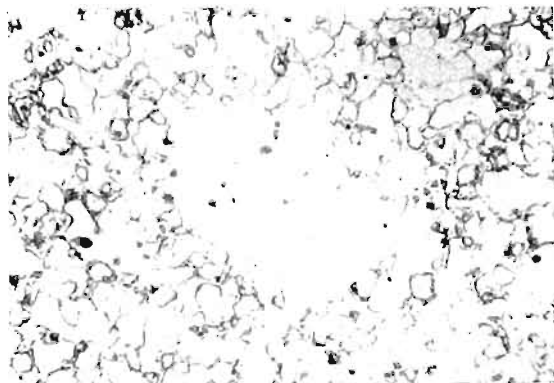
Zależność twardości od zgniotu (Z) i od temperatury wyżarzania (t).

że nawet poniżej temperatury regeneracji metalu możliwe jest odpuszczanie, zmieniające jego własności mechaniczne.

Wzrost kryształów. Wyżarzanie po zgnioście powoduje znaczny wzrost kryształów, zwłaszcza przy słabych zgniotach, jak to wykazał Chapell¹⁵⁾. Zazwyczaj przyjmuje się, że temperatura najbardziej sprzyjająca wzrostowi kryształów żelaza i stali ograniczona jest punktami przełomowymi A_1 i A_3 , jednakże Charpy¹⁶⁾, który pierwszy zauważył to zjawisko, zaznacza, że uwidocznione zostaje ono zwłaszcza w stalach zawierających większą ilość fosforu.

W naszych badaniach pomiar przeciętnej wielkości krzysztalów wykonany był na próbkach użytych do pomiaru twardości.

Bezpośrednio po spadku twardości pomiędzy 525° i 550° nie daje się jeszcze zauważyć zmiana budowy i metal zachowuje nadal pseudomorficzne pozory zgniotu. Dopiero powyżej 600° dają się zauważyć pojedyncze ośrodki rekryystalizacji, dokoła których tworzą się gniazda większych kryształów jak to widać na rys. 9. Poniżej tej temperatury rekryystalizacji pomiar wielkości jest bardzo niepewny i podane liczby mogą być uważane tylko za orientacyjne.



Rys. 9.
Początek rekryystalizacji
zgniecionego żelaza. Tra-
wienie kwasem azotowym.
Pow. = 160.

Przy początkach rekryystalizacji mamy do czynienia z metalem niejednorodnym, zawierającym nieliczne większe kryształy na tle pozornie nie podległym rekryystalizacji.

Wyniki pomiarów wielkości kryształów w zależności od temperatury wyżarzania wskazane zostały w tablicy IV.

¹⁵⁾ Chapell, J. of Iron a Steel Inst. 89 — 460 — 1914. Ferrum, 13 — 6, 17 — 1915/16.

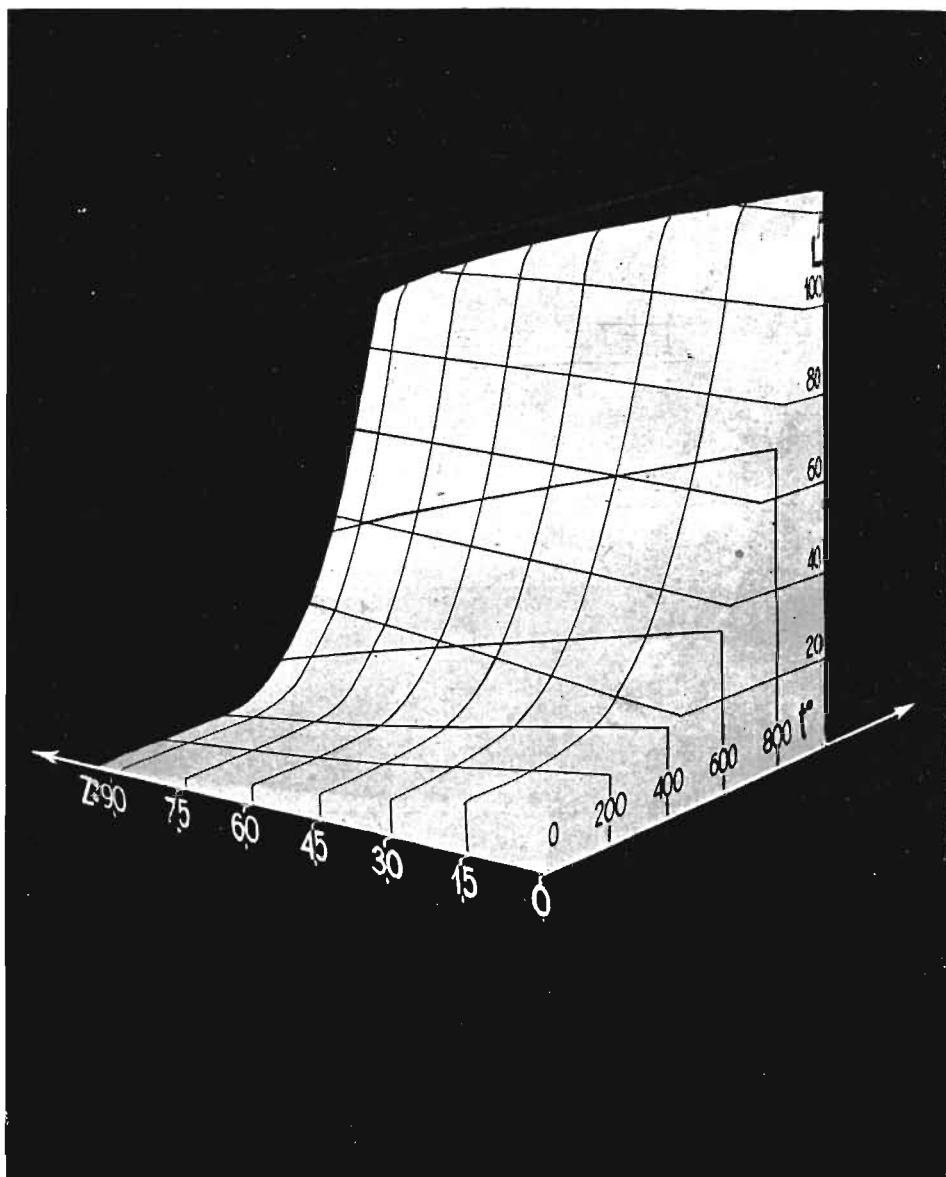
¹⁶⁾ Charpy, R. de Métall. 7 — 655 — 1910; 8 — 371 — 1911.

Tablica IV.
Wielkość kryształów, wyrażona w mikronach (0,001 mm) w zależności od stopnia zgniotu i od temperatury wyzarzania.
Z — zgniot w %, t — temperatura wyzarzania.

$\frac{z\%}{t^{\circ}C}$	2	4	6	8	12	17,0	24,0	31,0	40,0	54,0	60,0	70,0	80,0	90,0	92,0	96,0	98,0
0	13,0	12,5	12,0	11,5	10,0	9,0	8,0	6,5	4,5	2,5	2,0	2,0	1,5	1,5	1,0	0,5	0,0
300	15,0	14,5	14,0	14,5	13,0	11,5	10,0	9,0	6,5	4,5	4,0	3,0	1,5	1,5	1,0	0,5	0,0
400	17,5	17,0	16,0	16,0	15,0	14,0	12,5	11,0	9,0	6,0	5,0	3,5	2,0	2,0	1,5	1,0	0,5
450	19,5	19,0	18,0	18,5	17,0	16,0	14,0	12,5	10,5	7,5	6,0	4,0	2,5	2,0	2,0	1,5	0,5
475	21,0	20,0	19,0	19,5	18,0	17,0	15,0	13,5	11,5	8,5	7,0	5,0	3,0	2,5	2,5	2,0	1,0
500	22,5	22,0	21,5	21,0	19,0	18,5	17,0	15,0	12,5	10,0	8,0	6,0	4,0	3,0	3,0	2,5	1,5
525	25,0	24,0	24,5	23,0	21,0	20,0	18,0	16,5	14,0	11,0	9,0	7,0	5,0	4,0	3,5	3,0	2,0
550	27,0	26,0	25,5	25,0	23,0	22,5	20,0	18,5	16,0	13,0	10,0	9,5	7,0	6,0	5,0	4,0	3,5
600	32,5	32,0	31,5	31,0	29,0	28,5	26,0	24,0	21,5	17,5	16,0	14,5	11,5	10,0	9,0	8,0	7,0
650	40,0	38,0	37,0	37,5	36,0	35,0	32,5	30,0	27,5	24,0	22,0	20,0	16,5	15,0	14,0	13,0	12,0
700	47,5	46,0	45,5	45,0	43,0	42,5	40,0	38,5	35,0	31,0	29,0	27,0	23,5	21,0	20,0	19,0	17,5
750	55,0	54,0	53,5	53,0	52,0	51,0	49,0	47,5	45,0	40,0	37,0	35,0	32,0	30,0	27,5	26,0	25,0
800	65,0	64,0	63,5	63,0	62,0	61,5	60,0	58,0	55,0	50,0	47,0	45,0	41,5	39,0	36,5	34,0	33,5
850	76,5	76,0	75,5	75,0	74,0	73,0	71,0	70,0	67,5	62,2	60,0	57,0	53,0	50,0	48,0	46,0	44,0
900	90,0	89,0	88,5	88,0	87,0	86,5	85,0	83,0	80,0	75,0	72,0	70,0	63,5	59,0	61,0	59,0	57,5
950	105	103	102,5	102,0	102	101,5	100,0	98,0	95,0	91,0	88,0	85,0	81,0	79,0	76,0	74,0	72,5
1000	122	121	120	120	119,5	119	117,0	115	113	110	107	104	100,0	97,0	94	92,0	90,0

Wielkość kryształów

Na podstawie tych wyników sporządzony został model gipsowv. przedstawiony na rys. 10.



Rys. 10.

Zależność wielkości kryształów od zgniotu (Z) i od temperatury wyżarzania (t).

Wyniki te potwierdzają obserwację, że przy jednakowych warunkach wyżarzania wzrost kryształów większy jest dla słabszych zgniotów niż dla mocniejszych. Natomiast przy określonym zgniocie wielkość kryształów stale wzrasta w zależności od temperatury wyżarzania i nie daje się zauważyć żadne maximum kryształów w obrębie temperatur punktów przełomowych A_1 i A_3 .

Prawdopodobnem więc się wydaje, że maksymalny wzrost kryształów w obrębie punktów przełomowych jest nie tylko wzmacniany ale i wywołany przez obecność fosforu w ilości większej aniżeli w żelazie Armco (0,024%).

Na rys. 11-ym przedstawione zostały trzy przekroje modelu, odpowiadające zgniotom 2%, 54% i 98%.

Twardość rzeczywista. Zasada pomiaru twardości metodą Brinella polega na znalezieniu stanu równowagi pomiędzy naciskiem kulki i sprężystą reakcją śladu odcisku tej kulki. Przy wykonaniu pomiaru dokonywuje się równocześnie zgniot badanego metalu, tak że równowagę ciśnienie kulki metal nie w tym stanie jaki pragniemy zbadać, lecz zgnieciony w stopniu nam nieznanym. Otrzymujemy więc twardość większą, niż gdyby na ciśnienie kulki reagował metal w stanie pierwotnym, czyli nie zgnieciony.

Dla uzyskania tej rzeczywistej twardości można zastosować metodę, wskazaną przez Hanriota¹⁷⁾, według której po wykonaniu odcisku twardości wyżarza się próbkę powyżej temperatury rekryształizacji i powtarza się odcisk na tem samym miejscu. Po kilkudziesięciu takich kolejnych pomiarach i wyżarzaniach, otrzymana liczba twardości przestaje wzrastać co wskazuje na ustalenie się równowagi pomiędzy ciśnieniem kulki i nie podlegającym już zgniotowi śladem odcisku.

Pomiar twardości rzeczywistej odbywał się równolegle na 2 próbkach żelaza Armco o średnicy 20 mm. Na jednej z nich wykonywano kolejne odciski twardości kulką 10 mm pod naciskiem 500 kg na prasie Amslera, na drugiej próbce odcisk był skuteczniejszy stożkiem o kącie 120° pod ciśnieniem 150 kg otrzymanym za pomocą aparatu firmy Alpha. W obu pomiarach za liczbę twardości przyjmowano stosunek ciśnienia w kg do powierzchni odcisku wyrażonej w mm². Wyżarzanie odbywało się przy 650°.

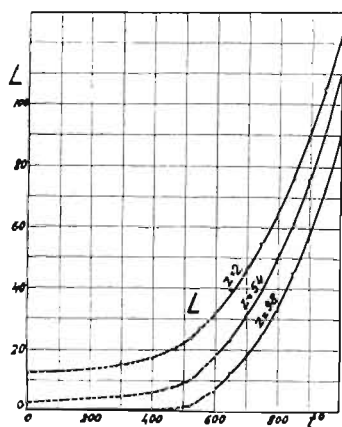
Wyniki pomiarów wskazane zostały w tablicy V i na rys. 12-ym.

¹⁷⁾ Hanriot, Revue de Métall. 10 — 595 — 1913.

T a b l i c a V.

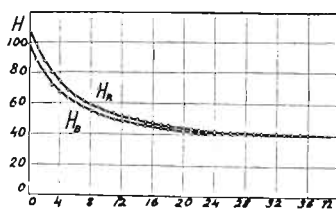
Twardość rzeczywista. n —ilość wyżarzeń. H_R —twardość otrzymana stożkiem o kącie 120 pod ciśnieniem 150 kg. H_B —twardość otrzymana kulką 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

n	H_R	H_B	n	H_R	H_B	n	H_R	H_B
0	109,0	98,0	11	53,0	50,0	22	42,5	42,0
1	98,0	89,0	12	51,5	48,5	23	42,0	41,5
2	87,5	80,0	13	50,0	48,0	24	41,5	41,0
3	80,0	72,5	14	49,0	47,0	25	41,5	41,0
4	73,0	66,0	15	48,0	45,5	26	41,0	41,0
5	68,0	63,0	16	47,0	45,0	27	41,0	41,0
6	65,0	60,0	17	46,0	44,0	28	40,5	40,5
7	61,0	57,5	18	45,0	43,5	29	40,5	40,5
8	59,0	55,0	19	44,0	43,0	30	40,0	40,0
9	57,0	52,0	20	43,5	42,5	31	40,0	40,0
10	54,0	51,0	21	43,0	42,0	32	40,0	40,0



Temperatura
Rys. 11.

Zmiana wielkości kryształów zgniecionego żelaza w zależności od temperatury wyżarzania. L —wielkość kryształów w mikronach; t —temperatura wyżarzania; Z —stopień zgniotu w %.



Ilość wyżarzeń.
Rys. 12.

Pomiar twardości rzeczywistej; n —ilość wyżarzeń; H_R —twardość otrzymana stożkiem o kącie 120° pod ciśnieniem 150 kg H_B —twardość otrzymana kulką 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

Widzimy na wykresie (rys. 12), że próba stożkiem daje liczbę twardości nieco większą niż próba kulką. Po trzydziestu kilku wyżarzaniach oba pomiary prowadzą do wspólnej twardości rzeczywistej, zbliżonej do 40. Początkowa różnica wyników pomiaru stożkiem i kulką spowodowana więc była głównie odmiennym zgniotem śladu odcisku.

Wnioski.

1. Zbadane zostały dla żelaza, w zależności od zgniotu, wytrzymałość na rozerwanie, granice sprężystości, wydłużenie całkowite, wydłużenie równomierne, wydłużenie przewężeniowe, przewężenie i twardość.
2. Stwierdzono, że przy zgniocie żelaza mogą być wyróżnione trzy stopnie. W pierwszym do 12^{0/0} zgniotu dąży do zaniku wydłużenie równomierne. W ostatnim dąży do zaniku przewężenie, natomiast mocno wzrastają twardość i wytrzymałość na rozerwanie, przekraczając przeszło dwukrotnie swą wartość pierwotną.
3. W drugim stopniu zgniotu stosunek wytrzymałości do twardości zachowuje wartość stałą ($k = 0,3$), natomiast wzrasta w pierwszym i w trzecim okresie.
4. Zanik zgniotu, któremu towarzyszy zmniejszenie twardości, odbywa się zwłaszcza pomiędzy 525⁰ i 550⁰, gdy rekrytalizacja, widoczna pod mikroskopem rozpoczyna się dopiero powyżej 600⁰.
5. Wzrost kryształów zgniecionego żelaza przy wyżarzaniu odbywa się regularnie aż do 1000⁰ i nie daje się zauważyć maximum tego wzrostu pomiędzy punktami przelomowymi A_1 i A_3 obserwowane dla żelaza i stali przy większej zawartości fosforu.
6. Na rzeczywistą twardość żelaza, mierzoną metodą kolejnych odcisków, otrzymano wartość 40 jednostek Brinella.

R É S U M É *)

L'écrouissage des métaux est depuis longtemps appliqué dans l'industrie, comme l'indique Réaumur dans son *Art de l'épinglier*

*) C. R. 193 — 38 — 1931.

(1761). Au point de vue métallographique, les premières études sur l'écrouissage furent faites par M. Charpy (1893).

En ce qui concerne l'écrouissage du fer, les études faites par M. Goerens (1913) et M. Altpeter (1915) sur un nombre restreint d'échantillons n'ont pas donné de résultats suffisamment complets.

Notre étude a porté sur le fer Armco de fabrication française contenant au total moins de 0,15 pour 100 d'impuretés. La déformation obtenue par étirage était évaluée en pour 100 de la réduction rapportée à la section primitive, soit

$$z = 100 \frac{S_0 - S_1}{S_0} .$$

En étudiant les coefficients des propriétés mécaniques, nous avons cru utile de séparer dans l'allongement total à la rupture (A), l'allongement proportionnel (a) mesuré par la réduction de la section de l'éprouvette aux environs de ses traits extrêmes et l'allongement par striction (b) défini par la relation $b = A - a$.

Les résultats des mesures des propriétés mécaniques, en fonction de l'écrouissage, sont donnés sur les diagrammes de la figure 5. On y voit nettement trois phases de l'écrouissage. La première, caractérisée par la chute de l'allongement proportionnel a , s'étend jusqu'à un écrouissage de 12 pour 100. La dernière, caractérisée par la chute de la striction C et une montée rapide de la résistance de la traction R ainsi que de la dureté H (fig. 6), s'étend au-dessus d'un écrouissage de 90 pour 100. Au delà de la première phase, l'allongement à la rupture ne se fait que par striction et un coude accentué manifeste sur la courbe A ce changement du mode de rupture (fig. 5).

Le recuit après écrouissage produit, au dessus d'une certaine température la régénération des cristaux ce qui se manifeste par une chute de la dureté (H) et par l'augmentation moyenne des dimensions des cristaux (L), comme le montrent les figures 8 et 11 pour des écrouissages de 2, 8, 54 et 98 p. 100. Nous y voyons qu'un recuit au dessus de 500° fait tomber, assez brusquement la dureté, alors que les dimensions des cristaux croissent d'une façon parfaitement continue.

Comme l'essai de dureté à la bille ou au cône produit un écrouissage du métal étudié, nous avons déterminé la vraie dureté du fer par la méthode des empreintes successives proposée par

M. Hanriot (1913). Après chaque essai de dureté, le métal était recuit à 650° et une nouvelle empreinte était faite à la même place que l'ancienne. La figure 12 nous montre qu'après une trentaine de recuits la dureté se stabilise à un nombre voisin de 40 aussi bien pour l'essai à la bille (H_B) que pour celui fait au cône (H_R). La différence entre ces deux essais provenait donc surtout d'un écrouissage différent du métal.

Nous voyons combien l'écrouissage donne un moyen puissant pour le durcissement des métaux malléables. Une étude plus approfondie des phénomènes de l'écrouissage faciliterait probablement beaucoup le travail par estampage à froid, qui est de plus en plus répandu dans l'industrie.

Stopy srebra z miedzią.

W. BRONIEWSKI i S. KOŚLACZ.

Zarys historyczny. Stopy srebra z miedzią należą do stopów legalnych ustalanych i kontrolowanych przez państwowe urzędy probiercze. W zakresie od 97 do 50% srebra są one używane do bicia monet i do wyrobu naczyń stołowych.

Budowa stopów srebra z miedzią jest nader prosta, gdyż składa się z dwóch roztworów stałych granicznych i z ich mieszaniny.

Pierwsze badania nad budową tych stopów wykonali Heycock i Neville ¹⁾ ustalając likwidus krzywej topliwości. Bardziej dokładna analiza termiczna zaopatrzona w solidus wykonana została przez Friedrich i Leroux²⁾ oraz przez Lepkowskiego³⁾.

Friedrich i Leroux wskazują eutektykę przy 778° i przy 71,9% srebra; przy temperaturze likwidusu roztwór stały od strony srebra sięga 6% miedzi, ale przy zwykłej temperaturze nawet stop o zawartości 1% miedzi wykazuje niejednorodność pod mikroskopem.

Lepkowski podaje eutektykę przy 778° i 73% srebra, zaś roztwory stałe graniczne ustala na 6% miedzi i 3% srebra.

Przewodnictwo elektryczne tych stopów badane było przez Matthiessena⁴⁾, Matthiessena i Vogta⁵⁾, Strouhala i Barusa⁶⁾ oraz Kurnakowa, Puschina i Senkowskiego⁷⁾.

¹⁾ Heycock i Neville, Phil. Trans. R. S. (A) — 189 — 25 — 1897.

²⁾ Friedrich i Leroux, Metallurgie, 4 — 297 — 1907.

³⁾ Lepkowski, Zs. anorg. Chem., 59 — 285 — 1908.

⁴⁾ Matthiessen, Phil. Trans. R. S. 150 — 161 — 1860; Pogg. Ann. 110 — 190 — 1860.

⁵⁾ Matthiessen i Vogt, Phil. Trans. R. S. 154 — 167 — 1864; Pogg. Ann. 122 — 19 — 1864.

⁶⁾ Strouhal i Barus, Abh. K. Böm. Gessel. d. Wiss. Mat. Nat. Kl. (6) — 12 — 1883/4, N. 14, 15.

⁷⁾ Kurnakow, Puschin i Senkowski, Zs. anorg. Chem. 68 — 123 — 1910.

Wyniki tych badań wskazują, że granice roztworów stałych zależą od temperatury wyżarzenia i szybkości studzenia próbek.

Temat zmiany granicy roztworów stałych w stopach srebra z miedzią w zależności od temperatury, zainteresował w ostatnich latach cały szereg badaczy i został dość szczegółowo opracowany.

O ile roztwory stałe graniczne w tych stopach ulegają rozkładowi przy obniżeniu temperatury, przewidywać było można polepszenie własności mechanicznych przez obróbkę termiczną, polegającą na hartowaniu przy możliwie wysokiej temperaturze i starzeniu przy odpuszczaniu przy temperaturze niższej.

Norbury⁸⁾ wykonał takie próby nad normalnym angielskim stopem (standard silver) zawierającym 92,5^{0/0} srebra i 7,5^{0/0} miedzi. Mógł on stwierdzić, że przez hartowanie przy 800⁰ cała miedź przechodzi do roztworu stałego i że odpuszczanie tego stopu przez ½ godziny przy 300⁰ powoduje wzrost twardości o 300^{0/0}, wytrzymałości na rozwanie o 50^{0/0} przy równoczesnym spadku wydłużenia o 50^{0/0}.

