

J. CZOCHRALSKI i J. KACZYŃSKI

Uszlachetnianie siluminu za pomocą potasowców

Sur l'affinage de l'alpax par les métaux alcalins

TREŚĆ: Przeprowadzono próby uszlachetniania siluminu, wprowadzając do ciekłego stopu nieznaczne ilości litu i potasu oraz fluorków rubidu i cezu. Badano mikrostrukturę oraz mierzono wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie. W wyniku wykonanych doświadczeń otrzymano efekt uszlachetnienia dodatkiem 0,6% K, przy czym odciągnięto $Rr = 19,15 \text{ kg/mm}^2$, $A_{10} = 6\%$. Stwierdzono, że lit do zawartości 0,14% zmienia strukturę i podwyższa własności mechaniczne, lecz powyżej tej zawartości działa ujemnie na strukturę i własności mechaniczne siluminu. Wpływ rubidu i cezu ujawnił się tylko w częściowym rozdrobnieniu struktury.

I. Wstęp.

Zjawisko uszlachetniania siluminu przez wprowadzenie sodu lub pewnych jego soli do ciekłego stopu nie znalazło dotychczas teoretycznego wyjaśnienia. Na podstawie prac *Czochralskiego*¹⁾, a następnie *Scheuer'a*²⁾ wiadomo, że całkowity efekt uszlachetnienia, t. j. zmiana struktury i związane z tym osiągnięcie maksimum wartości własności mechanicznych otrzymuje się przy zawartości sodu w skrzepłym stopie od 0,008 do 0,015%. W jakiej postaci występuje sód zawarty w uszlachetnionym siluminie nie zostało wyjaśnione; ani badania mikrostruktury ani roentgenograficzne *Shinoda*³⁾ i *Kotô*⁴⁾ nie wykazały nowego składnika strukturalnego. W jednej z ostatnich publikacji *Scheuer'a*⁵⁾ znajduje się wzmianka, że w siluminie z dużą zawartością sodu zauważono nowe formy kryształów, które mogą

być związkiem sodu ze składnikami stopu, według autora krzemkiem sodu lub krzemkiem aluminowo-sodowym.

Z zagadnieniem postaci sodu w siluminie wiąże się bezpośrednio kwestia mechanizmu działania sodu. Nie ulega wątpliwości, jak to już wykazał *Czochralski*¹⁾, że działanie sodu ma miejsce w momencie krystalizacji stopu. To też większość prób rozwiązania tego problemu opiera się na zjawiskach zachodzących na granicy faz stałej i ciekłej. *Guillet*⁶⁾ sądził, że sód działa oczyszczająco. *Ôtani*⁷⁾, przypuszczając istnienie potrójnej monotektyki, upatrywał przyczynę uszlachetniania w hamującym działaniu cieczy zawierającej sód. *Gwyer i Phillips*⁸⁾ przypisywali rozdrobnienie struktury zatrzymaniu stanu koloidalnego stopu przez sód występujący w stanie ciekłym w charakterze koloidu ochronnego, zaś *Archer i Kempf*⁹⁾ oraz *Edwards i Archer*