Możliwość obróbki termicznej stopów miedzi ze srebrem potwierdzają Fraenkel i Schaller⁹⁾ dla stopów zawierających od 3 do 20^{0/0} miedzi, uważając również 300⁰ za najwłaściwszą temperaturę odpuszczania po hartowaniu.

Ustalenie granic roztworów stałych granicznych w stopach miedzi ze srebrem w zależności od temperatury wykonano równorzędnie kilku metodami.

Johansson i Linde¹⁰⁾ czynią to, badając przewodnictwo elektryczne i znajdują roztwory stałe do 6,1^{0/0} miedzi i 8,2^{0/0} srebra, przy 750⁰ oraz do 2,4^{0/0} miedzi i 1,7^{0/0} srebra przy 350⁰.

Według Weinbauma¹¹⁾ röntgenogramy wskazują na roztwory stałe graniczne o zawartości 5^{0/0} miedzi i 3^{0/0} srebra w stopach hartowanych powyżej 440⁰. Te same wskazówki ma dawać badanie twardości.

Również za pomocą röntgenogramów badają Ageew i Sachs¹²⁾ roztwory stałe od strony srebra oraz Ageew, Hansen i Sachs¹³⁾ od strony miedzi. Znajdują oni w pobliżu temperatury eutektyki 8,8^{0/0} miedzi i 7,0^{0/0} srebra, w roztworze zaś w pobliżu zwykłych temperatur około 0,3^{0/0} miedzi i 0,1^{0/0} srebra.

⁸⁾ Fraenkel i Schaller, Zs. f. Metallkunde, 20 — 237 — 1928.

⁹⁾ Norbury, J. Inst. Met. 39 — 145 — 1928.

¹⁰⁾ Johansson i Linde, Zs. f. Metallkunde, 20 — 443 — 1928.

¹¹⁾ Weinbaum, Zs. f. Metallkunde, 21 — 397 — 1929.

¹²⁾ Ageew i Sachs, Z. Physik, 63 — 293 — 1930.

¹³⁾ Ageew, Hansen i Sachs, Z. Physik, 66 — 350 — 1930.

Hansen¹⁴⁾ bada rozpuszczalność przez hartowanie i obserwację mikrograficzną stopów bogatych w srebro i znajduje 9^{0/0} miedzi przy temperaturze eutektyki, 2,2^{0/0} w pobliżu 400⁰ i 1,7^{0/0} poniżej 300⁰.

Tą samą metodą oraz przez przewodnictwo elektryczne bada stopy srebra z miedzią Stockdale¹⁵⁾. Znajduje on przy temperaturze eutektyki roztwory stałe o zawartości 8,8^{0/0} miedzi i 8,2^{0/0} srebra, w pobliżu 400⁰ 1,1^{0/0} miedzi i 0,7^{0/0} srebra zaś przy zwykłej temperaturze 1^{0/0} miedzi w srebrze i całkowitą prawie nierozpuszczalność srebra w miedzi.

Próbki. Badania nasze obejmowały 15 parametrów fizycznych i mechanicznych własności, z których 5 tylko było badanych uprzednio.

Stopy wytworzone zostały w grafitowych tyglach w piecu kryptolowym, czyli w atmosferze mocno redukującej, poczem odlewane były do stalowych form o 18 mm. średnicy.

Przez walcowanie na zimno nadawano tym odlewom formy prętów o średnicy 6 mm. przy czem podlegały one po każdym 20^{0/0} zgńio-cie krótkiemu wyżarzaniu pomiędzy 600⁰ i 700⁰. Dalsze zmniejszanie średnicy do 5 mm. odbywało się przez przeciąganie, poczem próbki podlegały 12 godzinnemu wyżarzaniu przy 650⁰ w atmosferze dwutlenku węgla. Po ukończeniu wyżarzania próbki stygły, po wyjęciu z pieca, w powietrzu.

Analiza termiczna. Przy analizie termicznej stop wytworzony w tyglu grafitowym przetapiany był w elektrycznym piecu oporowym w tyglu z gliny ogniotrwałej z szybkością ogrzewania zbliżoną do 10⁰ na minutę. Krzywe topliwości przy ogrzewaniu i stygnięciu otrzymywano przez fotograficzne rejestrowanie zapomocą aparatu Rengade'a.¹⁶⁾

Wyniki tych pomiarów podane zostały w tablicy I i na rys. 1. Przez *S* oznaczona została na tablicy temp. solidusu, przez *L* — temp. likwidusu i przez *l* — długość przystanku eutektycznego, skorygowanego w stosunku do szybkości ochładzania.

Na podstawie tych danych można ustalić położenie eutektyki miedź-srebro przy 779⁰ i 71^{0/0} ciężarowych srebra, co lepiej zgadza się z wynikami pracy Friedricha i Leroux niż Lepkowskiego.

¹⁴⁾ Hansen, Zs. f. Metallkunde, 21 — 181 — 1929.

¹⁵⁾ Stockdale, J. Inst. Met. 45 — 127 — 1931.

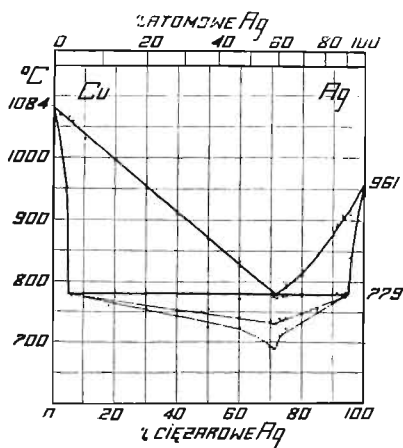
¹⁶⁾ W. Broniewski, Zasady Metalografji, str. 103.

Tablica I.
Właściwości fizyczne stopów miedzi ze srebrem.

% Ag cięż. at.	T o p l i w o ś ć						Przewodnictwo elektryczne		Termo- elektryczność		Napięcie elektrolityczne		Rozszerzal- ność	
	Ogrzewanie			Stygnięcie			$c \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^4$	$p \cdot 10^6 / 2q \cdot 10^8$	E_{min}	E_{max}	$d \cdot 10^6 / 2e \cdot 10^6$		
	S_1	L_1	I_1	S_2	L_2	I_2								
0 (Cu)	1084			1084			62,4	41,2	2,660	4,26	-0,0219	16,35	7,4	
2 1,2	1070			1068	1024		58,4	39,4	2,384	4,85	-0,0209	16,63	6,4	
5 3,0	1065			1062	932		54,2	34,1	2,162	5,30	-0,0210	16,56	6,3	
6 3,6	1059			1056	778	1,0								
10 6,2	1030			1028	778	2,0	54,3	34,0	2,141	5,51	-0,0295	17,12	4,2	
20 12,9	997			994	780	6,0	54,4	33,4	2,101	5,12	-0,0300	17,13	4,5	
30 20,0	951			952	778	9,3	53,8	33,8	2,155	5,02	-0,0245	16,95	6,0	
40 28,2	913			909	780	15,0	54,5	33,4	2,168	4,80	-0,0447	17,19	6,0	
50 37,1	872			870	779	22,0	54,5	33,4	2,180	4,53	-0,0337	17,50	4,1	
60 46,9	832			825	877	22,4	55,0	33,8	2,189	4,13	-0,0377	17,57	5,1	
70 57,9	780			780	780	34,0	54,8	33,6	2,214	4,44	-0,0366	18,63	4,9	
71 59,1	776			775	775	35,7								
72 60,2	778			775	775	33,0								
73 61,4	780			780	780	27,0	54,8	33,2	2,209	3,94	-0,0523	18,39	4,2	
74 62,6	787			780	776	25,4								
75 63,9	795			790	777	22,1	54,6	33,6	2,196	3,50	-0,0480	18,40	5,8	
80 70,2	820			810	778	19,0	54,8	33,0	2,196	3,50	-0,0480	18,43	7,1	
83,4 74,7														
85 77,0	845			842	778	11,2	55,0	33,3	2,228	3,16	-0,0979	18,87	4,2	
85,7 77,9														
87 79,8														
87,5 80,4														
90 85	883			876	780	4,4	54,2	34,1	2,181	2,91	-0,0908	18,40	7,7	
91,5 86,4	892			894	780		55,4	33,2	2,220	2,83	-0,1093	18,38	6,6	
92,5 88,0							55,4	33,3	2,220	2,83	-0,1379	18,61	6,8	
93 88,7							55,6	33,2	2,214	2,45	-0,1472	18,60	7,6	
94 90,2	909			906	780	2,2								
95 91,8	902			909	783	2,0	55,9	33,8	2,228	2,16	-0,1362	18,79	6,7	
98 98,6	943			945	916		58,4	34,4	2,254	2,83	-0,1734	18,91	6,6	
100 (Ag)	961			961	961		66,5	38,2	2,365	3,03	-0,1700	18,83	7,1	

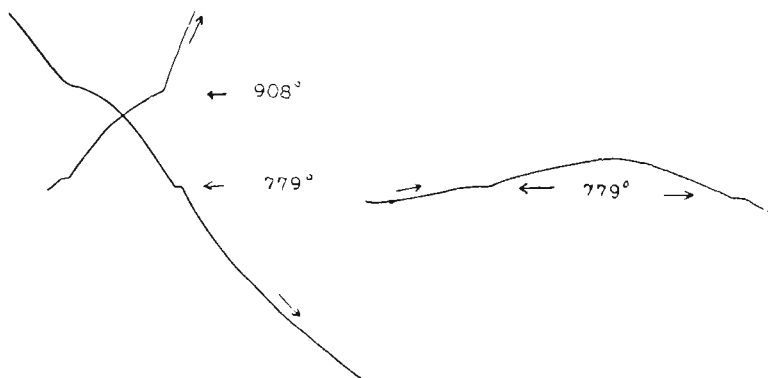
Ostatnie ślady przystanku eutektycznego dają się zauważyć w stopach o 6% miedzi i 6% srebra. Te granice roztworów stałych są szcuplejsze od dających się stwierdzić przez hartowanie.

Dla ustalenia czy ta rozbieżność nie zanika przy mniejszej szybkości oziębiania stopów podczas analizy termicznej zastosowano do stopów, które dawały się ujednostajnić przez hartowanie, zaś wykazywały eutektykę przy krzepnięciu, trzaskrotnie bardziej powolny tryb zmiany temperatury. Stopy te ogrzewano o kilkanaście stopni ponad temperaturę eutektyki, poczem z taką samą powolnością je studzono. Nie powodowało to jednak zaniku przystanków eutektycznych, jak to widać na rys. 2.



Rys. 1.

Wykres topności i krzywa przystanków przy ogrzewaniu (kółka) i przy oziębianiu (kwadraciki).



Rys. 2.

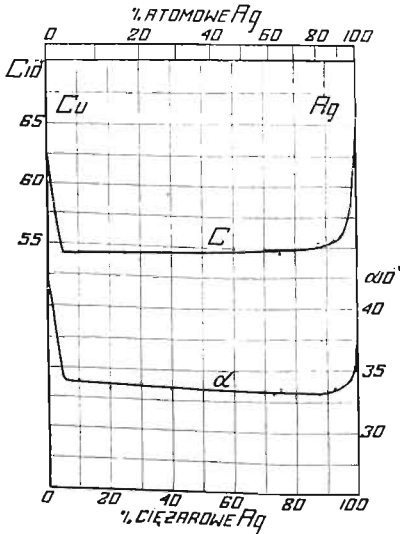
Wykresy ogrzewania i oziębiania stopu o zawartości 93% srebra i 7% miedzi. Na wykresie z prawej strony zmiana temperatury jest trzechkrotnie powolniejsza niż na wykresie z lewej strony (reprodukcja oryginalnych wykresów).

Taki stan wskazuje prawdopodobnie na bardzo powolną dyfuzję pomiędzy kryształami pierwotnie wydzielonemi i pozostałą cieczą, tak, że skład tej ostatniej sztucznie zostaje nieco zbliżony do składu eutektycznego i wcześniej wykazuje pierwsze ślady przystanków eutektycznych, niżby to zachodziło przy stałym utrzymywaniu równowagi pomiędzy składem cieczy i wydzielonemi kryształami.

Własności fizyczne. Własności te obejmują 7 parametrów badanych w taki sam sposób jak w poprzednich pracach. Odnośne wyniki wskazane zostały w tablicy I i na wykresach 3, 4 i 5.

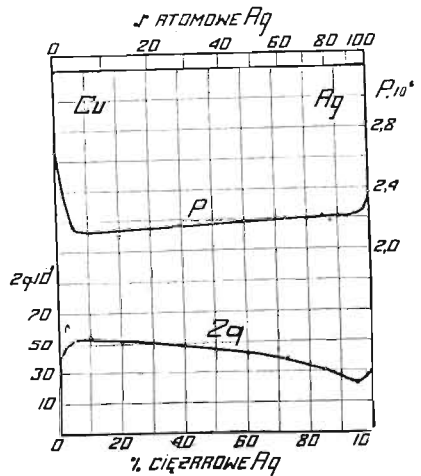
Przewodnictwo elektryczne i zmianę oporu elektrycznego z temperaturą podaje rys. 3-ci. Wykresy te wskazują dość ostre załamanie od strony miedzi i bardziej łagodne od strony srebra. Linja zbliżona do prostej i odpowiadająca mieszaninom zauważona być może w przybliżeniu od 5 do 93% ciężarowych srebra.

Zdolność termoelektryczna i jej zmiana z temperaturą przedstawione zostały na rys. 4-ym. Wygięcia odpowiadające roztworom stałym skierowane są w obu krzywych w tym samym kierunku od strony srebra i w kierunkach przeciwnych od strony miedzi. Linja



Rys. 3.

C — przewodnictwo elektryczne przy 0° ; α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0° i 100° .

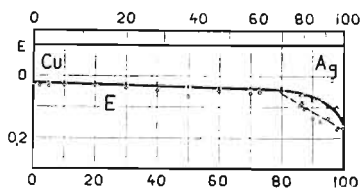


Rys. 4.

P — zdolność termoelektryczna przy 0° w voltach w stosunku do ołowiu; $2q$ — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy -78° + 100° .

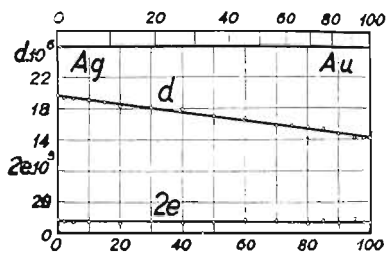
odpowiadająca mieszaninom daje się ustalić w przybliżeniu również od 5 do 95% srebra.

Napięcie elektrolityczne badane w normalnym roztworze siarczanu miedziowego w stosunku do normalnej elektrody rtęciowej przedstawione jest na rys. 5-tym.



Rys. 5.

Napięcie elektrolityczne w woltach badane w normalnym roztworze siarczanu miedziowego w stosunku do elektrody rtęciowej (krzyżyki oznaczają wartości maksymalne, krążki — wartości minimalne).



Rys. 6

d — współczynnik rozszerzalności przy 0° ; $2e$ — zmiana współczynnika rozszerzalności pomiędzy 17° i 444° .

W porównaniu do wyników otrzymanych przez Herschkovitscha¹⁷⁾, nie wykazuje ten wykres spadku zresztą dość słabego, w pobliżu miedzi. Są to różnice nieznaczne o ile się uwzględni niepewność samej metody. Np. badania napięcia elektrolitycznego wykonane w normalnym roztworze azotanu amonowego w stosunku do elektrody węglowej, wykazują dość znaczny spadek napięcia wartości maksymalnych w pobliżu eutektyki dla stopów bogatszych w srebro, aczkolwiek teoretycznie taka zmiana potencjału nie dałaby się przewidzieć.

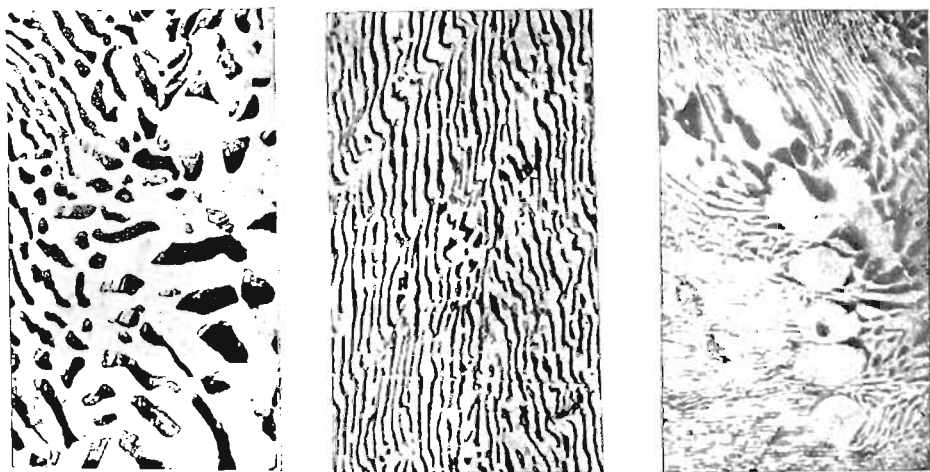
Rozszerzalność, badana pomiędzy temperaturą zwykłą i temperaturami wrzenia naftaliny i siarki, pozwala na obliczenie współczynnika rozszerzalności i jego zmiany z temperaturą, jak to przedstawia rys. 6-ty.

Oba te parametry dają na wykresie linje zbliżone do prostej, gdyż odchylenia leżą, jak się zdaje, w granicach błędów doświadczalnych.

Mikrografia. Za pomocą mikrografji badane były skład eutektyki oraz granice roztworów stałych.

¹⁷⁾ Herschkovitsch, Zs. phys. Chem. 27 — 123 — 1898.

Jak to wskazuje rys. 7, przy 70% ciężarowych srebra uwidoczni-
ne być mogą jeszcze na tle eutektyki nieco większe ciemne kryształy
roztworu stałego, bogatego w miedź, natomiast przy 72% srebra za-
uważyć się dają na tle eutektyki nieliczne zaokrąglone jasne kry-
ształy roztworu stałego bogatego w srebro. Stop o 71% srebra i 29%
miedzi składa się wyłącznie z eutektyki, zgodnie z wynikami analizy
termicznej.



Rys. 7.

Stopy srebra z miedzią zbliżone do eutektyki. Na lewo 70% srebra, po środku
71%, na prawo 72%. Trawione mieszaniną kwasu siarkowego i chromowego.
Pow. = 500.

W próbkach, przez nas badanych wyżarzanych przy 650°, roztwo-
ry stałe sięgały 5% miedzi i 4% srebra.

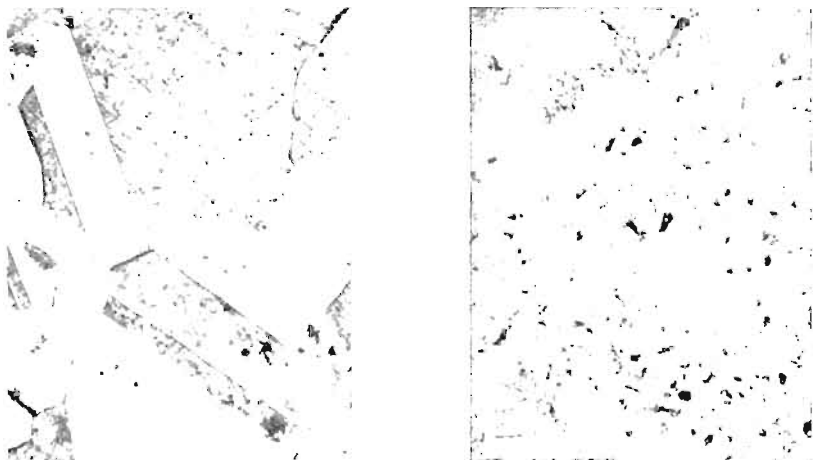
Po hartowaniu stopów, utrzymywanych w próżni przez 12 godzin
przy 750°, próbka, zawierająca 7% miedzi, zachowywała jeszcze je-
dnolitą budowę, gdy przy 8% miedzi dawały się już zauważyć pier-
wsze ślady segregacji (rys. 8).

W topach bogatych w miedź, jednolita budowa sięga 6% ciężaro-
wych srebra, zaś przy 7% wykazuje mikrografia pierwsze ślady wy-
dzielenia roztworu stałego bogatego w srebro (rys. 9).

Uzyskane przez nas granice roztworów stałych przy 750° najbar-
dziej są zbliżone do wskazanych ostatnio przez Stockdala (1931).

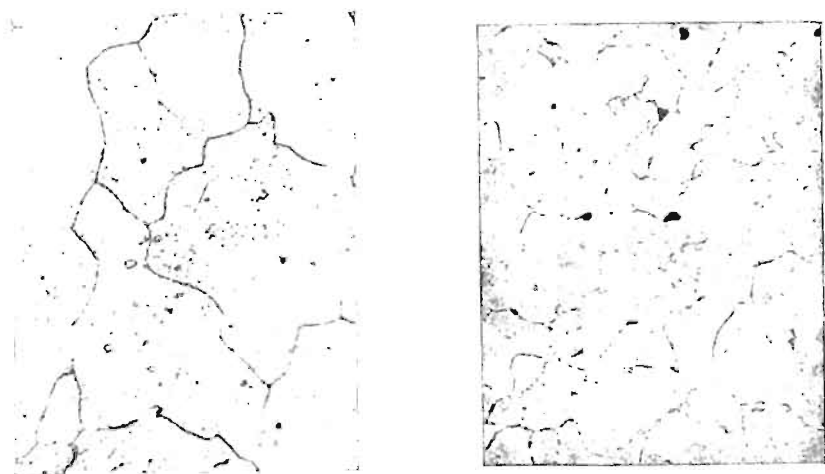
Własności mechaniczne. Śród mechanicznych własności stopów
srebra z miedzią, obejmujących 7 parametrów, badana była systema-

tycznie jedynie twardość przez Kurnakowa, Puschina i Senkowskiego¹⁹⁾. Według tych badań twardość miedzi ($H = 40$) wzrasta dość



Rys. 8.

Stopy srebra z miedzią, zbliżone do roztworu stałego granicznego bogatego w srebro, hartowane przy 750° . Na lewo 7% miedzi, na prawo 8%. Trawione mieszaniną roztworu cjanu potasowego i wody utlenionej. Pow. = 200.



Rys. 9.

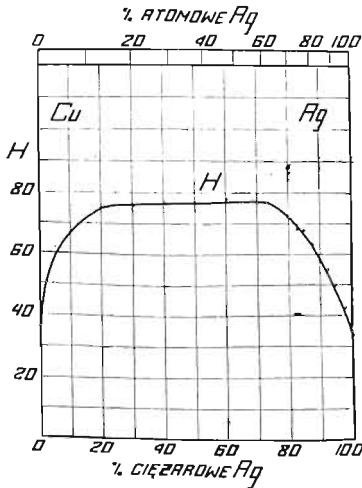
Stopy srebra z miedzią, zbliżone do roztworu stałego granicznego, bogatego w miedź, hartowane przy 750° . Na lewo 6% srebra, na prawo 7%. Trawione 10% roztworem nadsiarczanu amonowego. Pow. = 200.

¹⁹⁾ Kurnakow, Puschin i Senkowski, l. cit.

szybko do 7% srebra ($H = 58$), gdy twardość srebra ($H = 25$) wzrasta do 6% miedzi ($H = 50$); pomiędzy temi dwoma punktami załamania, twardość ma przebieg linjowy.

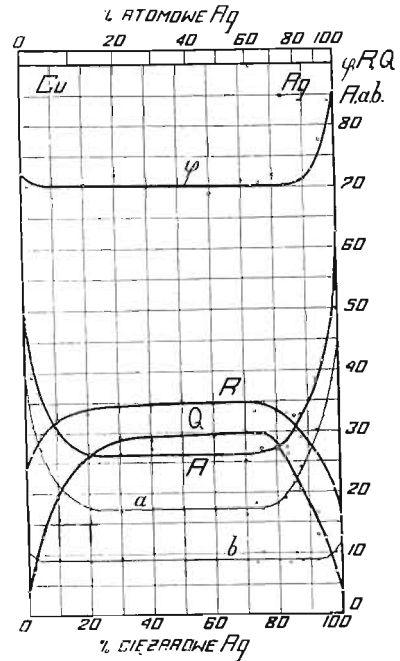
Porównywując te wyniki z naszymi (tablica II i rys. 10) widzimy, że przebieg linii prostej sięga tylko od 20 do 73% srebra, a więc obejmuje zakres znacznie węższy, natomiast twardość wynosi w tym obrębie przeciętnie 76 jednostek Brinella, a więc jest znacznie wyższa niż w poprzednich badaniach.

Różnice takie przypisać należy w pierwszym rzędzie temu, że stopy nasze nie były powoli studzone, lecz chłodzone w powietrzu po wyjęciu z pieca przy temperaturze 650° . Powodowało to korzystną obróbkę termiczną dającą się porównać do łagodnego hartowania.



Rys. 10.

Twardość stopów srebra z miedzią.



Rys. 11.

Własności mechaniczne wytrzymałościowe. R , wytrzymałość na rozzerwanie w kg na mm^2 ; Q , granica proporcjonalności w kg na mm^2 ; A , wydłużenie całkowite przy rozzerwaniu w $\%$; a , wydłużenie równomierne przy rozzerwaniu w $\%$; $b = A - a$, wydłużenie przewężeniowe w $\%$; φ , przewężenie w $\%$.

Właściwości mechaniczne, pochodzące z badań wytrzymałościowych na rozerwanie, podane zostały w tablicy II i na rys. 11.

Tablica II.
Właściwości mechaniczne stopów miedzi ze srebrem.

$\frac{0}{0}$ Ag cięż. atom.	R	Q	A	α	b	φ	H
0 0	24	4.0	50	39,5	10,5	72.0	
2 1,2	26,4	7,23	39,2	31.0	8,2	70,2	50,2
5 3.0	29,7	13,0	36,4	27,3	9,1	71,4	62,2
10 6.2	32,2	19,6	30,7	21,5	9,2	70,5	67,4
20 12.9	33,2	26,6	26,2	17,5	8,7	70,2	75,4
30 20.0	34,3	29,3	26,3	16,9	9,4	71,5	76,3
40 28,2	34,9	28,5	27,4	17,2	10,2	69,9	77,1
50 37,1	35,3	29,4	26,2	17,2	9,0	70,1	77,0
60 46,9	34,8	29,2	26,5	17,6	8,9	68,9	78,4
70 57,9	35,0	30,5	25,2	16,2	9,0	71,1	77,1
73 61,4	33,4	29,6	26,6	18,3	8,3	70,3	77,1
75 63,9	35,0	29,8	27,5	17,3	10,2	70,6	
80 70,2	33,4	27,4	27,3	18,2	9,1	72,2	72,3
83,4 74,7	33,3	26,6	27,4	19,0	8,4	70,1	68,3
85,7 77,9	29,8	21,7	32,8	22,6	10,2	72,6	67,9
87,5 80,4	28,7	20,5	32,7	24,3	8,4	70,8	63,3
90 85,0	27,9	17,7	35,1	26,2	8,9	71,2	57,7
92,5 88,0	26,5	16,4	39,3	30,5	8,8	72,5	55,0
92,8 88,4	25,8	13,7	36,4	26,6	9,8	70,2	
95 91,8	24,8	12,6	41,6	32,5	9,1	77,7	49,6
98 98,6	20,6	8,22	49,1	40,5	8,6	70,4	42,8
98 98,6	20,7	6,88	48,5	38,4	10,1	84,2	
100 100	16,1	3,84	62,5	49,7	12,8	85,5	34,3

Daje się zauważyć, że wytrzymałość na rozerwanie (R), wydłużenie całkowite (A) i wydłużenie równomierne (α) mają kształt ana-

logiczny do wykresu twardości i że takie same jak tam granice obejmuje płaska ich część środkowa.

Dla granicy proporcjonalności (Q) granice płaskiego maksimum zwięzają się (30—73% srebra) natomiast są one bardziej rozszerzone dla przewężenia (φ) i dla wydłużenia przewężeniowego (b).

Widzimy więc, że własności mechaniczne stopów srebra z miedzią ulegają znacznie wpływowi obróbki termicznej i że odnośne wykresy nie pozwalają na wysnuwanie jakichkolwiek ściślejszych wniosków dotyczących granic roztworów stałych.

Wnioski:

1. Eutektyka stopów srebra z miedzią ustalona została przez analizę termiczną i mikrografję na 779° i 71% ciężarowych srebra.
2. Roztwory stałe graniczne w stopach oziębianych w powietrzu po wyżarzaniu przy 650° mogą być ustalone na 5% miedzi i 4% srebra.
3. Roztwory stałe graniczne przy temperaturze eutektyki, wskazane przez analizę termiczną, wynoszą od 5 do 6% miedzi i od 5 do 6% srebra.
4. Roztwory stałe graniczne osiągnięte przez hartowanie przy 750° wynoszą 7,5% miedzi i 6,5% srebra.
5. Stopy zawierające od 2 do 95% ciężarowych srebra posiadają zadawalające własności techniczne, gdyż twardość ich przekracza 50 jednostek Brinella przy wydłużeniu przekraczającym 25% i przewężeniu nie niższym od 70%.

Winniśmy podziękować p. Inż. M. Śmiałowskiemu za pomoc przy badaniu rozszerzalności i napięcia elektrolitycznego, zaś p. Inż. J. Obrębskiemu za pomoc przy mikrografji.

RÉSUMÉ *)

Parmi les alliages précieux, ceux de l'argent avec le cuivre, connus depuis les temps les plus anciens, sont encore actuellement les plus répandus, surtout pour la frappe des monnaies et les services de table. Ils ont une structure très simple formée par deux solutions solides limites et leur mélange, ce qui fait citer, comme exemples classiques dans les cours de métallographie, les diagrammes de leurs propriétés physiques en fonction de la composition.

Notre étude avait pour but la détermination de quinze paramètres, dont cinq seulement avaient été étudiés précédemment.

Les résultats obtenus sont reproduits sur les figures.

*) Comptes Rendus 194 — 973. — 1932.

L'analyse thermique était faite par enregistrement photographique, très lent, à l'échauffement (après recuit) et au refroidissement. Le diagramme (fig. 1) nous indique l'eutectique à 779° et à 71 pour 100 d'argent. Les solutions solides fixées par la micrographie, paraissent s'étendre vers 750° à 7,5 pour 100 du côté de l'argent et à 6,5 pour 100 du côté du cuivre. Ces chiffres sont supérieurs à ceux des anciennes études (Lepkowski, 1908) et s'accordent aux données des recherches récentes (Stockdale, 1931).

Les propriétés physiques et mécaniques furent étudiées sur les alliages fondus dans des creusets de graphite au four à cryptol et transformés en fils de 5^{mm} de diamètre. Le recuit se faisait 12 heures à 650° dans de l'anhydride carbonique. Les mesures étaient faites par des procédés qu'un de nous avait déjà eu l'occasion d'appliquer à d'autres alliages.

Les courbes de la conductivité électrique du coefficient de température de la résistance (fig. 3) et de la dureté (fig. 10) diffèrent quelque peu par leur valeur absolue de celles qui furent établies par MM. Kurnakow, Puschin et Senkowski (1910), mais s'en rapprochent sensiblement par l'allure générale. La courbe de la force électromotrice de dissolution (fig. 5) montre, au voisinage du cuivre, une allure différente de celle indiquée par M. Herschkowitsch (1898).

Sur les diagrammes des propriétés mécaniques (fig. 11), la partie moyenne, peu différente d'une droite et censée représenter les mélanges, est de beaucoup plus restreinte que le domaine de ces mélanges. Ceci montre que tous les alliages en question subissent facilement un traitement thermique qui les améliore, par le simple fait d'un refroidissement dans l'air après recuit. Le dépôt de cristaux très petits provenant de la décomposition partielle des solutions solides, en est probablement la cause. Par un refroidissement assez lent, les limites des solutions solides peuvent être réduites au voisinage de 1 pour 100 à la température ordinaire.

Tous les alliages argent-cuivre, préparés dans une atmosphère réductrice, sont malléables et manifestent une forte striction (φ) et un allongement satisfaisant à la rupture (A). Il est à remarquer que cet allongement est dû surtout à l'amincissement uniforme de l'éprouvette (a) alors que la striction produit une augmentation de l'allongement (b) moins forte et sensiblement constante.

Par contre, la fusion des alliages argent-cuivre dans un milieu oxydant donne lieu à la formation de l'oxydure de cuivre, soluble dans l'alliage et modifiant sensiblement ses propriétés physiques et mécaniques.

O stopach glinu z krzemem.¹⁾

W. BRONIEWSKI i M. ŚMIAŁOWSKI.

Stopy glinu z krzemem znali już: Sainte-Claire Deville oraz Wöhler²⁾, ich zastosowanie techniczne jednak datuje się dopiero od czasu, kiedy A. Pacz opatentował postępowanie ulepszania tych stopów solami alkalicznymi³⁾, przez co osiągają one znacznie lepsze własności mechaniczne. Odtąd stopy o składzie bliskim eutektyce stosowane są w odlewnictwie lekkich metali pod nazwą „alpax” we Francji i Stanach Zjednoczonych, zaś „silumin” w Niemczech.

Budowa stopów glinu z krzemem nie jest złożona: dwa roztwory graniczne, o wąskim zakresie, w pobliżu glinu i krzemu oraz mieszaniny, tworzące eutektykę. Dokładnym badaniom poddane były jedynie własności mechaniczne stopów, zwłaszcza w bliskości składu eutektycznego, natomiast pozostałe własności fizyczne w całym zakresie koncentracji składników — z wyjątkiem analizy termicznej — nie były szczegółowo badane.

Niniejsza praca obejmuje: analizę termiczną, przewodnictwo elektryczne, współczynnik temperaturowy oporności elektrycznej, zdolność termoelektryczną i jej zmianę z temperaturą, napięcie elektrolityczne, rozszerzalność oraz twardość, jak również kilka parametrów z zakresu własności mechanicznych.

Własności fizyczne. Jako materiały do odlewania próbek posłużyły: glin o 99,7% Al, pochodzący od firmy „Aluminium-Industrie Neuhausen”, stop przejściowy o 50% Si i 1,9% Fe oraz krzem o 97,3% Si, 1,2% Fe i 1,5% Al, dostarczone przez Geo Blackwell'a z Liverpool.

¹⁾ Revue de Métallurgie, 29 — 542 i 601 — 1932.

²⁾ Wöhler, Ann. Chem. u. Pharm. Lieb. 99 — 266 — 1856.

³⁾ Patent St. Zjedn. A. P., N. 1387900 z 16 sierpnia 1921.

Metale stapiano w piecu kryptolowym, oznaczając następnie dokładny skład próbek na drodze analizy chemicznej. Próbki przeznaczone do pomiarów fizycznych odlewano w kokilach żelaznych o średnicy 5 mm. Poddano pomiarom zarówno próbki po odlaniu, jak i po wyżarzeniu ich w ciągu 50 godzin w temperaturze 520° i następnie powolnym oziębieniu, w ciągu dalszych 50 godzin, do temperatury pokojowej.

Zastosowane metody badań opisane były w poprzednich publikacjach Zakładu Metalurgicznego.

Analiza termiczna. Wykresowi topliwości stopów glinu z krzemem, a w szczególności określeniu składu i temperatury eutektyki, składu roztworu stałego po stronie glinu i zmianie granicy tego roztworu pomiędzy temperaturą eutektyczną a normalną, poświęcono liczne badania. Główniejsze wyniki zestawione są w tablicy na str. 61.

Jeśli stopy glinu z krzemem podda się ulepszeniu zapomocą soli sodowych, to wykres topliwości staje się bardziej złożonym, podobnym do wykresu stopów potrójnych. Naogół położenie eutektyki przesuwa się wówczas o 2% w kierunku krzemu. W ten sposób stop o 11,7% Si wykazuje w stanie nie ulepszonym kryształy pierwotne krzemu, natomiast po modyfikacji występują w nim kryształy pierwotne glinu.¹⁷⁾ Równocześnie zmienia się budowa eutektyki, która w stanie normalnym ma grube ziarno, zaś w stanie modyfikowanym przybiera budowę nader drobną.

Roztwór stały po stronie krzemu wzbudzał małe zainteresowanie. Opierając się na danych Fraenkla, możnaby określić granicę tego roztworu jako 2% Al. Do podobnego wniosku dochodzą też Gwyer i Phillips (1927).

Wydaje się więc, że glin rozpuszcza w temperaturze solidusu około 1,5% krzemu, roztwór ten jednak dysocjuje się prawie zupełnie przy 200°. Natomiast granica rozpuszczalności glinu w krzemie nie była dostatecznie badana.

Nasze badania zostały przeprowadzone zapomocą przyrządu Le Chatelier'a-Broniewskiego,¹⁸⁾ przy ogrzewaniu, na próbkach wyżarzonych uprzednio w ciągu 50 godzin przy 520° i powoli ostudzonych.

Otrzymane wyniki podane są w tablicy I i na rys. 1.

¹⁷⁾ Gwyer i Phillips, J. Inst. Met. 36 — 294 — 1926. Rys. 4 i 5.

¹⁸⁾ Le Chatelier i Broniewski, R. de Métall. 9 — 133 — 1912.

Autorowie	Eutektyka		Roztwór stały α % krzemu	
	<i>t</i>	% wag. Si	w temp. eutekt.	w temp. normal.
Fraenkel (1908) ¹⁾	576	10.5	<1.25	<0.5
Czochralski (1913) ²⁾			<1	
Roberts (1914) ³⁾	578	10.0	<0.5	
Rosenhain, Archbutt i Hanson (1921) ⁷⁾		10.5	1.5	1.5
Hanson i Gayler (1921) ⁴⁾	570	10.5	1.5	1.5
Guillet (1922 i 1924) ⁵⁾		13.8	0.7	0.1
Edwards (1923) ¹⁰⁾	577	11.6		
Rassow (1923) ¹¹⁾		13.8		
Wetzel (1923) ¹²⁾			1.0	0.5
Otani (1926) ¹³⁾	578	12.2	>1.47	0.1
Gwyer i Phillips (1926 i 1927) ¹⁴⁾ .	577	11.7	1.25	0.15
Köster i Müller (1927) ¹⁵⁾			1.6	0.05
Losana i Stratta (1931) ¹⁶⁾	576		1.75	0.07—0.1

¹⁾ Fraenkel, Zs. anorg. Chem., 58 — 154 — 1908.

²⁾ Czochralski, Zs. angew. Chem., 25 — 494 — 1913.

³⁾ Roberts, J. Chem. Soc. 105 — 1383 — 1914.

⁷⁾ Rosenhain, Archbutt i Hanson, Eleventh Report to Alloys Research Committee of the Inst. Mech. Eng., 1921.

⁴⁾ Hanson et Gayler, J. Inst. Met., 26 — 323 — 1921.

⁵⁾ Guillet, Revue de Métallurgie, 19 — 303 — 1922; C. R. 178 — 2081 — 1924.

¹⁰⁾ Edwards, Chem. a. Met. Eng., 28 — 165 — 1923.

¹¹⁾ Rassow, Zs. f. Metallkunde, 15 — 106 — 1923.

¹²⁾ Wetzel, Metallbörse, 13 — 737 — 1923.

¹³⁾ Otani, J. Inst. Met., 36 — 243 — 1926.

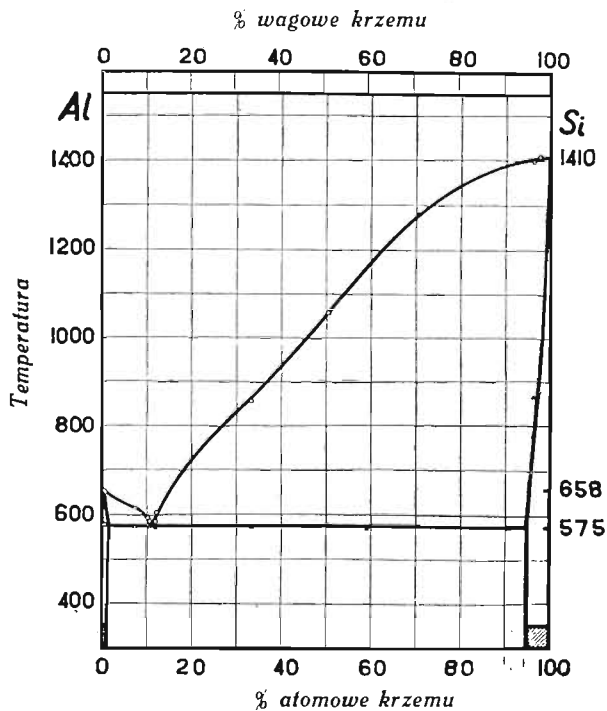
¹⁴⁾ Gwyer i Phillips, J. Inst. Met. 36 — 283 — 1926; 38 — 29 — 1927.

¹⁵⁾ Köster i Müller, Zs. f. Metallkunde, 19 — 52 — 1927.

¹⁶⁾ Losana i Stratta, La Metallurgia Italiana, 23 — N 2 — 1931.

Tablica I.
Analiza termiczna.

Procent krzemu		Topliwość		Procent krzemu		Topliwość	
ciężar.	atom.	pocz.	koniec	ciężar.	atom.	pocz.	koniec
0 (Al)	0	648	658	34,4	33,6	573	859
0,69	0,66	578	656	51,8	50,9	577	1059
0,94	0,90	578	654	60,6	59,5	570	—
7,91	7,60	575	616	71,7	70,9	575	1280
10,9	10,5	580	595	90,9	90,6	575	—
11,2	10,8	573	586	96,7	96,6	869	1400
12,7	12,2	572	586	97,3	97,2	878	1410
12,9	12,4	575	605				



Rys. 1.

Krzywa topliwości. Pola odpowiadające roztworom stałym są zakreskowane.

Na wykresach analizy termicznej próbek bogatych w glin, przystanek eutektyczny występował już dla stopów o 0,66 i 0,90% atomowych krzemu, co prawdopodobnie spowodowane było faktem, że krzem wydzielony z roztworu w czasie wyżarzania nie miał czasu, przy danej szybkości ogrzewania (około 8° na minutę), rozpuścić się ponownie. Przeciwnie, jeśli analizę termiczną prowadziliśmy przy oziębianiu, z szybkością 3 stopni na minutę, pierwszy przystanek eutektyczny okazywał się dopiero przy 2% atom. krzemu. Położenie eutektyki określiliśmy przy 575° i około 11,5% atomowych (11,1% cięż.) krzemu.

Po stronie krzemu ostatni przystanek eutektyczny wykazała próbka o 90,6% atom. (90,9% cięż.) Si, podczas gdy próbka o 96,6% atom. (96,7% cięż.) dała załamanie charakterystyczne dla roztworu stałego przy 869°. Rozpuszczalność glinu w krzemie zdaje się więc posiadać szerszą granicę, aniżeli przypuszczano dotąd.

Przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo elektryczne stopów glinu z krzemem badano dotąd jedynie dla drobnych zawartości krzemu, w celu określenia granicy roztworu stałego α w różnych temperaturach.

Tak więc Ôtani mierzy opór elektryczny stopów 0,35 do 2,10% krzemu, hartowanych w temperaturach 360, 460 i 550°.

Köster i Müller dokonali pomiarów przewodnictwa stopów w zależności od obróbki termicznej dla zawartości do 1,03% Si.

Guillet i Ballay określają w ten sposób wpływ żelaza na granicę roztworu stałego przy 500°, poddając obróbce termicznej stopy o składzie do 2,56% Si.

Nasze pomiary oporu elektrycznego zostały przeprowadzone w 0° i 100°, co pozwoliło na obliczenie przewodnictwa elektrycznego oraz współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą.

Wyniki pomiarów podane są w tablicy II i na rys. 2 i 3.

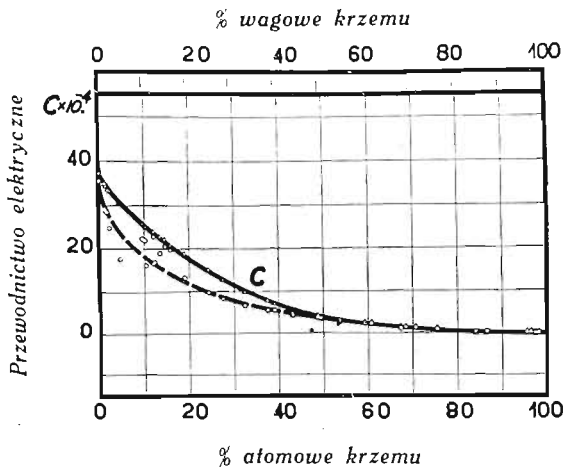
Widzimy więc na wykresach (rys. 2 i 3), że linje odpowiadające stopom wyżarzonym przebiegają znacznie powyżej krzywych, reprezentujących wartości C i α dla stopów mierzonych po odlaniu. Spowodowane to jest dysocjacją roztworu stałego bogatego w glin, wskutek wyżarzania. Stopy bogate w krzem posiadają bardzo wysoki opór elektryczny i ujemny współczynnik temperaturowy. Stop o 94% krzemu ma współczynnik zmiany oporu wraz z temperaturą bliski zera. Dla użytego przez nas krzemu znaleźliśmy opór właściwy 0,127 ohm/cm³ i współczynnik zmiany oporu z temperaturą $\alpha = - 0,00179$,

Tablica II.

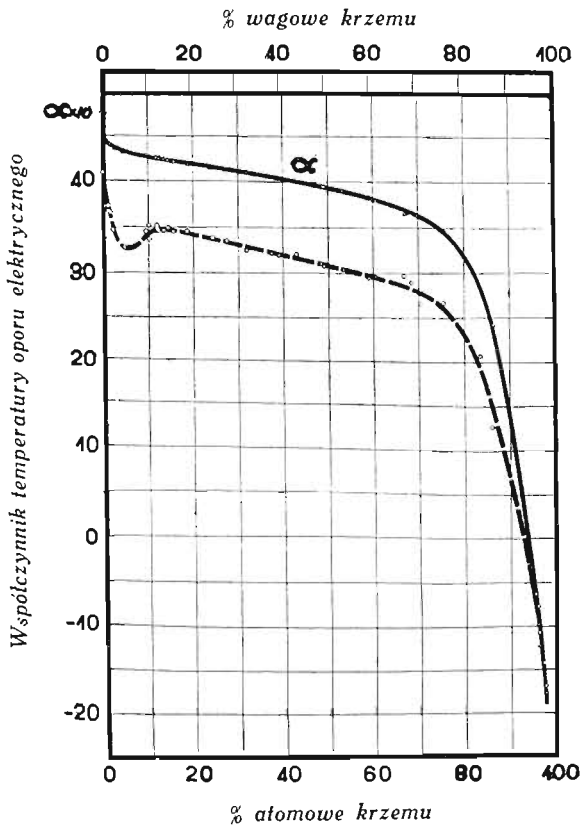
C — przewodn. elektryczne w 0° jako odwrotność oporu właściwego w ohmach.
 α — współczynnik temperaturowy oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° .

% krzemu		C . 10 ⁻¹		α . 10 ⁻¹		% krzemu		C . 10 ⁻¹		α . 10 ¹	
cięża- rowy	atom.	odla- ne	wyż.	odla- ne	wyż.	cięża- rowy	atom.	odla- ne	wyż.	odla- ne	wyż.
0 (Al)	0	35,43	37,24	40,68	44,65	28,4	27,6	8,352	12,76	33,45	41,22
1,3	1,25	29,06	34,99	37,06	44,26	33,3	32,4	6,626	9,822	32,39	40,82
1,5	1,4	28,84	34,38	36,58	44,18	38,6	37,7	5,428	7,399	32,08	40,39
2,0	1,9	28,46	33,44	36,50	44,04	40,0	39,1	5,279	6,977	31,91	40,30
2,4	2,3	24,87	33,16	34,70	43,80	44,1	43,2	4,015	4,388	32,05	—
4,8	4,6	17,53	30,53	32,67	43,30	49,6	48,6	3,507	4,260	31,—	39,42
10,0	9,6	22,34	25,73	34,45	42,70	50,4	49,4	3,362	3,344	30,68	39,38
10,5	10,1	21,97	25,44	35,08	42,61	54,5	53,6	2,938	2,459	30,26	39,06
10,7	10,3	16,17	25,22	33,67	42,55	60,3	59,4	2,126	2,459	29,27	38,05
12,5	12,1	22,96	23,95	34,90	42,46	61,7	60,8	2,076	2,391	29,49	37,80
12,6	12,2	16,56	23,91	35,08	42,42	68,2	67,4	1,122	1,326	29,65	36,42
12,9	12,5	16,85	23,73	34,70	42,30	69,4	68,6	1,207	1,421	28,82	36,61
14,1	14,6	18,97	22,77	34,69	42,26	71,7	70,9	1,169	1,253	26,50	36,08
15,1	14,6	20,62	22,01	34,94	42,21	76,3	75,6	0,795	0,842	26,68	34,67
16,4	15,9	19,59	20,94	34,53	42,12	84,7	84,2	0,241	0,244	20,71	28,52
19,6	19,0	13,35	18,95	34,52	41,77	87,1	86,6	0,148	0,143	12,36	24,18
25,1	24,5	9,577	15,17	33,78	41,48						

% krzemu		C		α . 10 ¹	
ciężar.	atomowy	odlane	wyżarz.	odlane	wyżarz.
95,8	95,7	11,82	12,25	— 6,30	— 6,82
96,6	96,5	10,05	10,01	— 7,59	— 9,90
96,8	96,7	9,531	9,473	— 10,71	— 12,45
97,9	97,8	8,438	—	— 14,23	—
97,3	97,2	7,832	7,674	— 17,03	— 17,88



Rys. 2. Przewodnictwo elektryczne w 0° dla stopów mierzonych po odlaniu² (linia przerywana) i wyżarzonych (linia ciągła).



Rys. 3. Współczynnik temperatury oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° dla stopów odlanych (linia przerywana) i wyżarzonych (linia ciągła).

podczas gdy Bedel¹⁹⁾ podaje dla krzemu o zawartości 0,1% żelaza oporność właściwą = 0,267, zaś dla krzemu o 1,4% Fe, oporność = 0,069 ohm/cm³.

Schulze znajduje²⁰⁾, że wystąpienie ujemnego współczynnika temperaturowego u krzemu powodowane jest przez warstewki międzykrystaliczne. Opór pojedynczego krzysztálu krzemu wzrasta według tych badań z temperaturą, podobnie jak to ma miejsce u metali.

Zdolność termoelektryczna. Pomiary były dokonywane pomiędzy 0° i + 100° i pomiędzy 0° i — 78°, co pozwoliło na obliczenie zdolności termoelektrycznej względem ołowiu w 0° (A) i współczynnika zmiany zdolności termoelektrycznej wraz z temperaturą (2 B).

Wyniki pomiarów zebrane są w tablicy III i na rys. 4.

Obserwujemy na wykresie (rys. 4) wzrost zdolności termoelektrycznej (A) aż do 95,7% atom. Si i następny bardzo gwałtowny spadek. Podobnie przebiega krzywa 2 B. W pobliżu tego maksimum więc należy się dopatrywać granicy roztworu stałego glinu w krzemie.

Warto stwierdzić, że termopara utworzona z stopów o 95,7 oraz 97,2% atom. krzemu, której lut utrzymywany byłby w temperaturze 1000°, zaś zimne końce w temperaturze normalnej, dostarczałyby napięcia 1,5 wolta, o ile można ekstrapolować w ten sposób nasze dane.

Fischer i Baerwind²¹⁾ znaleźli dla krzemu krystalizowanego z glinu zdolność termoelektryczną średnią pomiędzy temperaturą pokojową a 230° = + 509.10⁻⁶ wolt, zaś dla krzemu strąconego ze srebra = — 317.10⁻⁶ wolt. Autorowie tłumaczą fakt ten obecnością mniejszych lub większych ilości SiO₂ w krzemie, wydaje się jednak prawdopodobnym, że nie mieli oni do czynienia z czystym krzemem lecz granicznymi roztworami stałymi odnośnych metali w krzemie. Rozpuszczając stop glinokrzemu o 50% Si w kwasie solnym, stwierdziliśmy w kryształach oddzielonego krzemu zawartość 2,8% Al, podczas gdy Fischer i Baerwind podają, iż kryształy krzemu wydzielone przez nich na gorąco z glinu zawierały tylko 0,5% Al.

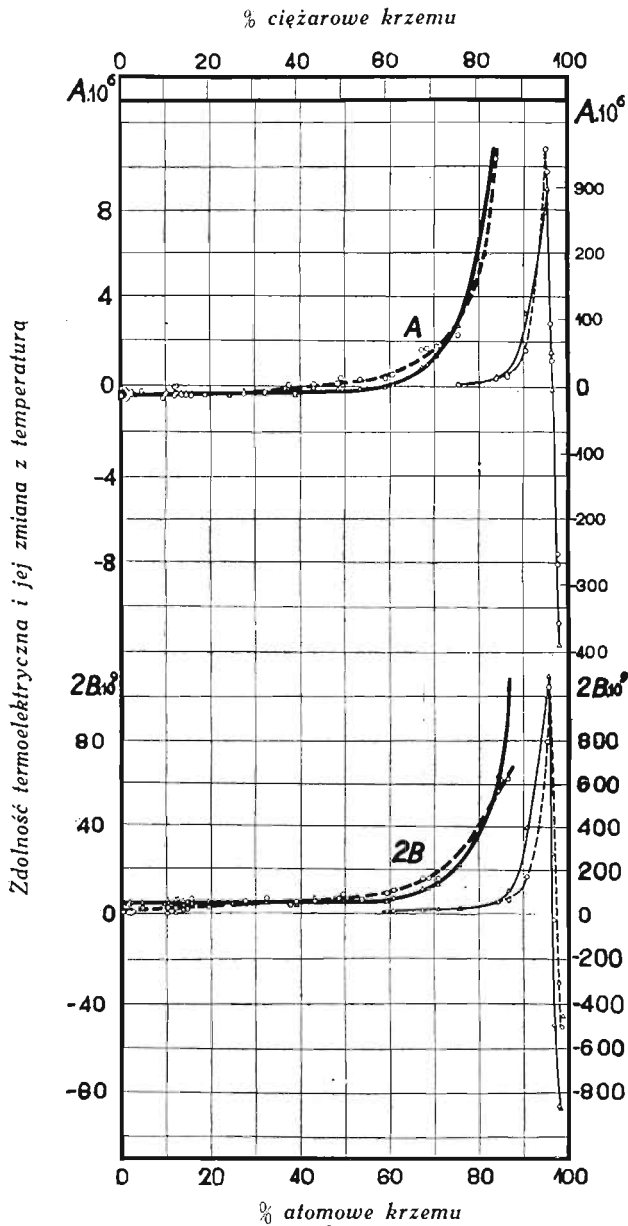
Napięcie elektrolityczne. Pomiary na próbkach wyżarzonych przeprowadzono w roztworze 0,1 normalnym NaOH względem węgla zdepolaryzowanego dwutlenkiem manganu. Otrzymane wartości są podane w tablicy IV i na rys. 5.

¹⁹⁾ Bedel, C. r. Acad. Sc. Paris, 192 — 802 — 1931.

²⁰⁾ Schulze, Zs. f. Metallkunde, 23 — 261 — 1931.

²¹⁾ Fischer i Baerwind, Zs. anorg. Chem., 97 — 56 — 1916.

Jak widać z wykresu (rys. 5), wartości napięcia maleją najpierw powoli aż do około 85% krzemu, następnie spadają szybko dla wyż-



Rys. 4

Zdolność termoelektryczna A i jej zmiana z temperaturą $2B$. Linia ciągła odnosi się do stopów wyżarzonych, przerywana do stopów mierzonych po odłaniu. Część krzywych odnosząca się do stopów bogatych w krzem narysowana jest w skali zmniejszonej.

Tablica III.

A — zdolność termoelektryczna względem ołowiu w 0° , w voltach. $2B$ — współczynnik zmiany zdolności termoelektrycznej wraz z temperaturą pomiędzy -78° a $+100^{\circ}$.

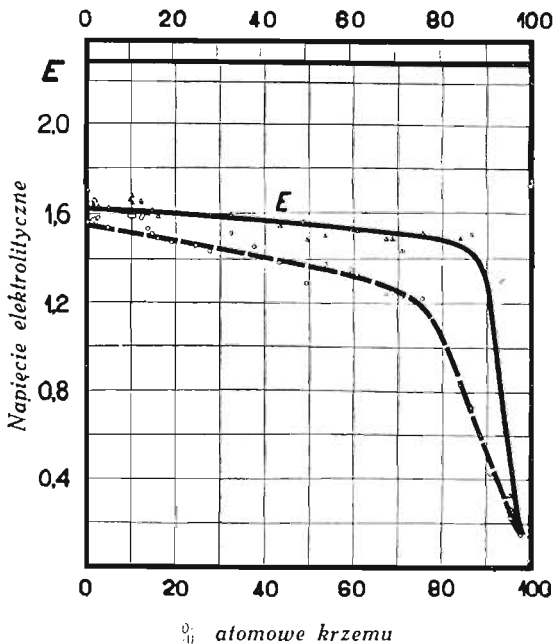
%	$A \cdot 10^6$		$2B \cdot 10^9$		%	$A \cdot 10^6$		$2B \cdot 10^9$	
	atom.					atom.			
Si	po odlan.	wyżarz.	po odlan.	wyż.	Si	po odlan.	wyżarz.	po odlan.	wyż.
0 (Al)	-0.48	-0.16	0.3	2.0	39.1	-0.32	-0.40	5.1	3.5
1.25	-0.62	-0.26	0.1	3.9	43.2	0.09	-0.06	5.0	6.8
1.4	-0.57	-0.31	0.4	4.9	48.6	0.08	-0.16	6.9	5.2
1.9	-0.45	-0.38	-0.1	3.8	49.4	0.31	-0.12	8.3	5.0
2.3	-0.27	-0.42	5.7	4.7	53.6	0.27	-0.14	6.3	4.9
4.6	-0.25	-0.34	2.2	4.8	59.4	0.33	-0.09	8.6	5.0
9.6	-0.59	-0.40	3.2	3.9	60.8	0.51	0.05	10.3	6.8
10.1	-0.38	-0.43	-0.5	5.7	67.4	1.60	0.83	15.8	10.1
10.3	-0.37	-0.37	2.4	4.6	68.6	1.63	0.95	15.8	10.7
12.1	-0.45	-0.35	2.0	6.0	70.9	1.72	1.29	15.6	12.9
12.2	-0.07	-0.36	0.2	6.4	75.6	2.24	2.65	21.7	21.8
12.5	-0.06	-0.37	0.8	5.5	84.2	10.39	12.03	56.6	63.7
13.6	-0.44	-0.40	1.2	5.0	86.6	16.20	18.85	62.7	103
14.6	-0.38	-0.40	1.5	4.1	90.9	53.1	107.3	165	396
15.9	-0.49	-0.44	6.1	5.3	95.3	359	261	798	991
19.0	-0.42	-0.41	2.4	4.4	95.7	325	300	1037	1088
24.4	-0.43	-0.29	4.3	4.0	96.5	93.6	38.7	272	273
27.6	-0.35	-0.36	5.4	3.9	96.7	38.5	-4.6	-34	-49.5
32.4	-0.28	-0.29	6.5	4.0	97.8	-270	-253	-311	-865
37.7	0.03	-0.13	3.2	4.7	97.2	-356	-389	-510	-877

szych zawartości krzemu, prawdopodobnie wskutek wyczerpywania się elektrod. Druga serja pomiarów, przeprowadzona w normalnym roztworze azotanu amonowego, dała punkty zbyt rozproszone aby mogły one posłużyć do wykreślenia krzywej.

Tablica IV.
Napięcie elektrolityczne w woltach.

% atom. Si	Napięcie		% atom. Si	Napięcie		% atom. Si	Napięcie	
	maks.	min.		maks.	min.		maks.	min.
0 (Al)	1.704	1.565	14.6	1.618	1.517	60.8	1.521	1.323
1.25	1.648	1.578	15.9	1.589	1.493	67.4	1.487	1.242
1.4	1.655	1.577	19.0	1.605	1.477	68.6	1.478	1.250
1.9	1.655	1.569	24.4	1.593	1.461	70.9	1.434	1.233
2.3	1.631	1.587	27.6	1.589	1.432	75.6	1.515	1.221
4.6	1.628	1.541	32.4	1.594	1.513	84.2	1.487	0.838
9.6	1.660	1.590	37.7	1.578	1.455	86.6	1.506	0.732
10.1	1.678	1.590	39.1	1.572	1.464	90.9	1.238	0.423
10.3	1.648	1.590	43.2	1.549	1.388	95.3	0.327	0.226
12.1	1.655	1.585	48.6	1.561	1.476	95.7	0.264	0.222
12.2	1.648	1.593	49.4	1.481	1.291	96.7	0.233	0.226
12.5	1.640	1.593	53.6	1.505	1.377	97.2	0.203	0.149
13.6	1.601	1.537	59.4	1.529	1.352			

% ciężarowe krzemu



Rys. 5.
Napięcie elektrolityczne. Linja
ciągła odpowiada wartościom
maksymalnym, przerywana —
minimalnym.

Rozszerzalność. Portevin i Chevenard²²⁾ dokonali pomiarów rozszerzalności 8 próbek zawierających do 25% krzemu i wyrazili wyniki przez szereg izoterm.

Nasze pomiary dotyczyły próbek wyżarzonych i zostały wykonane pomiędzy temperaturą wrzenia naftalinu i ciekłego powietrza. Temperatura wrzenia naftalinu była dokładnie określana na podstawie ciśnienia barometrycznego, zaś temperaturę ciekłego powietrza, mierzyliśmy bezpośrednio termometrem oporowym. Współczynniki rozszerzalności a i b z wzoru: $a + 2bt$ podane są w tablicy V i na rys. 6.

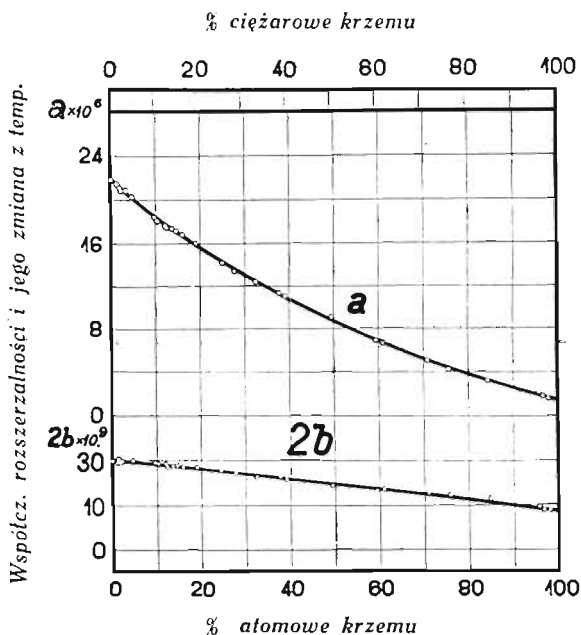
Tablica V.

a — współczynnik rozszerzalności przy 0° . $2b$ — zmiana współczynnika rozszerzalności pomiędzy -186° a $+218^{\circ}$.

% atom. Si	Współcz. rozszerz.		% atom. Si	Współcz. rozszerz.		% atom. Si	Współcz. rozszerz.	
	$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$		$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$		$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$
0 (Al)	21,90	29,5	12,2	17,71	2,80	39,1	11,17	2,71
1,25	21,57	28,7	12,5	17,72	2,69	49,4	9,04	1,89
1,4	21,43	30,5	13,6	17,42	2,76	59,4	6,87	1,66
1,9	21,20	28,5	14,6	17,21	2,79	60,8	6,64	1,73
2,3	20,90	29,7	15,9	16,91	2,71	70,9	5,03	1,54
4,6	20,29	29,7	19,0	16,04	2,70	75,6	4,33	1,48
9,6	18,55	28,9	24,4	14,36	2,55	84,2	3,16	1,32
10,1	18,24	28,5	27,6	13,41	2,32	95,7	2,11	0,98
10,3	18,16	28,4	32,4	12,41	2,23	96,7	1,86	0,82
12,1	17,77	28,2	37,7	11,37	2,29	97,2	1,68	0,82

Dla naszego krzemu znaleźliśmy współczynnik rozszerzalności w $0^{\circ} = 1,68 \cdot 10^{-6}$ podczas gdy Portevin i Chevenard przyjmują dla krzemu czystego wartość bliską $2 \cdot 10^{-6}$. Ponieważ rozszerzalność krzemu wzrasta ze wzrostem zanieczyszczenia, na podstawie naszych danych przypuszczać należy, że współczynnik rozszerzalności tego pierwiastka w stanie czystym wynosi raczej około $1,5 \cdot 10^{-6}$.

²²⁾ Portevin i Chevenard, Revue de Métallurgie, 27 — 434 — 1930.



Rys. 6.

Współczynnik rozszerzalności a i jego zmiana z temperaturą $2b$ dla stopów wyżarzonych.

Twardość. Pomiary twardości były wykonywane dotąd w sposób systematyczny jedynie na stopach ulepszonych o zawartości poniżej 20% Si.

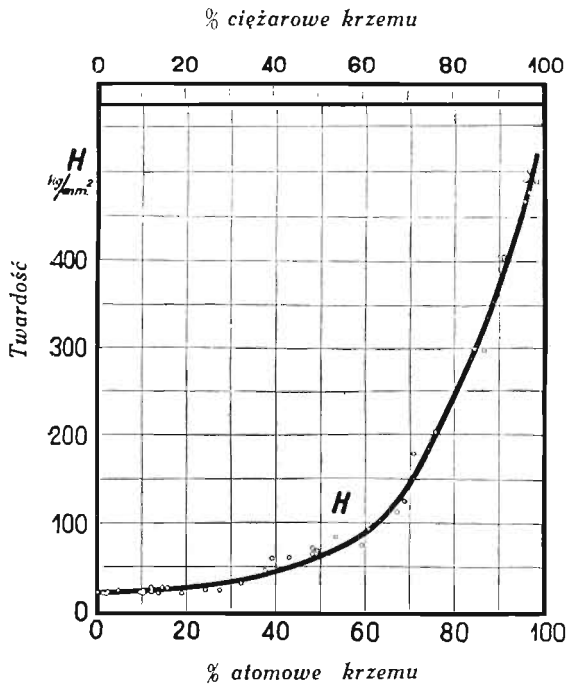
Nasze badania odnoszą się do stopów normalnych, wyżarzonych. Dla wszystkich próbek zastosowaliśmy ciśnienie jednakowe: 62,5 kg, zaś średnice kulek dla stopów miękkich, bogatych w glin, były 5 mm, a dla stopów twardych — 3 mm. Pomiar średnicy odcisku dokonywany pod mikroskopem. Wprowadzono poprawkę celem przeliczenia otrzymanych wartości na warunki normalne: ciśnienie 500 kg i średnicę kulki 10 mm. Wyniki pomiarów podane są w tablicy VI i na rys. 7.

Widzimy na rys. 7 szybki wzrost twardości dla stopów bogatych w krzem, aż do wartości zbliżonej twardości stali hartowanych. Wysoka twardość krzemu pozwala na przewidywanie stosowalności tych stopów dla łożysk²³⁾ jedynie chyba dla wałów najtwardszych, które podlegały naprzykład azotowaniu.

²³⁾ Bochvar, J. Inst. Met. 44 — 637 — 1930.

Tablica VI.
Twardość Brinell'a.

% atom. Si	Twardość	% atom. Si	Twardość	% atom. Si	Twardość	% atom. Si	Twardość
0 (Al)	20,3	12,2	21,1	39,1	59,4	75,6	203
1,25	19,8	12,5	21,7	43,2	61,5	84,2	299
1,4	19,9	13,6	19,8	48,6	66,2	86,6	296
1,9	18,3	14,6	26,2	49,4	68,0	90,9	405
2,3	20,3	15,9	25,9	53,6	86,2	95,3	491
4,6	24,3	19,0	19,0	59,4	74,9	95,7	465
9,6	20,3	24,4	24,3	60,8	93,0	96,5	488
10,1	24,3	27,6	23,2	67,4	113	96,7	477
10,3	19,0	32,4	30,8	68,6	124	97,8	486
12,1	25,1	37,7	46,3	70,9	178	97,2	488



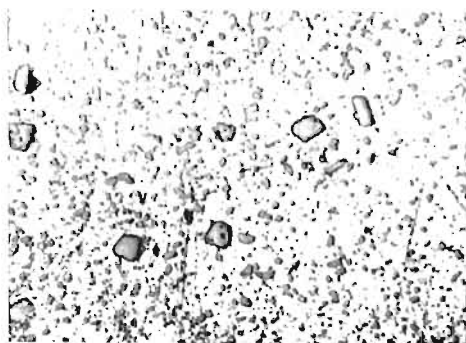
Rys. 7.
Twardość Brinella dla stopów wyżarzonych.

Mikrografia. Mikrografia stopów wyzarzonych, bliskich eutektyce, wykazała obecność kryształów pierwotnych krzemu w próbce o 12,2% atom. Si (rys. 9), podczas gdy próbka o 10,3% atom. Si (rys. 8) kryształów takich nie zawierała. Co do stopów bogatych w krzem, to próbka o 90,9% atom. krzemu (rys. 11) wykazuje jeszcze resztki eutektyki, w przeciwieństwie do próbki o 95,3% Si (rys. 11), która składa się jedynie z roztworu stałego oraz inkluzji zanieczyszczeń, widocznych również w naszym materiale wyjściowym o 97% krzemu (rys. 12). Rys. 13 przedstawia na filjacji całość budowy stopów glinu z krzemem. Kolejno widoczne są jasne dendryty glinu, następnie eutektyka, na której tle ukazują się coraz liczniejsze kryształy krzemu, wypełniające wreszcie całe pole obrazu.



Rys. 8.

Stop o 10,3% atom. Si po wypolerowaniu. Pow. = 200.



Rys. 9.

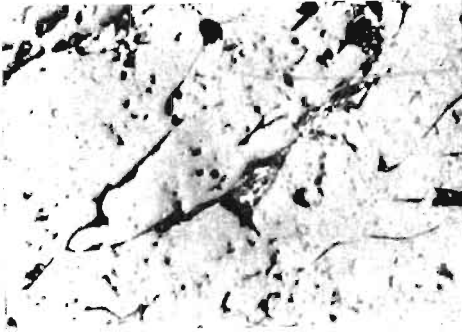
Stop o 12,2% atom. Si po wypolerowaniu. Pow. = 200.

Wnioski. Odnośnie budowy niemodyfikowanych stopów glinu z krzemem, wysnuć można, na podstawie naszych badań, następujące wnioski:

1. Eutektyka glinu z krzemem, określona analizą termiczną i mikrografią, znajduje się przy 575° i 11,5% atom. krzemu.

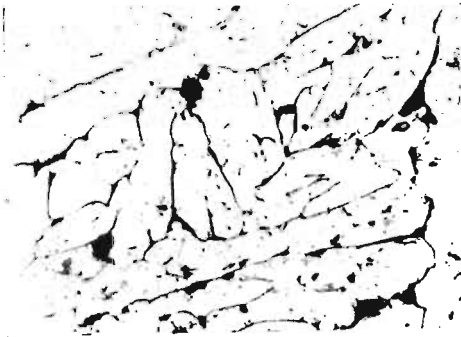
2. Roztwór stały graniczny bogaty w krzem, zdaje się zawierać w temperaturze solidusu około 96% atom. Si, jak to wynika z analizy termicznej, zdolności termoelektrycznej i mikrografji. W temperaturze normalnej granica tego roztworu leży około 97% atom. Si.

3. Stopy o około 94% atom. krzemu wykazują opór elektryczny właściwy 0,07 ohm/cm³ i współczynnik temperatury bliski 0. Mimo swej kruchości nadawałyby się one jako opory elektryczne.



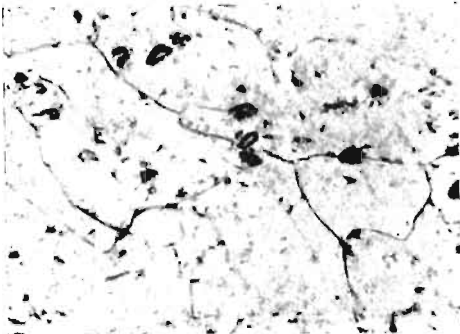
Rys. 10.

Stop o 90,2% atom. krzemu trawiony rozcieńczonym kwasem fluorowodorowym. Pow. = 200.



Rys. 11.

Stop o 95,3% atom. krzemu, trawiony mieszaniną rozcieńczonych kwasów fluorowodorowego i azotowego. Pow. = 150.



Rys. 12.

Stop o 97% atom. krzemu trawiony mieszaniną kwasów fluorowodorowego i azotowego. Pow. = 150.

Krzem



Rys. 13.

Filijacja glinu z krzemem. Pow. = 20. Dość liczne porowatości (ciemne na filijacji) zostały spowodowane nierówną kurczliwością składników w czasie krzepnięcia.

Glin

Eutektyka

4. Termopara składająca się z stopów o 96 i 97% atom. krzemu posiada zdolność termoelektryczną: $E \cdot 10^6 = 656. t + 0,98. t^2$. Należy ono do najsilniejszych z dotąd znanych termo-ogniw.

5. Ogólnie biorąc mogliśmy stwierdzić, że, pomimo dość odrębnych własności krzemu, zastosowanie metod pośrednich celem określenia budowy stopów glinu z krzemem, dostarcza krzywych normalnych.

WŁASNOŚCI MECHANICZNE.

Część historyczna. Badania własności mechanicznych były wykonywane dotąd przeważnie na stopach ulepszonych.

Ulepszanie przeprowadza się zazwyczaj mieszaniną 2 części fluoru sodowego i 1 części chlorku sodowego w temperaturze bliskiej 900° ²⁴⁾. Ten sam skutek ulepszania można osiągnąć zapomocą innych związków metali alkalicznych ²⁵⁾, jak również zapomocą metalicznego sodu ²⁶⁾, lub drobnych ilości wapnia ²⁷⁾.

Istota procesu ulepszania nie została ostatecznie wyjaśniona. Guillet ²⁷⁾ tłumaczy to zjawisko rozpuszczeniem tlenków, Otani ²⁸⁾ — utworzeniem stopu potrójnego, Gwyer i Phillips ²⁹⁾ — tworzeniem „kolidów ochronnych”, zaś Gayler ³⁰⁾ — przestudzeniem stopów.

Pomiary własności mechanicznych ulepszonych stopów przemysłowych były przedmiotem licznych prac.

Czochralski ³¹⁾ określił twardość, wytrzymałość na rozrywanie i wydłużenie siłuminu od temperatury normalnej do 350° i zbadał wpływ czasu trwania procesu ulepszania na wytrzymałość na rozerwanie, na wydłużenie oraz na wielkość ziarna tego stopu.

Guillet ²⁷⁾ wykonał pomiary wytrzymałości na rozrywanie, granicy sprężystości, wydłużenia, przewężenia, twardości i udarności stopów o 1 do 16% krzemu.

²⁴⁾ Grogan, J. Inst., Met. 36 — 276 — 1926.

²⁵⁾ Welter, J. Inst. Met. 36 — 325 — 1926.

²⁶⁾ Petit, C. R. 181 — 718 — 1925.

²⁷⁾ Guillet, Revue de Metall. 19 — 303 — 1922.

²⁸⁾ Otani, loco cit.

²⁹⁾ Gwyer i Phillips, loco cit.

³⁰⁾ Gayler, J. Inst. Met. 38 — 157 — 1927.

³¹⁾ Czochralski, Zs. f. Metallkunde, 13 — 507 — 1921; 14 — 1 — 1922; 18 — 50 — 1926.

Grogan³²⁾ oraz Stockdale i Wilkinson³³⁾ zbadali te same własności dla stopów o 8 do 16⁰/₀ Si, odlanych w piasku i w kokilach. W tej ostatniej pracy uwzględniono również wpływ czasu trwania procesu ulepszania i ilości soli na własności mechaniczne.

Archer i Kempf³⁴⁾ zmierzili własności mechaniczne odlanych w piasku stopów, ulepszonych metalicznym sodem.

Własności mechaniczne stopów ulepszonych są zatem dokładnie znane, zwłaszcza o ile chodzi o stop techniczny zwany siluminem lub alpaksem i zawierający około 12⁰/₀ krzemu i 0,5⁰/₀ żelaza jako zanieczyszczenia. Stop ten w stanie odlanym może zapewnić wytrzymałość na rozrywanie 19 kg/mm² i wydłużenie 7⁰/₀.³⁵⁾ Przy zastosowaniu specjalnych warunków ulepszania i odlaniu w kokilach, można osiągnąć wytrzymałość na rozrywanie 21 kg/mm² i wydłużenie powyżej 12⁰/₀.³⁶⁾ Obróbka termiczna i mechaniczna nie wpływa w sposób wybitny na własności mechaniczne siluminu.

Nasze pomiary dotyczyły stopów normalnych, nie ulepszonych, oraz stopów ulepszanych tytanem.

Wpływ tytanu na własności siluminu był przedmiotem badań Weltera,³⁷⁾ który znalazł, że dodatek tego pierwiastka w ilości aż do 1⁰/₀ wywiera działanie ujemne, gdyż zmniejsza wydłużenie, nie powiększając zarazem wytrzymałości na rozrywanie ani twardości.

Rosenhain, Grogan i Schofield³⁸⁾ przeprowadzili próby zastosowania czterochlorku tytanu do rafinacji glinu i jego stopów. Znaleźli oni, że TiCl₄ powoduje usunięcie pochłoniętych gazów i zmniejszenie ziarna. Podobnie Röhring³⁹⁾ podaje, iż dodatek 0,1 — 0,2⁰/₀ tytanu do stopów glinu powoduje zmniejszenie rozmiarów ziarna, jak również wzrost odporności na korozję.

Zbadanie wpływu, jaki wywiera czterochlorek tytanu na własności mechaniczne siluminu, uznaliśmy więc za wskazane.

³²⁾ Grogan, J. Inst. Met. 36 — 269 — 1926.

³³⁾ Stockdale i Wilkinson, J. Inst. Met. 36 — 313 — 1926.

³⁴⁾ Archer i Kempf, Amer. Inst. Min. Met. Eng. (Advance Copy), 1926, Febr.

³⁵⁾ Warunki wymagane przez Angielską Służbę Lotnictwa. The Metal Industry, 1929, str. 3.

³⁶⁾ Gwyer i Phillips, loco cit.

³⁷⁾ Welter, J. Inst. Met. 36 — 331 — 1926 (fig. 15).

³⁸⁾ Rosenhain, Grogan i Schofield, J. Inst. Met. 44 — 305 — 1930.

³⁹⁾ Röhring, Metallwirtschaft, 10 — 105 — 1931.

Przygotowanie próbek i pomiary: a) Stopy normalne (nieulepszone). Topiono glin w piecu elektrycznym, w tyglu z grafitowanej gliny ogniotrwałej i dodawano w odpowiednim stosunku stop przejściowy o zawartości 50% Si. Odlew wykonywano przy temperaturze około 750° do grubościennych, nie podgrzanych, kokil o średnicy 17 mm i długości 300 mm. Kokile otwierano natychmiast po skrzepnięciu stopu.

b) Ulepszanie stopów tytanem odbywało się przez wprowadzanie rurką pyreksową pod powierzchnię stopu ogrzanego do 800° pary czterochlorku tytanu, wytworzonej przez ogrzewanie $TiCl_4$ w probówce. Stosowano dodatek 2% $TiCl_4$, co odpowiada około 0,1% Ti. Odlewanie odbywało się jak w punkcie a).

Przygotowane w ten sposób odlewy obrabiano na tokarce do średnicy 10 mm w części środkowej, na długości 120 mm, zaś do średnicy 15 mm na końcach. Długość pomiarowa wynosiła 100 mm. Zrywanie odbywało się za pomocą 10 t. maszyny Amslera o dodatkowym tłoku 1 t. Granicę proporcjonalności, utożsamioną z granicą sprężystości, określano ekstensometrem do 0,01%; przewężenie mierzono pod mikroskopem pomiarowym o dokładności 0,01 mm.

Do pomiarów udarności odlewy frezowano do wymiarów małej probierki niemieckiej: 8 x 10 x 100 mm, z karbem o kącie 45° i głębokości 3 mm. Probierki te, stawiające materiałowi wyższe wymagania, aniżeli inne modele, pozwoliły na złamanie większości próbek, nawet najbardziej kujnych. Łamanie prowadzono przy pomocy taranu Charpy'ego, według modelu Amslera, na 15 kgm.

Pomiarów twardości dokonywano na próbkach o średnicy 17 mm, przez odcisk kulką o średnicy 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

Wyniki pomiarów.

W tablicach VII i VIII oraz na rys. 14 i 15 podano cyfry średnie z 3 pomiarów. Posługujemy się następującymi oznaczeniami:

- R — wytrzymałość na rozzerwanie w kg/mm^2 ,
- E — granica sprężystości w kg/mm^2 ,
- A — wydłużenie przy rozrywaniu na długości równej 10-krotnej średnicy próbki, w procentach,
- φ — przewężenie w procentach,
- U — udarność w kgm/cm^2 ,
- H — twardość Brinell'a.

Tablica VII.

Własności mechaniczne stopów normalnych, odlanych w kokile.

% wag. Si	R	E	A%	$\varphi\%$	U	H
0 (Al)	9,3	4,0	5,1	23,2	2,37	28
2,1	10,6	2,0	5,8	18,2	1,13	40
5,0	13,7	1,9	3,9	15,1	0,82	46
8,5	15,9	3,2	2,5	10,8	0,35	54
10,4	17,6	2,0	2,3	7,6	0,40	59
12,8	18,2	3,2	1,5	3,8	0,22	62
15,4	14,8	2,8	0,9	2,0	0,23	69

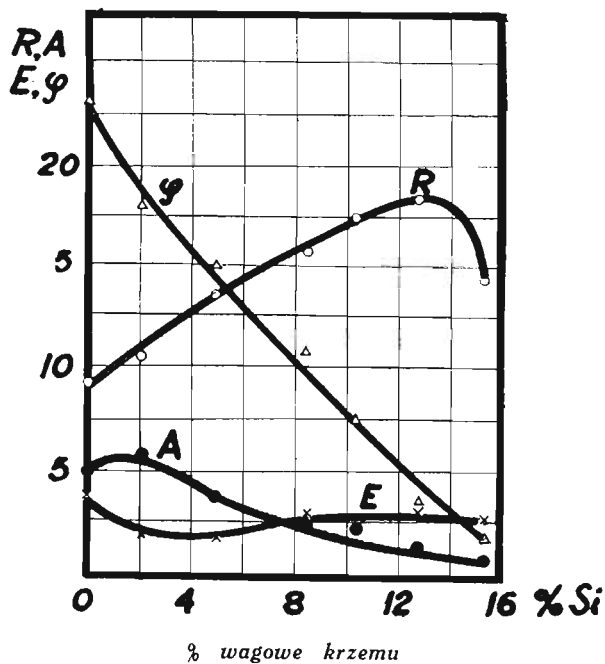
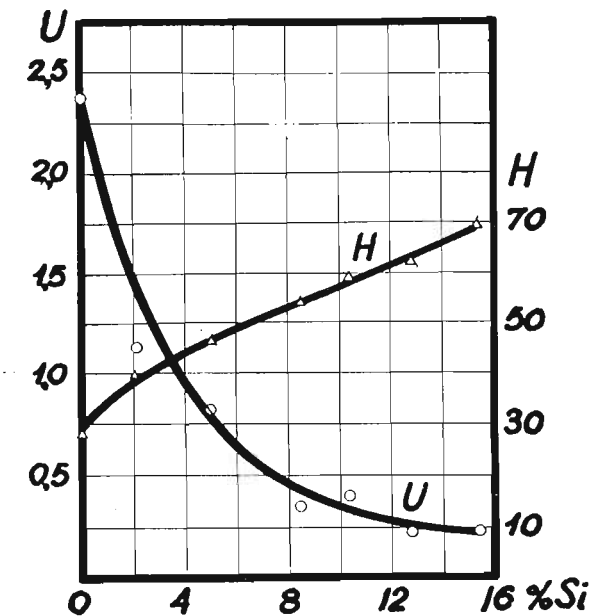
Tablica VIII.

Własności mechaniczne stopów modyfikowanych czterochlorkiem tytanu.

% wag. Si	% wag. Ti	R	E	A%	$\varphi\%$	U	H dla stopów	
							odlanych	wyżarzon.
0 (Al)	0,24	8,9	2,6	5,8	23,5	2,46	30	23
3,6	0,15	12,0	2,0	6,5	16,1	0,76	40	25
4,2	0,12	12,2	2,6	5,5	12,7	0,70	43	24
9,1	0,11	16,1	3,6	2,7	7,0	0,36	57	47
11,7	0,08	17,9	3,7	2,1	3,9	0,41	61	31
13,5	0,10	18,6	3,9	1,4	3,9	0,33	64	33
14,9	0,12	15,0	3,1	1,0	2,6	0,29	66	—

WNIOSKI.

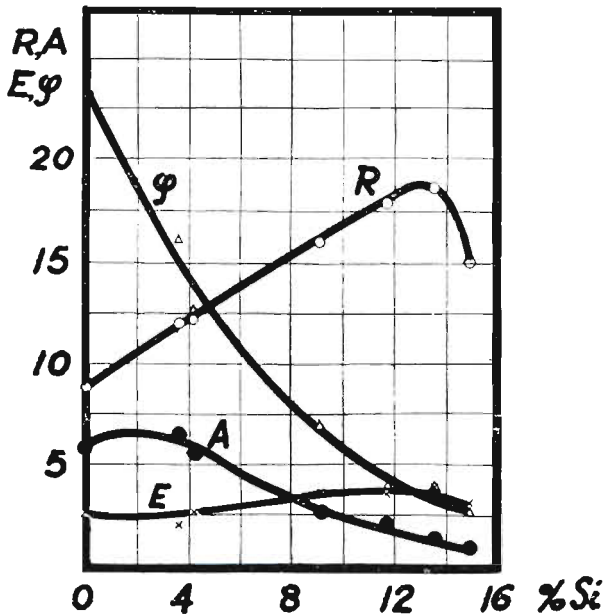
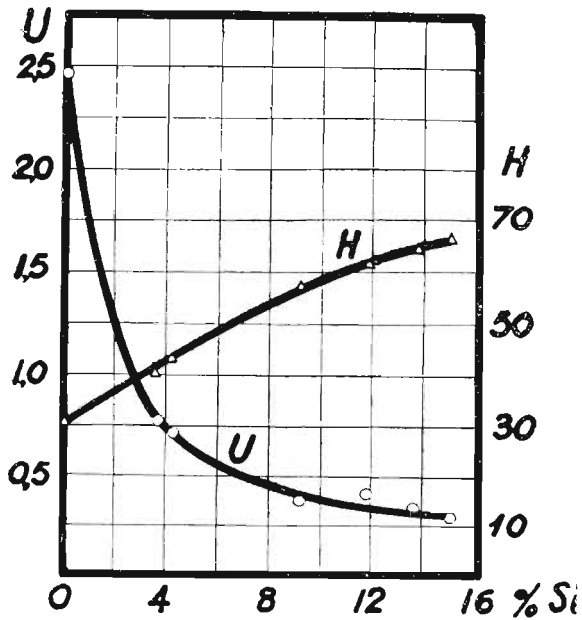
Na podstawie wykresów 14 i 15 możemy skonstatować, że modyfikacja stopów glinu z krzemem zapomocą czterochlorku tytanu wpływa dodatnio na własności mechaniczne, ale w stopniu stosunkowo nieznacznym. Sole metali alkalicznych ulepszają te stopy znacznie bardziej, aniżeli tytan. Mikrografje podane na rys. 16 i 17 wskazują, że wprowadzenie tytanu do siluminu powoduje wprowadzie drobniej-



% wagowe krzemu

Rys. 14.

Własności mechaniczne stopów glinu z krzemem, nie modyfikowanych. R — wytrzymałość na rozrywanie. E — granica sprężystości, A — wydłużenie, φ — przebieżenie, U — uderność, H — twardość.

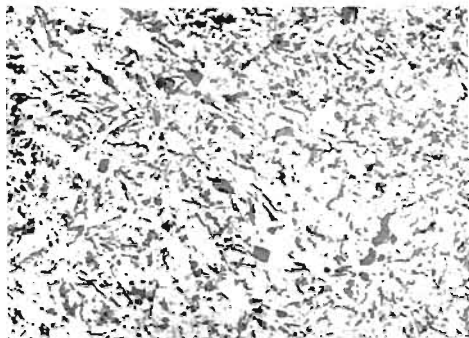


% wagowe krzemu

Rys. 15.

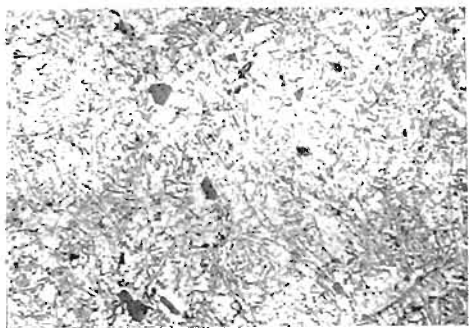
Własności mechaniczne stopów glinu z krzemem, modyfikowanych czterochlorkiem tytanu, R — wytrzymałość na rozrywanie, E — granica sprężystości, A — wydłużenie, φ — przewodzenie, U — udarność, H — twardość.

szą budowę eutektyki, wpływ ten jednak nie sięga tak głęboko, jak modyfikacja zapomocą soli metali alkalicznych (rys. 18), która powoduje zmianę położenia eutektyki w ten sposób, że podczas gdy w stopie normalnym o 13% Si widoczne są kryształy pierwotne krzemu, w stopie ulepszonym występują kryształy pierwotne glinu.



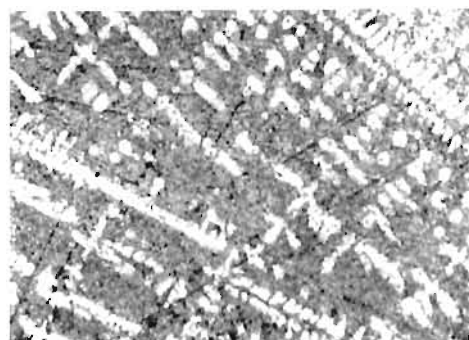
Rys. 16.

Stop o 13% krzemu nie modyfikowany, odlany w kokili. Po wypolerowaniu. Pow. 200.



Rys. 17.

Stop o 13% krzemu modyfikowany czterochlorkiem tytanu. Po wypolerowaniu. Pow. 200.



Rys. 18.

Stop o 13% krzemu modyfikowany mieszaniną fluorku i chlorku sodowego, odlany w kokili. Po wypolerowaniu. Pow. 200.

RÉSUMÉ.

1. L'étude des alliages aluminium-silicium naturels a été faite par l'analyse thermique (fig. 1), la conductivité électrique (fig. 2), le coefficient de température de la résistance électrique (fig. 3), le pouvoir thermo-électrique et sa variation avec la température (fig. 4), le force électromotrice de dissolution (fig. 5), le coefficient de dilatation et sa variation avec la température, la dureté (fig. 7) et la micrographie (fig. 8 — 13).

D'une façon générale, nous avons pu constater que les méthodes indirectes, employées à établir la structure des alliages aluminium-silicium, donnent des courbes normales, malgré les propriétés assez singulières du silicium.

2. L'eutectique aluminium-silicium a été fixé par l'analyse thermique et la micrographie à 575° et à 11,5% atom. de Si.

La solution solide limite riche en silicium paraît contenir environ 96% atom. de Si au solidus, comme l'indique l'analyse thermique, le pouvoir thermo-électrique et la micrographie, et 97% environ à la température ordinaire.

Les alliages à 94% environ de silicium montrent une résistance spécifique de 0,07 ohms/cm³ et un coefficient de température voisin de 0. Malgré leur fragilité, ils pourraient être utilisés comme résistances électriques.

Un couple thermo-électrique composé d'alliages à 96 et 97% environ de silicium, donne une force thermoélectrique: $E \cdot 10^6 = 656 t + 0,98 t^2$. Ce couple est des plus forts qu'on connaisse jusqu'à présent.

3. La dureté H, la résilience U, la résistance à la traction R, la limite élastique E, l'allongement à la rupture A, et la striction φ , ont été étudiés pour les alliages naturels aluminium-silicium contenant jusqu'à 15% de silicium (fig. 14) et les alliages affinés par du tétrachlorure de titane (fig. 15).

4. Nous avons pu constater, que l'affinage des alliages aluminium-silicium par du tétrachlorure de titane influe peu sur les propriétés mécaniques. L'affinage par sels alcalins bonifie donc ces alliages bien davantage que le traitement par le titane. La structure des alliages aluminium-silicium apparaît, conformément aux observations précédentes, quelque peu modifiée par l'introduction du titane, comme nous le montrent les figures 16 et 17, où l'échan-

tillon contenant du titane manifeste un eutectique sensiblement plus fin que l'alliage normal. L'influence du titane sur la structure est pourtant d'un caractère moins profond que l'effet de l'affinage par les sels alcalins (fig. 18), où non seulement l'eutectique prend une grande finesse, mais sa position même est modifiée, de sorte qu'à la place des cristaux primaires de silicium apparaissent les cristaux primaires d'aluminium.

Stopy złota ze srebrem jako typowy przykład ciągłych roztworów stałych.

W. BRONIEWSKI i K. WESOŁOWSKI.

Zarys historyczny. Rodzime złoto, zawierające od 15 do 20^{0/0} srebra, było już bardzo dawno znane pod nazwą „elektrum“. Złoto blade i złoto zielone, którem posługują się złotnicy, zawiera 8 względnie 25^{0/0} srebra. Stopy złota ze srebrem są obecnie w praktyce mało stosowane, prawdopodobnie wskutek niedostatecznej twardości.

Natomiast stopy te mogą oddać znaczną usługę przy nauczaniu metalografii jako przykład ciągłych roztworów stałych. Jest rzeczą znaną, że większość metod używanych w metalografii do ustalenia budowy stopów, to metody pośrednie, polegające na porównaniu wykresów rozmaitych własności fizycznych w zależności od składu stopu. Sposób ten, obecnie powszechnie przyjęty, został wskazany przez Henry Le Chatelier.¹⁾

Określanie reguł, umożliwiających stosowanie metod pośrednich dokonywa się na typowych stopach o dokładnie znanej budowie. Tak więc, dla wykazania własności ciągłych roztworów stałych, posługiwano się zwykle stopami miedzi z niklem, które przedstawiają jednak tę ważną niedogodność, że w normalnej temperaturze przechodzą ze stanu paramagnetycznego w ferromagnetyczny wskutek czego na wykresach ukazują się nieciągłości.²⁾

Stopy złota ze srebrem, które tworzą nieprzerwane roztwory stałe we wszystkich temperaturach i nie wykazują żadnej nieciągłości na krzywych własności fizycznych, mogą więc z korzyścią zastąpić

¹⁾ Le Chatelier, *Revue Générale des Sciences* 6 — 529 — 1895.

²⁾ A. Krupkowski, *Badania nad stopami niklu z miedzią*. Nakł. Akad. Nauk Technicznych, Warszawa 1928, str. 32, 50, 57 i 69.

stopy miedzi z niklem i służyć jako typowy przykład ciągłych rozтворów stałych.

Dotychczasowe badania nad stopami złota ze srebrem przeprowadzone zostały już dość dawno, gdy metody metalograficzne były znacznie mniej niż obecnie, udoskonalone. Pomimo tego, ogólny charakter otrzymanych wówczas wykresów, nader zresztą prostych, jest poprawny. Różnice z naszymi pomiarami okazują się głównie przy ustalaniu wartości bezwzględnych.

Tak więc topliwość stopów złota ze srebrem badali Schertel ³⁾ oraz Roberts-Austen i Kirke Rose ⁴⁾.

Przewodnictwo elektryczne, odniesione do srebra badali na kilkunastu próbkach Matthiessen, ⁵⁾ oraz Roberts ⁶⁾ zaś zmianę przewodnictwa elektrycznego pomiędzy 15 i 100⁰ na paru zaledwie próbkach Matthiessen i Vogt. ⁷⁾

Równoległość pomiędzy oporem elektrycznym i zdolnością termoelektryczną wskazali dla 6 próbek Strouhal i Barus. ⁸⁾

Próbki. Złoto do tych badań zakupione zostało z zapasów Banku Polskiego i przekazane do oczyszczenia Mennicy Państwowej, która gwarantowała 99,96⁰/₁₀₀ czystości. Srebro, zakupione w Państwowych Zakładach Ołowiu i Srebra, oczyszczono przez redukcję z chlorku srebra. Dla czystego srebra oczyszczanie uzupełnione zostało przez rafinację elektrolityczną w kwaśnym roztworze azotanu srebra.

Stopy wykonywano w próżni indukcyjnego pieca, co zapewniło dokładne wymieszanie składników i usunięcie rozpuszczonych gazów. Otrzymany odlew używany był do analizy termicznej, poczem przetapiano go ponownie w piecu indukcyjnym i wyżarzano w ciągu 50 godzin przy 800⁰ celem ujednostajnienia. Następnie odlew walcowano i przeciągano do średnicy 5 mm i znów wyżarzano w ciągu 1 godziny w 550⁰ dla usunięcia zgniotu.

W ten sposób przygotowane próbki podlegały kolejno pomiarom fizycznym i mechanicznym.

³⁾ Schertel, *Jahrb. Berg. u. Hüttenwesens Sachsen* 1879, str. 164.

⁴⁾ Roberts—Austen i Kirke—Rose, *Chem. News* 1903, str. 1,

⁵⁾ Matthiessen, *Phil. Trans. R. Soc.* 150 — 161 — 1860; *Pogg. Ann.* 110 — 190 — 1860.

⁶⁾ Roberts, *Phil. Mag.* (5) — 8 — 57 i 551 — 1879.

⁷⁾ Matthiessen i Vogt., *Phil. Trans. R. Soc.* 154 — 167 — 1864; *Pogg. Ann.* 122 — 19 — 1864.

⁸⁾ Strouhal i Barus, *Abh. K. Bom. Gesell. d. Wiss.* (6) — 12 — 1883/84, *Mat.* — *Not. Kl. NN.* 14 i 15.

Wyniki pomiarów fizycznych Pomiary fizyczne wykonane zostały w takich samych warunkach jak i w poprzednich pracach.

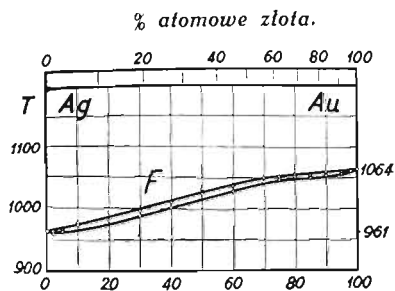
Wyniki tych pomiarów podane są w tablicy I-ej i na odnośnych wykresach (Rys. 1, 2, 3, 4 i 5).

Tablica I.

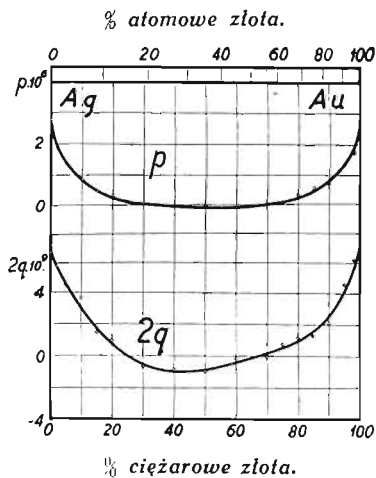
Własności fizyczne stopów złota ze srebrem.

% złota		Topliwość		Przewodnic. elektryczne		Termoelektryczność		Napięcie elektrolitycz.	Rozszerzalność	
cięż.	atom.	F_1	F_2	$\sigma \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^4$	$p \cdot 10^6$	$2q \cdot 10^6$	E	$d \cdot 10^6$	$2e \cdot 10^9$
0	0	961	961	66,5	39,40	2,756	6,72	0,7202	19,71	8,23
2	1,10	961	955	53,88	31,30	1,865	5,79	0,7241	19,43	7,36
5	2,79	964	961	40,60	24,35	1,381	4,49	0,7282	19,27	6,59
10	5,14	976	972	27,62	14,64	0,867	3,65	0,7238	19,13	6,86
15	8,80	—	—	21,93	12,90	0,494	1,47	0,7175	18,82	7,06
20	12,03	993	980	17,92	10,28	0,305	0,97	0,7170	18,29	5,63
30	18,99	996	988	12,55	8,68	0,028	-0,69	0,7158	18,11	7,74
40	26,72	1010	1002	11,03	8,00	-0,050	-0,86	0,7263	17,96	6,02
50	35,36	1032	1024	9,55	8,34	-0,037	-0,98	0,7388	16,95	6,45
60	45,07	1036	1028	9,00	7,30	-0,106	-0,15	0,7378	16,65	8,22
70	56,07	1050	1044	9,36	6,88	0,002	0,06	0,7414	15,68	7,84
75	62,14	1052	1047	9,35	7,18	0,077	0,74	0,7444	15,77	6,42
80	68,63	1054	1050	11,53	8,68	0,327	1,16	0,7473	15,56	5,83
85	75,61	1056	1052	12,01	9,20	0,568	1,26	0,7416	15,28	7,69
90	83,11	1060	1054	13,13	10,20	0,710	2,07	0,7330	14,63	6,04
95	91,21	1060	1055	22,10	17,25	1,356	4,55	0,7315	14,09	8,80
98	96,40	1064	1062	30,42	23,60	1,714	6,18	0,7680	14,10	6,31
100	100,00	1064	1064	48,40	37,9	2,758	6,98	0,8225	14,14	6,20

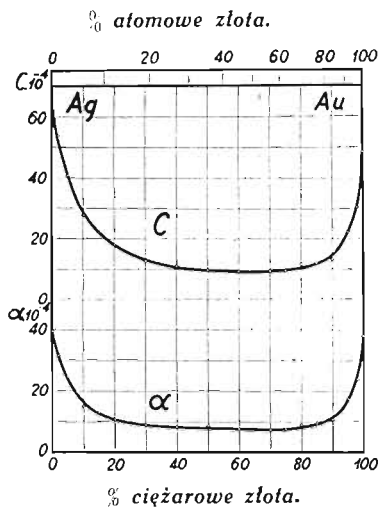
Analiza termiczna wykonana została przez fotograficzne rejestrowanie na aparacie Rengada podczas stygnięcia. Wykres (rys. 1) porównany do wyników pracy Austena i Rose wskazuje nieco mniejszą wypukłość likwidusu i większe zbliżenie do niego solidusu, zwłaszcza dla stopów bogatych w srebro.



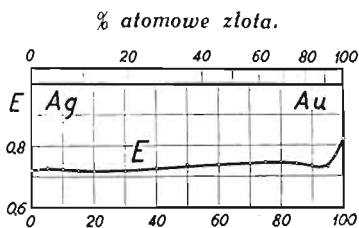
% ciężarowe złota.
Rys. 1.
Wykres topliwości.



Rys. 3.
 p — zdolność termoelektryczna przy 0° w woltach w stosunku do ołowiu
 $2q$ — zmiana zdolności termoelektrycznej pomiędzy -78° i $+100^{\circ}$.



Rys. 2.
 C — przewodnictwo elektryczne przy 0° w ohmach na cm; — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0° i 100° .



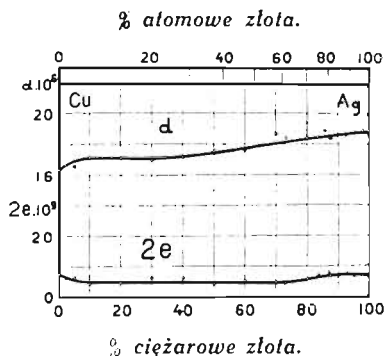
Rys. 4.
Maksymalne napięcie elektrolityczne w woltach.

Krzywe przewodnictwa elektrycznego i zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 2) wykazują spadek szybszy przy małych niż przy większych domieszkach oraz charakterystyczne dla roztworów stałych, płaskie minimum. Wykres ustalony przez Matthiessena wykazuje przebieg dość znacznie do naszych wyników zbliżony.

Wykres zdolności termoelektrycznej (p , rys. 3) potwierdza formę wskazaną przez Strouhala i Barusa.

Analogiczny kształt wykazuje również wykres zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą ($2q$, rys. 3), która dotąd badana nie była.

Napięcie elektrolityczne mierzone w 0,1 normalnym roztworze



Rys. 5.

d — współczynnik rozszerzalności przy 0° ; $2e$ — zmiana współczynnika rozszerzalności pomiędzy 17° i 444° .

cjanku potasowego w stosunku do normalnej elektrody rtęciowej. Wykres wartości maksymalnych w ten sposób otrzymanych (rys. 4) przebiega prawie poziomo o potencjale mniej czynnego składnika, a więc srebra, i wzrasta dopiero dla stopów zawierających powyżej 95% złota.

Rozszerzalność stopów złota ze srebrem dotąd badana nie była. Widzimy, że zarówno współczynnik rozszerzalności przy 0 (d , rys. 5) jak i zmiana współczynnika rozszerzalności z temperaturą ($2e$, rys. 5) wyrażone być mogą przez linie zbliżone do prostych i łączące odpowiednie wielkości dla czystego srebra i dla czystego złota.

Mikrografia. Filjacja stopów srebra ze złotem reprodukowana jest na rys. 6.

Filjacja ta, bezpośrednio po uzyskaniu, wytrawiona została 20% roztworem cjanku potasowego zlekką utlenionego (5% wodą utlenioną). Wykazuje ona wybitną segregację składników, charakterystyczną dla roztworów stałych, których budowa nie została ujednostajniona przez odpowiednie wyżarzanie. Na ciemno zostały zabarwione na filjacji kryształy bogatsze w złoto.

Próbki użyte w naszych badaniach po wskazanej obróbce termicznej, wykazują jednorodną budowę roztworów stałych (rys. 7).

Odmienny stopień zabarwienia komórek spowodowany został przez różną orientację kryształów. Częstość w obrębie komórek dają się zauważyć smugi charakterystyczne dla metali wyżarzonych po zgnioście.

Odczynnik cjanowy, zlekką utleniony, może być stosowany do wszystkich stopów złota ze srebrem, jak też do czystych metali. Działa on zarówno na połączenia pomiędzy kryształami, unaoczniając ich zarysy, jak i na same kryształy, wskazując ich orientację. Takie

Ag

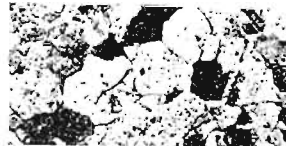
Au



Rys. 6.
Filiacja stopów srebra ze złotem po odlaniu. Pow. = 20.



100 (Au)



90



75



60



40



25



10



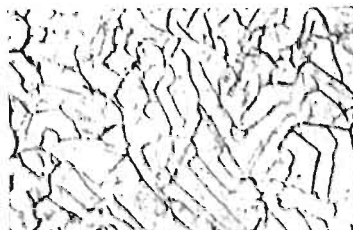
0 (Ag) % Au

Rys. 7.

Budowa stopów złota ze srebrem po obróbce termicznej. Pierwsze 6 próbek trawiono odczynnikami cjanowym, ostatnie dwie roztworem wody królewskiej. Przy każdej reprodukcji podana została zawartość ciężarowa złota. Pow. = 220.

same działanie ma woda królewska używana niekiedy do stopów bogatych w złoto.

Natomiast kwas azotowy, stosowany do stopów bogatych w srebro, działa głównie na połączenia imędzy kryształami, tak, że odmienna orientacja kryształów w poszczególnych komórkach nie zostaje uwidoczniona i zauważyć się dają jedynie granice komórek (rys. 8).



Rys. 8.

Stop o zawartości 30% złota trawiony kwasem azotowym. Pow. = 220.

Wyniki pomiarów mechanicznych. Własności mechaniczne stopów złota ze srebrem dotąd badane nie były. Pomiary mechaniczne wykonane zostały według metod opisanych w uprzednich pracach.⁹⁾ Wyniki tych pomiarów wskazane zostały w tablicy II i na wykresach 9 i 10. Dane te wskazują średnią z dwóch pomiarów.

Pomiar twardości Brinella wykonany był kulką 3 mm pod ciśnieniem 12 kg. Twardość osiąga maksymalną wartość 35,5 jednostek w pobliżu 50% złota (H — rys. 9) pozostaje więc stale niższą od wartości uznawanej za minimalną dla stopów technicznych ($H = 50$).

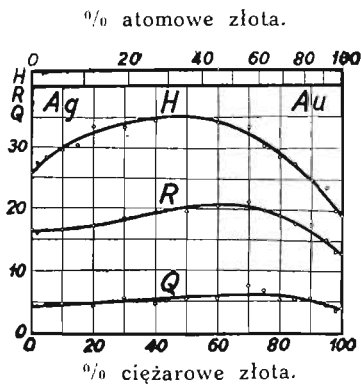
Wytrzymałość na rozerwanie mierzona była na probierkach o średnicy 5 mm. Czas trwania pomiaru wynosił około 5 min. Krzywa wytrzymałości na rozerwanie (R — rys. 9) nie wykazuje całkowitej analogji z wykresem twardości. Różnica ta leży jednak prawie na granicy błędów doświadczalnych.

Granice sprężystości indentyfikowano z granicą proporcjonalności i wyznaczano ją z wykresu wytrzymałościowego. Krzywa ta (Q — rys. 9) wykazuje zadawalającą analogję z wytrzymałością na rozerwanie.

⁹⁾ Zgmiot żelaza armco; stopy glinu z krzemem.

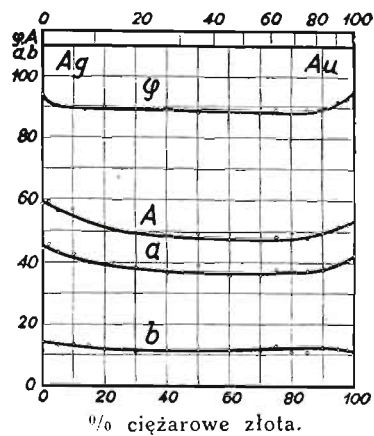
% złota		R	Q	A	a	b	φ	H
cięż.	atom.							
0	0	16,61	4,36	58,6	44,4	14,2	94,0	25,9
2	1,10	16,64	4,38	59,2	45,9	14,05	91,4	27,5
5	2,79	16,51	4,79	56,4	43,4	13,2	90,5	28,4
10	5,14	16,64	4,87	56,5	42,9	13,5	89,9	29,8
15	8,80	16,86	4,86	52,8	39,8	13,1	89,5	30,5
20	12,03	17,23	4,41	51,2	39,4	11,8	90,2	33,7
30	18,99	18,46	5,76	49,3	38,5	10,8	89,6	33,6
40	26,72	19,63	4,74	48,3	36,6	11,7	88,8	34,7
50	35,36	19,57	5,56	49,4	37,8	11,6	88,2	35,5
60	45,07	20,72	5,67	47,5	35,6	11,9	88,5	34,5
70	56,07	21,40	7,66	46,6	35,9	11,4	88,2	33,7
75	62,14	19,94	6,80	48,4	37,5	12,9	89,1	30,7
80	68,63	18,22	5,36	49,1	37,4	10,9	88,0	28,9
85	75,61	17,86	5,48	47,9	37,2	10,7	89,0	27,8
90	83,11	17,74	5,83	49,5	37,5	12,5	89,0	25,1
95	91,21	15,38	4,49	51,5	39,5	12,0	92,0	23,9
98	96,40	13,37	3,65	52,1	40,6	11,8	92,7	20,1
100	100,00	13,04	4,16	53,3	42,3	11,0	95,1	19,3

% atomowe złota.



Rys. 9.

H — Twardość Brinella; R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ;
Q — granica sprężystości.



Rys. 10.

φ — przewężenie w %; A — wydłużenie całkowite w % dla próbki międzynarodowej; a — wydłużenie jednorodne w %; b — wydłużenie przewężeniowe.

Przewężenie (φ , rys. 10) utrzymuje się dla większości stopów w pobliżu 90%, o kilka tylko procent poniżej przewężenia czystych metali.

Wydłużenie całkowite (A , rys. 10) przy rozerwaniu obliczone było dla długości pomiarowej dziesięciokrotnie większej od średnicy. Wydłużenie proporcjonalne (a , rys. 10) obliczone było na podstawie zmniejszenia średnicy probierek na ich granicy pomiarowej. Obie krzywe wykazują analogię i tworzą w pobliżu maximum wytrzymałości na rozerwanie bardzo płaskie minimum. Wartości na wydłużenie przewężeniowe daje różnica wydłużenia całkowitego i równomiernego $b = A - a$. Wydłużenie przewężeniowe mało się zmienia, zachowując dla stopów liczby pośrednie pomiędzy wartościami dla metali czystych (14—11%).

Wnioski. Krzywe własności stopów złota ze srebrem można podzielić na dwie kategorie: a) krzywe opadające, lub wzrastające stale (bez maximum lub minimum) oraz b) krzywe, na których występuje płaskie minimum lub maximum.

Do pierwszego rodzaju należą wykresy: topliwości (rys. 1), napięcia elektrolitycznego (rys. 4), współczynnika rozszerzalności i jego zmiany z temperaturą (rys. 5) oraz wydłużenia przewężeniowego (b , rys. 10).

Wszystkie inne krzywe, zatem krzywa przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 2), zdolności termoelektrycznej i jej zmiany z temperaturą (rys. 3), przewężenia (φ rys. 10), wydłużenia całkowitego i jednorodnego (A i a rys. 10), twardości (H , rys. 9), wytrzymałości na rozerwanie (R , rys. 9) i granicy sprężystości (Q , rys. 9), należą do drugiego rodzaju.

Własności wyobrażone wykresami drugiego rodzaju, mają zatem przebieg typowy dla roztworów stałych. Przeciwnie, własności przedstawiające się w postaci krzywych pierwszego rodzaju, z wyjątkiem krzywej topliwości, nie pozwalają na odróżnienie roztworów stałych od mieszanin.

RÉSUMÉ *)

L'or natif, contenant de 15 à 20 pour 100 d'argent, était connu déjà dans les temps les plus anciens sous le nom d'électrum.

*) C. R. 194, 2047, 1932.

L'or pâle et l'or vert, dont se servent les orfèvres, contiennent 8 et 25 pour 100 d'argent,

Les méthodes employées en métallographie pour l'étude des alliages sont indirectes et procèdent par comparaison des diagrammes de diverses propriétés physiques en fonction de la composition. Ce mode d'étude, universellement employé actuellement, avait été préconisé par M. Henry Le Chatelier (1895) et c'est à ce savant que nous devons aussi l'établissement du rapport important entre les diagrammes de la conductivité électrique des alliages et leur structure.

L'établissement des règles guidant dans l'emploi des méthodes indirectes se fait sur des alliages types, dont la structure est bien connue. Ainsi, pour démontrer les propriétés des solutions solides continues, on avait ordinairement recours aux alliages cuivre-nickel, qui présentent l'inconvénient grave d'un passage à la température ordinaire de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, ce qui trouble la continuité des diagrammes.

Les alliages or-argent, qui forment des solutions solides continues à toutes les températures et ne manifestent aucune discontinuité dans leurs propriétés physiques, peuvent remplacer avantageusement les alliages cuivre-nickel comme type des solutions solides continues.

L'étude des alliages or-argent n'avait été faite jusqu'à présent que pour la conductivité électrique (Matthiessen, 1860; Matthiessen et Vogt, 1864), le pouvoir thermoélectrique (Strouhal et Barus, 1883) et la fusibilité (Austen et Rose, 1903). La majeure partie de ces études, déjà anciennes, était basée sur un nombre restreint d'échantillons.

Dans notre étude 15 paramètres ont été mesurés en fonction de la composition. L'alliage fut fondu dans le vide d'un four à haute fréquence. Pour obtenir une homogénéisation suffisante, les lingots durent être soumis à un recuit de 50 heures à 800°, puis furent réduits en fils de 5^{mm} de diamètre et, enfin, recuits durant 1 heure à 550° pour faire disparaître l'érouissage.

Les diagrammes des alliages or-argent peuvent être divisés en deux catégories: *a.* les courbes montantes ou descendantes uniformément (sans maximum ou minimum); *b.* les courbes pourvues d'un maximum ou d'un minimum plat.

A la première catégorie appartiennent les diagrammes de la fusibilité *F* (fig. 1) de la f. e. m. de dissolution *E* (fig. 4) du coefficient de dilatation *d* et de sa variation avec la température *2 e.* (fig. 5) et de l'allongement par striction *b.* (fig. 10).

Toutes les autres courbes, soit celles de la conductivité électrique c , du coefficient de température de la résistance électrique α (fig. 2), du pouvoir thermo-électrique p et de sa variation avec la température $2q$ (fig. 3), de la striction φ , de l'allongement total et uniforme à la rupture A et a (fig. 10), de la dureté H , de la résistance à la traction R et de la limite élastique Q (fig. 9), appartiennent à la deuxième catégorie.

Les propriétés manifestées par les courbes de la deuxième catégorie sont donc typiques pour les solutions solides. Par contre les propriétés représentées par les diagrammes de la première catégorie, à l'exception de la courbe de fusibilité, ne permettent pas de différencier les solutions solides des mélanges.

Wpływ tlenu na własności miedzi.

W BRONIEWSKI i S. JAŚLAN.

Miedź spotykana w handlu zawiera zawsze mniejsze lub większe ilości tlenu, który przenika do niej w czasie topienia. W stanie płynnym miedź rozpuszcza do 1,6% tlenu, tworząc fazę jednorodną. Przy krzepnięciu tlen wydziela się w postaci tlenku miedziawego Cu_2O , który z miedzią tworzy prawdziwy stop.

Pierwsze badania w tym przedmiocie przedsięwziął Heyn,¹⁾ wskazując punkt eutektyczny przy 3,5% Cu_2O i 1065°, t. zn. 19° poniżej temperatury topliwości miedzi. Dejean²⁾ umieszcza punkt ten przy 4,5% Cu_2O . Wreszcie Vogel i Pocher³⁾ rozszerzają znajomość wykresu topliwości aż do 18% tlenu i przyjmują dysocjację tlenku miedziawego poniżej 400° na miedź i tlenek miedziowy CuO .

Wpływ tlenu na własności miedzi dotąd nie został dokładnie ustalony. W technice zazwyczaj unika się utlenienia miedzi, przypuszczając, że obecność tlenu powoduje obniżenie ciągliwości i utrudnia walcowanie tego metalu. Przeciwnie Hanson, Marryat i Ford⁴⁾ przyjmują, że zawartości nie przekraczające 1% Cu_2O nie wpływają na przewodnictwo elektryczne ani na własności mechaniczne miedzi, co daje się wytłómaczyć nierozpuszczalnością tlenku miedziawego. Wniosek ten zgadza się z rezultatami pracy Heyn'a, ale pozostaje w sprzeczności z zapatrywaniem Vogel'a i Pocher'a, którzy dowodzą obecności roztworu stałego o granicy 0,8% Cu_2O w miedzi.

¹⁾ Heyn, Zs. anorg. 39 — 1 — 1904.

²⁾ Dejean, R. de Metall. 3 — 233 — 1906.

³⁾ Vogel i Pocher, Zs. f. Metallkunde, 21 — 333 — 1929.

⁴⁾ Hanson, Marryat i Ford, J. Inst. of Metals, 30 — 197 — 1923.

Uważaliśmy za wskazane podjąć pracę nad stopami miedzi z tlenem, celem rozwiązania tej sprzeczności. Jako materiał wyjściowy posłużyła nam miedź otrzymana w laboratorium na drodze elektrolitycznej i stopiona w próżni pieca indukcyjnego wysokiej częstotliwości. Stopy tworzone przez wprowadzenie tlenu, w formie CuO , do stopionej miedzi. Próbkę odlewano w kokilach o średnicy 18 mm, walcowano do średnicy 6 mm, a następnie obtaczano do 5 mm i wyżarzano przy 450° w ciągu godziny. Aż do 3% Cu_2O walcowanie odbywało się na zimno, dla wyższych zawartości zaś na gorąco.

Pomiary były wykonywane w sposób analogiczny jak w poprzednich pracach.

Wyniki pomiarów własności fizycznych podane zostały w tablicy I i na rys. 1.

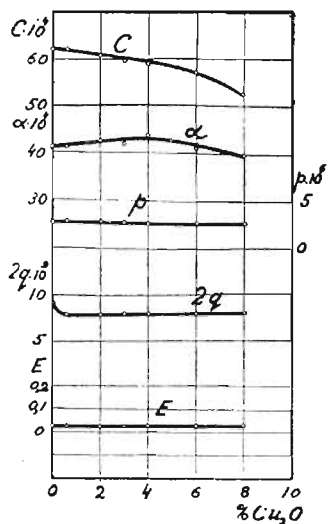
Tablica I.

Własności fizyczne stopów miedzi z tlenem.

C , przewodnictwo elektryczne przy 0° , jako odwrotność oporu elektrycznego w ohmach; α , współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą pomiędzy 0 i 100° ; p , zdolność termoelektryczna przy 0° w voltach w stosunku do ołowiu; $2q$, zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy -78° i $+100^{\circ}$; E , napięcie elektrolityczne minimalne i maksymalne w voltach w stosunku do normalnej rtęciowej elektrody w 0,1 normalnym roztworze siarczanu miedziowego.

% Cu_2O wagowo	$C \cdot 10^{-1}$	$\alpha \cdot 10^3$	$p \cdot 10^5$	$2q \cdot 10^5$	E_{\min}	E_{\max}
0 (Cu)	62,1	41,0	2,53	-6,86	0,012	0,018
0,6	62,0	40,8	2,64	-7,91	0,015	0,018
2	60,7	42,3	2,64	—	0,015	0,018
3	59,5	41,5	2,64	-7,79	0,015	0,018
4	58,9	43,6	2,64	-7,91	0,015	0,018
6	56,9	40,8	2,66	-7,62	0,012	0,018
8	52,4	39,9	2,65	-7,76	0,060	0,020

Wykresy powyższe wskazują, że zdolność termoelektryczna (p) i napięcie elektrolityczne (E) miedzi nie podlegają wpływowi utlenienia. Przeciwnie zmiana zdolności termoelektrycznej ($2q$) wykazuje punkt szczególny poniżej 0,8% Cu_2O . Przewodnictwo elektrycz-



Rys. 1.

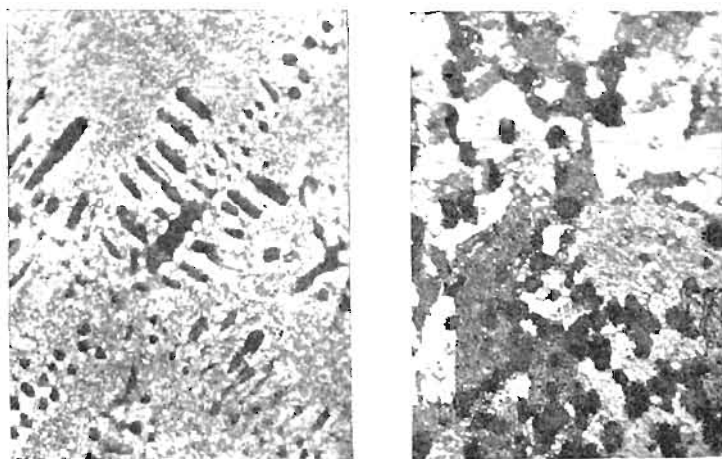
C , przewodnictwo elektryczne, α , współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą, p , zdolność termoelektryczna, $2q$, zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą; E , minimalne i maksymalne napięcia elektrolityczne.

ne (C) w obecności Cu_2O nieco maleją, podczas gdy współczynnik zmiany oporu z temperaturą (α) cokolwiek wzrasta, przechodząc przez płaskie maksimum. Fakt ten możnaby tłumaczyć wzrostem z temperaturą rozpuszczalności tlenu w miedzi, co pociągałoby za sobą przyrost oporu elektrycznego.

Mikrograficznie wykazują stopy miedzi z tlenem normalną budowę, wskazaną przez analizę termiczną, jedynie po odlaniu. Natomiast ogrzewanie powoduje koagulację Cu_2O zawartego w eutektyce, tak, że dają się zauważyć jedynie większe kryształy tlenku miedziowego na tle kryształów miedzi (rys. 2).

Wyniki pomiarów własności mechanicznych zostały podane w tablicy II i na rys. 3.

Twardość (H) powiększa się prawie o 30% do składu eutektycznego



Rys. 2.

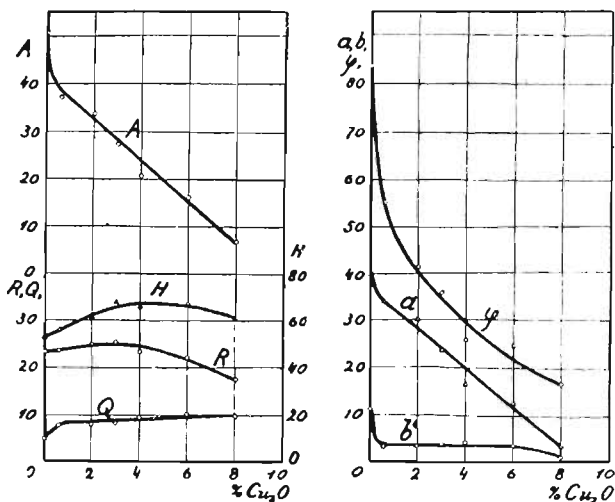
Miedź zawierająca 8% Cu_2O . Na lewo, po odlaniu; widać ciemne kryształy Cu_2O na tle eutektyki $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$. Na prawo, po przewalcowaniu na gorąco i wyżarzeniu przez godzinę przy 400° ; widać ciemne kryształy Cu_2O na tle miedzi. Pow. = 500.

Tablica II.

Własności mechaniczne stopów miedzi z tlenem.

H , twardość Brinella mierzona kulką 3 mm pod ciśnieniem 12 kg; R , wytrzymałość na rozzerwanie w kg/mm^2 ; Q , granica proporcjonalności ułożsamiona z granicą sprężystości w kg/mm^2 ; A , wydłużenie całkowite przy rozrywaniu w $\%$ dla probierki międzynarodowej $L = 10 d$; a , wydłużenie równomierne przy rozrywaniu w $\%$; $b = A - a$, wydłużenie przewężeniowe przy rozrywaniu w $\%$.

% Cu_2O wagowo	H	R	Q	$A_{\%}^0$	$a_{\%}^0$	$b\%$	$\varphi_{\%}^0$
0 (Cu)	53.2	23.3	5.0	50.8	39.8	11.0	83.5
0.6	56.0	23.7	7.9	37.2	34.0	3.2	55.0
2	61.3	25.1	8.0	33.8	30.0	3.8	41.2
3	68.1	25.3	8.3	27.5	23.5	4.0	35.5
4	65.5	23.3	9.7	20.9	16.5	4.4	25.4
6	67.4	22.2	10.3	16.4	12.9	3.5	24.5
8	60.7	17.5	9.7	4.5	3.5	1.0	16.6



Rys. 3.

H , twardość; R , wytrzymałość na rozzerwanie; Q , granica sprężystości; A , wydłużenie przy rozrywaniu; a , wydłużenie równomierne; b , wydłużenie przewężeniowe.

go Cu_2O , poczem zwolna maleje. Podobny przebieg posiada krzywa wytrzymałości na rozrywanie (R), wzrost jej jednak i opadanie jest bardziej łagodne. Granica sprężystości (Q) wykazuje na krzywej zmianę kierunku w pobliżu 0,8% Cu_2O , t. zn. w pobliżu przewidywanej granicy roztworu stałego.

Największy wpływ wywiera utlenienie na wartości przewężenia (φ) i wydłużenia przy rozrywaniu (A). Krzywe wykazują spadek gwałtowniejszy dla pierwszego procentu zawartości Cu_2O niż dla następnych. Porównując przebieg krzywej wydłużenia równomiernego (a) i wydłużenia przewężeniowego (b) widzimy ponadto, że spadek ten ogranicza się głównie do krzywej b i pozostaje w związku z granicą roztworu stałego.

Całokształt tych wyników pozwala wnioskować o obecności roztworu stałego granicznego bliskiego 0,8% Cu_2O , objawiającego się szczególnie przebiegiem krzywych zmiany zdolności termoelektrycznej (2q), granicy sprężystości (Q), przewężenia (φ) i wydłużenia przewężeniowego (b).

Wpływ tlenu, nawet w ilościach nie przekraczających 1% Cu_2O , nie jest bez znaczenia dla twardości (H) i granicy sprężystości (Q), które zwiększają się, jak również dla wydłużenia (A) i przewężenia (φ), które to własności pogarszają się znacznie dla miedzi utlenionej.

Pogląd o szkodliwym wpływie tlenu na ciągliwość miedzi okazuje się więc, na podstawie tych badań, uzasadnionym.

RÉSUMÉ*

Le cuivre du commerce est toujours plus ou moins souillé par l'oxygène introduit pendant la fusion. A l'état liquide, le cuivre dissout jusqu'à 1,6 pour 100 d'oxygène. Lors de la solidification, cet oxygène se sépare sous forme d'oxyde de cuivre, en formant un véritable alliage.

Les premières recherches au sujet de cet alliage furent entreprises par Heyn (1900) qui indique un eutectique $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ pour 3,5 pour 100 d'oxydure à 1065°, soit à 19° au-dessous de la température de fusion du cuivre. M. Dejean (1906) place cet eutectique à 4,5 pour 100 de Cu_2O . Enfin MM. Vogel et Pocher (1929) poussent l'étude du diagramme de solidification jusqu'à 18 pour 100 d'oxygène et admettent une dissociation de l'oxydure, au-dessous de 400° en cuivre et CuO .

L'influence de l'oxygène sur les propriétés du cuivre n'a pas été nettement établie. Dans l'industrie, on craint ordinairement la

*) C. R. 196 — 174 — 1933.

souillure par l'oxygène que l'on accuse d'abaisser la ductilité du cuivre et d'en rendre plus difficile le laminage. Par contre, MM. Hanson, Marryat et Ford (1923) admettent que jusqu'à la teneur de 1 pour 100 environ de Cu^2O , ni la conductivité électrique du cuivre, ni ses propriétés mécaniques ne sont sensiblement influencées. Ils expliquent ce résultat par l'insolubilité de l'oxydure dans le cuivre. Cette interprétation se trouverait d'accord avec l'étude de Heyn, mais en contradiction avec celle de MM. Vogel et Pocher qui indiquent une solution solide limitée à 0,8 pour 100 de Cu^2O .

Afin de résoudre, autant que possible, cette double controverse, nous avons cru utile de reprendre le sujet. Comme matière première, nous avons employé du cuivre déposé électrolytiquement au laboratoire et fondu dans le vide au moyen d'un four à haute fréquence. Pour les alliages, l'oxygène était introduit à la fusion sous forme de CuO . Les échantillons étaient coulés en coquilles de 18^{mm} de diamètre, laminés en baguettes de 6^{mm}, tournés en éprouvettes de 5^{mm} de diamètre, et recuits à 450° pendant 1 heure. Jusqu'à 3 pour 100 de Cu^2O , le laminage se faisait à froid, pour les teneurs supérieures à chaud.

Les mesures étaient faites de la façon mentionnée dans les études antérieures et leurs résultats sont reproduits sur les diagrammes (fig. 1 et 3).

Ces diagrammes nous montrent que le pouvoir thermo-électrique (p) et la force électromotrice de dissolution (E) du cuivre ne paraissent pas être influencés par son oxydation. Par contre, la variation du pouvoir thermo-électrique ($2q$) manifeste un point singulier au-dessous de 0,8 pour 100 de Cu^2O . La conductivité électrique (C) est faiblement réduite par l'oxydation, alors que la variation de la résistance électrique (α) augmente légèrement pour passer par un maximum plat. Cet effet pourrait être expliqué en admettant une augmentation de la solubilité de l'oxygène dans le cuivre avec la température, ce qui contribuerait à élever davantage sa résistance électrique (fig. 1).

La dureté (H) s'élève de 30 pour 100 jusqu'à la teneur eutectique de Cu^2O et diminue lentement ensuite. La courbe de résistance à la traction (R) affecte la même allure, mais sa hausse est plus faible et sa descente plus accentuée. La limite élastique (Q) montre un changement d'allure au voisinage de 0,8 pour 100 de Cu^2O , limite présumée de la solution solide.

Les propriétés le plus fortement influencées par l'oxydation sont la striction (φ) et l'allongement total à la rupture (A). On remarque sur ces courbes une descente plus rapide pour le premier pour 100 de Cu^2O que pour les suivants. La comparaison de l'allongement uniforme (a) et de l'allongement dû à la striction (b) montre que le changement d'allure est surtout localisé dans cette dernière propriété et peut encore correspondre à la limite de la solution solide (fig. 3).

L'ensemble de ces faits nous permet de conclure à la présence d'une solution solide limite voisine de 0,8 pour 100 de Cu^2O , particulièrement manifestée par les courbes de la variation du pouvoir thermo-electrique ($2q$), la limite élastique (Q), la striction (φ) et l'allongement dû à la striction (b).

L'influence de l'oxygène, même dans les limites, ne dépassant pas 1 pour 100 de Cu^2O , n'est pas négligeable pour la dureté (H) et la limite élastique (Q) qu'elle augmente, ainsi que pour l'allongement (A) et la striction (φ) qu'elle diminue sensiblement.

L'opinion imputant à l'oxydation du cuivre une diminution de sa ductilité, apparaît donc justifiée par ces essais.

Stopy glinu z litem.

S. BERNADZIKIEWICZ i W. BRONIEWSKI

Zarys historyczny. Lit jest najlżejszym ze znanych metali, gdyż jego ciężar gatunkowy wynosi zaledwie 0,6. W stanie czystym nie jest on używany w technice, ponieważ przy temperaturze zwykłej łączy się zarówno z azotem jak i z tlenem powietrza. W stopach przemysłowych znalazł dotąd lit nieznaczne tylko zastosowanie, wchodząc w ilości 0,1⁰/₀ do „skleronu”, lekkiego stopu zawierającego obok glinu głównie cynk (12⁰/₀) i miedź (3⁰/₀) oraz do niektórych stopów żyzskowych o przeważającej zawartości ołowiu („Bahnmetal”), gdzie używany jest w minimalnej ilości 0,04⁰/₀ obok wapnia (0,7⁰/₀) i sodu (0,6⁰/₀).

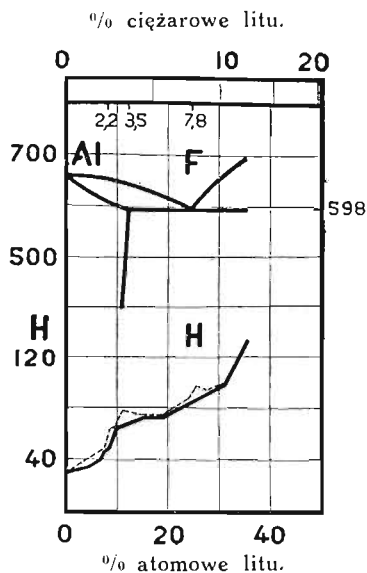
Pierwsze próby dla ustalenia wykresu topliwości stopów glinu z litem wykonane zostały przez pp. Masinga i Tammanna.¹⁾ W zakresie nie przekraczającym 10⁰/₀ ciężarowych litu wykreślona zostaje krzywa topliwości przez p. Czochralskiego i pannę Rassow,²⁾ bez podania jednak jakichkolwiek danych liczbowych.

W tym samym prawie obrębie bada topliwość i twardość stopów glinu z litem p. Assmann,³⁾ którego wyniki podane są na rys. 1. Ustala on temperaturę eutektyki na 598⁰, zaś jej skład na 7,8⁰/₀ ciężarowych litu (24,7⁰/₀ atom.). Granice roztworu stałego litu w glinie mają wynosić 3,5⁰/₀ cięż. (12,3⁰/₀ atom.) przy temperaturze solidusu, zaś 2,2⁰/₀ cięż. (8⁰/₀ atom.) przy temp. zwykłej. Twardość badana była metodą Brinella na próbkach powoli studzonych (linja ciągła) i na próbkach hartowanych przy 525⁰.

¹⁾ Masing i Tammann, Zs. anorg. Chem, 67 — 183 — 1910.

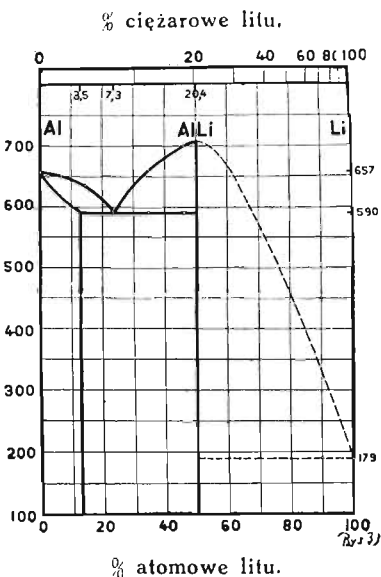
²⁾ Czochralski, Moderne Metallkunde, Berlin 1924, str. 36. Zapowiedzianej tam publikacji w Zs. f. Metallkunde 1924 r. nie odnaleźliśmy.

³⁾ Assmann, Zs. f. Metallkunde 18 — 51 i 256 — 1926.



Rys. 1.

Topliwość i twardość stopów glinu z litem według p. Assmanna.



Rys. 2.

Topliwość glinu z litem według Müllera.

P. A. Müller¹⁾ podaje całkowity wykres stopów glinu z litem (rys. 2) o charakterze raczej hipotetycznym, gdyż oparty na krzepnięciu 6-ciu zaledwie stopów. Eutektyka wskazana zostaje przy 590° i 7,3% litu zaś granica roztworu stałego litu w glinie przy 3,5% litu, niezależnie od temperatury.

Przygotowanie próbek. Metalem wyjściowym był czysty glin (99,5% Al) oraz lit Kahlbauma. Stopy topiono w tyglach szamotowych w elektrycznym piecu oporowym, pod warstwą stopionych soli chroniących od spalania i azotowania (50% LiCl i 50% KCl). Do stopionego pod warstwą chlorków glinu wprowadzano lit na druciku żelaznym. Próbkę odlewano w kokilach stalowych o średnicy 5 mm.

Stopy przechowywano w butlach napełnionych dwutlenkiem węgla lub też pokrywano warstwą ochronną octanu celulozy rozpuszczonego w acetonie.

Próbki miały 120 mm. długości i 5 mm. średnicy.

Badania przeprowadzano:

a) na stopach odlanych (szybko studzonych),

¹⁾ A. Müller, Zs. f. Metallkunde, 18 — 231 — 1926.

b) na stopach wyżarzonych w temperaturze 500^o w ciągu 20 godzin w próżni.

Skład próbek ustalano analizą wykonywaną przez p. Inż. K. Wołoskiego.

Przewodnictwo elektryczne. Opór elektryczny mierzono przy 0^o i 100^o, co pozwalało na obliczenie przewodnictwa właściwego stopów przy 0^o i współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą od 0^o do 100^o.

Tablica I.

Fizyczne własności stopów glinu z litem po odlaniu (odl.) i po wyżarzeniu przy 500^o (wyż.).

C, przewodnictwo właściwe jako odwrotność oporu właściwego w ohmach,

α, współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100^o,

p, zdolność termoelektryczna przy 0^o w stosunku do ołowiu w voltach,

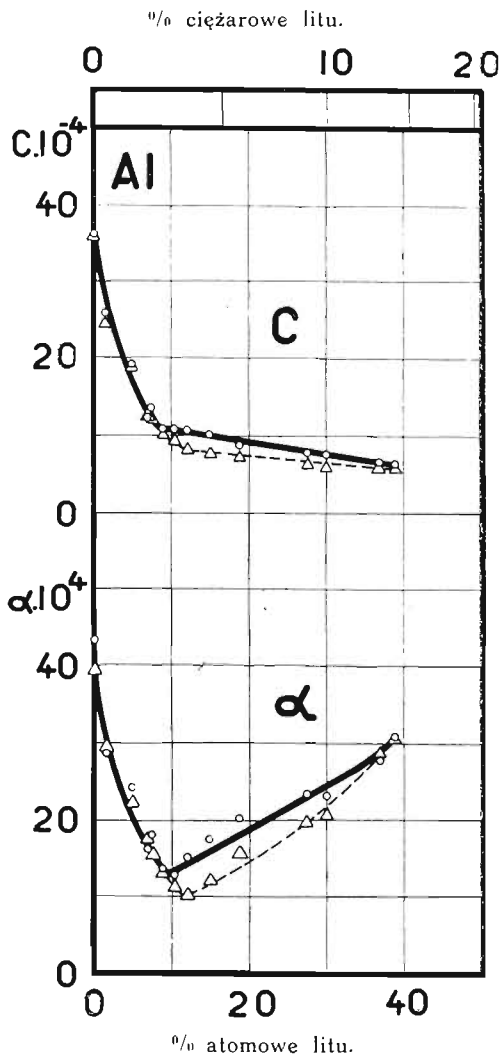
2q, zmiana zdolności termoelektrycznej z temp. w voltach,

H, twardość Brinella.

% litu		C · 10 ⁻⁴		α · 10 ⁴		p · 10 ⁶		2q · 10 ⁶		H	
atom.	cięż.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.
0	0	36,45	36,00	43,40	39,40	-0,35	-0,65	+0,98	+1,36	19,8	23,2
1,5	0,4	25,80	24,30	28,70	29,45	+0,23	+0,12	+1,36	+1,05	24,3	30,6
4,9	1,3	19,02	18,62	24,20	22,22	+0,40	+0,30	+2,03	+1,80	33,1	36,1
7,0	1,9	12,29	12,32	16,21	17,47	+0,35	+0,42	+1,38	+3,07	38,1	39,8
7,3	2,0	13,48	12,25	18,07	15,53	+0,42	+0,40	+2,20	+1,64	37,2	42,3
8,4	2,3	10,86	10,15	13,76	13,19	+0,18	+0,41	+2,64	+1,71	44,2	51,3
10,4	2,9	10,89	9,36	12,95	11,27	+0,37	+0,33	+1,83	+3,06	87,5	55,1
12,0	3,4	10,73	8,17	15,05	10,23	+0,60	+0,61	+3,34	+2,80	84,9	97,4
14,9	4,3	10,07	7,78	17,53	12,22	+1,21	+1,02	+4,39	+4,50	73,6	113,5
18,7	5,6	8,79	7,37	20,31	15,79	+1,93	+1,55	+6,15	+4,89	71,1	132,8
27,5	8,9	7,79	6,41	23,35	19,91	+2,58	+2,93	+8,41	+7,50	73,1	104,2
30,0	9,9	7,55	5,97	23,15	20,55	+2,78	+2,85	+7,80	+8,98	82,1	143,0
36,9	13,1	6,63	5,92	27,65	28,60	+3,83	+4,13	+15,14	+13,55	91,1	142,3
39,0	14,0	6,45	5,79	30,90	30,60	+4,48	+4,56	+15,34	+17,10	98,4	153,8

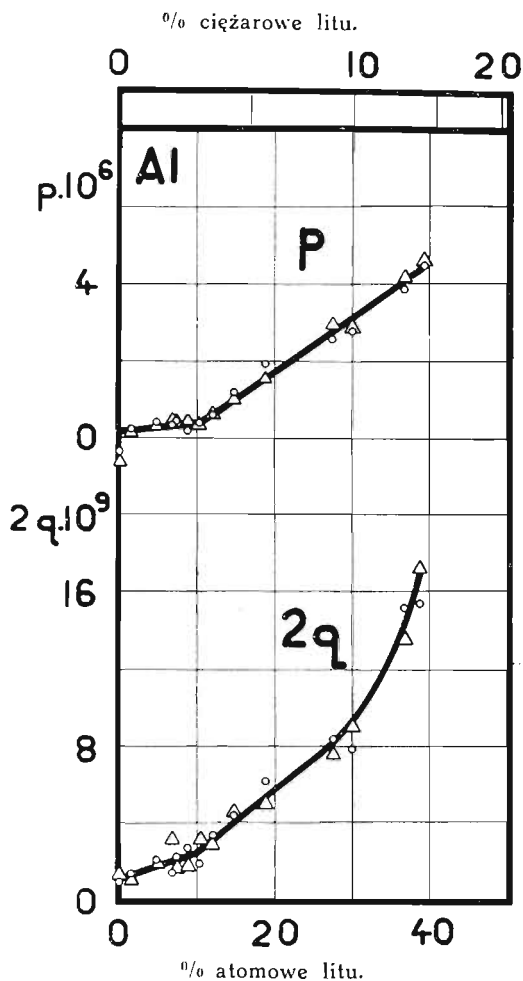
Zdolność termoelektryczna. Mierzono siłę termoelektryczną pomiędzy 0° i 100° a także pomiędzy 0° i -78° (CO_2 w acetonie). Obliczono zdolność termoelektryczną w stosunku do miedzi, poczem otrzymane dane odniesiono do ołowiu.

Dla uchronienia przed utlenianiem przy 100° próbek o zawartości litu, przekraczającej 10% atomowych, pokrywano je, po założeniu kontaktów, warstwą roztworu octanu celulozy w acetonie co wytwarzało, po wyschnięciu, warstwę ochronną o grubości około $0,1$ mm. Zabieg ten dawał zupełnie zadowalające wyniki.



Rys. 3.

C, przewodnictwo elektryczne przy 0, zmiana oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° .

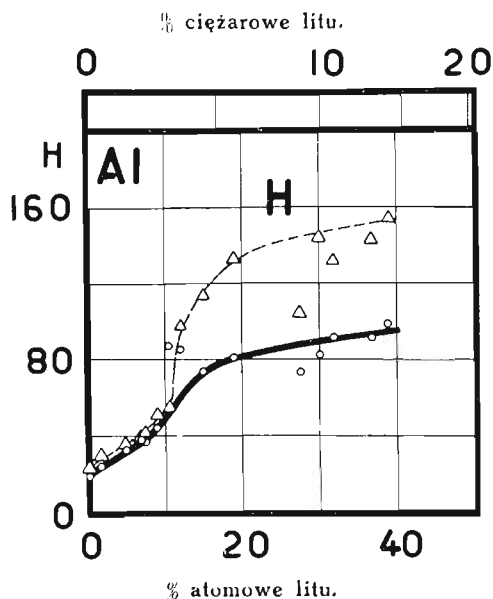


Rys. 4.

p , zdolność termoelektryczna przy 0° w stosunku do ołowiu; $2q$ — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy -78° i 100° .

Wyniki pomiarów podane są na tablicy I i wykreślone zostały na rys. 3-cim i 4-tym.

Na tych wykresach własności elektrycznych (rys. 3 i 4) widzimy punkty załamania, wskazujące na granicę roztworów stałych w pobliżu 10% atomowych (2,8% cięż.) litu dla stopów wyżarzonych i przy 12% atom. (3,4% cięż.) dla szybko studzonych. Szybki wzrost współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 3) powyżej granicy roztworu stałego potwierdza przypuszczenie istnienia związku chemicznego $AlLi$ przy 50% atom. litu.

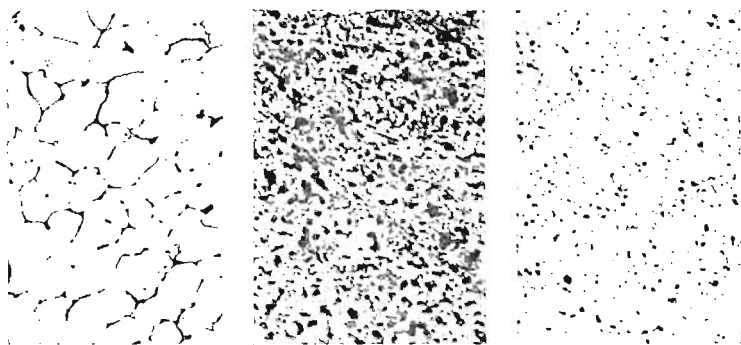


Rys. 5.
Twardość stopów glinu z litem.

Twardość. Odciski twardości były zrobione podług metody Le Grix przy użyciu ciężaru 12 kg., kulką 1,0 mm. Odcinki próbek długości około 5 mm. inkludowano w szellaku w rurkach mosiężnych. Próbki polerowano jak do badań mikrograficznych.

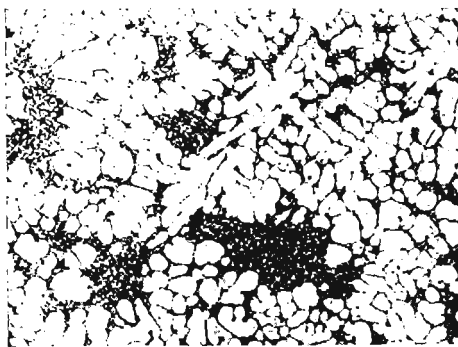
Wyniki pomiarów twardości podane zostały w tablicy I i na rys. 5. Porównując ten wykres z danymi p. Assmanna (rys. 1) widzimy, że pomiary twardości próbek wyżarzonych znacznie mniej odbiegają od siebie w obu pracach aniżeli pomiary próbek szybko studzonych (linje przerywane). Przyczyną tego jest zapewne odmienny sposób otrzymywania próbek szybko studzonych: w badaniach p. Assmanna były one hartowane przy 525° gdy myśmy je otrzymywali przez odlew w kokili. Nadwyżka twardości próbek otrzymywanych przez odlew w kokili, wskazuje że zapewne dość znaczna część litu przechodzi do roztworu dopiero powyżej 525°.

Mikrografia. Badania mikrograficzne wykonano na tych samych próbkach, na których uprzednio robiono odciski twardości. Próbki powyżej 10% ciężarowo litu polerowano zawiesiną tlenku żelazowego w nalcie. Jako odczynnika używano do stopów zawierających mniej niż 6% Li, kilkoprocentowego roztworu HF w wodzie, próbki od 6% do 10% cięż. Li wytrawiano przez polerowanie w wodzie, wreszcie próbki od 10% Li zmywano po wypolerowaniu eterem i pozostawiano na powietrzu przez kilkanaście minut.



Rys. 7.

Stop o 12 $\frac{1}{2}$ % atom. litu (3,4 $\frac{1}{2}$ % cięż.) trawiony roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego. Na lewo — po odlaniu, w środku — po wyżarzaniu w próżni przez 2 godz. przy 500 $^{\circ}$, na prawo — po zahartowaniu w wodzie przy 550 $^{\circ}$. Pow. = 170.



Rys. 8.

Stop o 18,7 $\frac{1}{2}$ % litu (5,6 $\frac{1}{2}$ % ciężarowo) po odlaniu w kokili, trawiony roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego. Jasne kryształy glinu na tle eutektyki Al — AlLi. Pow. = 170.

Filjację stopów glinu z litem otrzymano w sposób następujący: W elektrodzie grafitowej długości ok. 80 mm. przewiercono otwór o średnicy 8 mm. i długości około 70 mm. W tak uformowanej rurce grafitowej topiono glin w piecu kryptolowym. Na stopiony metal

kładziono kawałek litu i po zamknięciu rurki korkiem węglowym studzono na powietrzu.

Filjację o długości około 1 cm. inkludowano w szellaku, polerowano zawiesiną tlenku żelazowego w nafcie i zmywano eterem. Wytrawiono filjację przez krótkie ostateczne polerowanie zawiesiną tlenku żelazowego w wodzie.

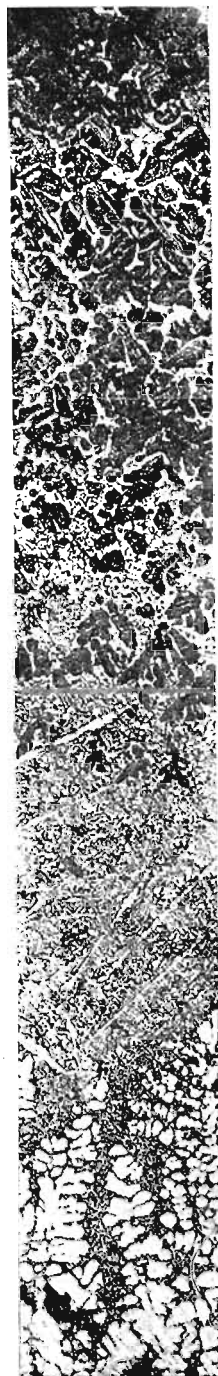
Granice roztworów stałych wskazują mikrografje na rys. 7 i 8.

Widzimy, że stop o 12% atomowych litu (rys. 7), który, zgodnie z wykresami własności elektrycznych (rys. 4 i 5), jest granicą roztworu stałego dla stopów szybko chłodzonych i stoi poza tą granicą dla stopów wyżarzonych, istotnie wykazuje budowę jednorodną po odłaniu, wydziela liczne kryształy AlLi po wyżarzeniu i nie odzyskuje swej jednorodności po zahartowaniu przy 550°.

Przy zawartości 18,7% atom. litu (5,6% cięż.) widoczne są kryształy roztworu stałego bogatego w glin na tle eutektyki (rys. 8). Budowa samej eutektyki najlepiej jest uwidoczniiona na filjacji (rys. 6), pomimo słabego powiększenia mikrografji.

Badania własności mechanicznych. Poprzednie badania, zwłaszcza pomiary twardości, wykazały, że niektóre stopy glinu z litem mogłyby się nadawać do celów technicznych. Zwłaszcza można było to przypuszczać co do stopów sąsiadujących z granicą roztworu

Al Li



Eutektyka

Al

Rys. 6.

Filjacja częściowa glin-lit. Widać jasne kryształy glinu i ciemne związku AlLi, przedziela je eutektyka. Trawiona wodą. Pow. = 35.

Tablica II.
Własności mechaniczne.

R , wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ,

E , granica proporcjonalności (granica stosowalności prawa Hooke'a) ustalona z wykresu wytrzymałościowego,

A , wydłużenie całkowite przy rozerwaniu w $\%$ dla probierek międzynarodowych $l = 10 d$,

a , wydłużenie równomierne przy rozrywaniu w $\%$ ustalone przez zmniejszenie średnicy próbki przy kreskach pomiarowych,

b , wydłużenie spowodowane przez przewężenie w $\%$ ustalone przez $b = A - a$, φ , przewężenie w $\%$,

H , twardość Brinella, mierzona kulką 3,18 mm średnicy pod naciskiem 12 kg.

$\frac{\%}{\text{cięż.}}$ Li	$\frac{\%}{\text{atom.}}$ Li	obróbka	R	E	$A\%$	$a\%$	$b_0\%$	$\varphi\%$	H
2.1	7.7	stop zgnieciony przez walcowanie do 42%	21.6	7.4	5.8	1.5	4.3	53	62
"	"	wyżarzony 2 g. przy 500° w próżni	14.7	5.6	23.0	13.6	9.4	78	36
3.1	11.0	wyżarzony 2 g. przy 500° w próżni	17.1	2.9	9.9	2.2	7.7	40	46
"	"	ogrzewany przez 20 min. przy 500°. Hartowany w wodzie	17.7	2.9	13.4	4.2	9.2	23	—
"	"	ogrzewany przez 1 g. przy 500°. Hartowany w wodzie	19.5	3.1	17.2	14.5	2.7	31	47
"	"	starzony po hartowaniu przez 2 g. przy 100°	19.5	4.2	—	—	—	—	51
3.3	11.7	ogrzewany przez 30 m. przy 550° i hartowany w wodzie	21.7	10.3	23.3	12.5	10.8	35	52
"	"	poprzedni stop starzony przez 5 g. przy 100°	25.8	11.1	26.1	25.0	1.1	34	59

stałego litu w glinie, a więc o składzie pośrednim pomiędzy 2 i 3,5% ciężarowymi litu. Podlegają one dość słabo działaniu powietrza, zaś zmienność granic roztworu stałego w zależności od temperatury pozwalała przypuszczać możliwość obróbki termicznej.

Zbadano wytrzymałość na rozerwanie i twardość stopów o zawartości 2,1% 3,1% i 3,3% ciężarowych litu.

Stopy odlewano w kokilach stalowych średnicy 18 mm, walcowano do średnicy 6 mm i przecięgano do 5 mm.

Stop 2,1% Li walcuje się dobrze w temperaturze zwykłej. Zbadano wytrzymałość na rozerwanie stopu zgniecionego do 42% i wyżarzzonego. Stopy 3,1% Li i 3,3% walcowano w temperaturze 250° do 300°.

Zbadano wytrzymałość na rozerwanie stopu wyżarzzonego, hartowanego i poddanego starzeniu po hartowaniu.

Temperatura wyżarzenia po zgniocie spowodowanym przez walcowanie lub przeciąganie ustalona została przez wstępne pomiary. Stop o 2,1% ciężarowych litu poddano 42% zgniotowi przez walcowanie, poczem mierzono jego twardość metodą Le Grix po wyżarzeniu przez godzinę przy rozmaitych temperaturach.

Otrzymano następujące wyniki:

temperatura wyżarzania po zgniocie	180°	250°	350°	450°	500°	
twardość	62	66	56	42	35	36 kg/mm ² .

Na podstawie tych pomiarów wyżarzano po zgniocie przez 2 godziny w próżni przy 500°.

Hartowano w wodzie przy temperaturze 500—550°, czyli w przybliżeniu od 50 do 100° poniżej solidusu.

Po zahartowaniu poddawano stopy starzeniu naturalnemu do 8 dni i przyspieszonemu przy 100° od 2 do 5 godzin.

Srednie wyniki z dwóch pomiarów podane zostały w tablicy II.

Z tej tablicy widzimy, że stopy o zawartości 2,1 i 3,1% ciężarowych litu nie wykazują jakichkolwiek specjalnych zalet, któreby motywowały ich stosowanie w przemyśle. Jedynie stop o zawartości 3,3% ciężarowych litu wykazał ciekawe własności osiągnięte przez starzenie po hartowaniu. Potrzebna jest do tego podwyższona temperatura, gdyż przy zwykłej temperaturze nie wykazał ten stop żadnych zmian twardości ($H = 52$) po 8 dniach. Natomiast po 5 godzinnym ogrzewaniu przy 100° osiąga jego wytrzymałość na rozerwanie 25 kg/mm², przy 25% wydłużeniu, co pozwala na zaliczenie go do kategorii dobrych lekkich stopów.

Streszczenie.

1. Zbadane zostały dla stopów o zawartości do 39% atomowych litu (14% ciężarowych) przewodnictwo elektryczne, zmiana oporu elektrycznego z temperaturą, zdolność termoelektryczna, zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą i twardość. Badania te wskazują, że granica roztworów stałych sięga 12% atomowych litu (3,4% cięż.) dla stopów szybko chłodzonych i 10% atomowych litu (2,8% cięż.) dla stopów wyżarzonych.

2. Stopy o zawartości 2,1⁰/₀, 3,1⁰/₀ i 3,3⁰/₀ ciężarowych litu poddano obróbce mechanicznej i termicznej i mierzono na nich współczynniki wytrzymałościowe oraz twardość. Pomiarzy te wskazały, że najlepsze własności posiada stop o zawartości 3,3⁰/₀ cięż. litu, hartowany przy 500⁰ i odpuszczany przez 5 g. przy 100⁰.

RÉSUMÉ.

Les alliages de aluminium avec le lithium sont ultra-legers étant donné que la densité du lithium n'atteint que 0,6.

Les essais assez incomplets d'analyse thermique de ces alliages avaient été faits en particulier par M. Assmann (fig. 1) et M. Müller (fig. 2). Le premier de ces savants a, en plus, effectué la mesure de la dureté pour les alliages contenant jusqu'à 12% de lithium en poids.

Nous avons fait l'étude des propriétés physiques des alliages contenant jusqu'à 14 p. 100 de lithium en poids, soit 39 p. 100 atomiques. A été mesurée notamment sur les alliages bruts de coulée et sur les alliages recuits la conductivité électrique C , le coefficient de température de la résistance électrique α (fig. 3), le pouvoir thermo-électrique p et sa variation avec la température $2q$ (fig. 4) ainsi que la dureté (fig. 5).

Cette étude avait été complétée par la micrographie d'une filiation intermédiaire entre l'aluminium et le composé $AlLi$ (fig. 6) et de quelques échantillons voisins de la solution solide limite (fig. 7) ou quelque peu supérieurs à cette solution.

Nous avons pu établir ainsi que la solution solide limite s'étend jusqu'à 12 p. 100 atomique de lithium (3,4% a poids) pour les alliages bruts de coulés et se trouve restreinte à 10 p. 100 atomiques (2,8% en poids) après le recuit.

Les propriétés mécaniques furent mesurés sur les alliages contenant de 2,1 à 3,3 p. 100 de lithium en poids pour lesquels on pouvait espérer un effet du traitement thermique.

Les meilleurs résultats furent obtenus pour l'alliage à 3,3 p. 100 de lithium trempé à 550⁰ et revenu à 100⁰ pour lequel la résistance à la traction de 25,8 kg/mm² était accompagnée d'un allongement de 26,1 p. 100 sur éprouvette internationale et dont la dureté était de 59 unités Brinell. Cet alliage paraît apte à des applications techniques.

SPIS RZECZY

	Strona
<i>W. Broniewski i J. Strasburger</i> — O budowie stopów miedzi z cynkiem	3
<i>W. Broniewski i J. Król</i> — Badania nad zgniotem żelaza	27
<i>W. Broniewski i S. Kościacz</i> — Stopy srebra z miedzią	46
<i>W. Broniewski i M. Śmiałowski</i> — O stopach glinu z krzemem	59
<i>W. Broniewski i K. Wesolowski</i> — Stopy złota ze srebrem jako typowy przy- kład ciągłych roztworów stałych	84
<i>W. Broniewski i S. Jaślan</i> — Wpływ tlenu na własności miedzi	95
<i>S. Bernadzikiewicz i W. Broniewski</i> — Stopy glinu z litem.	102
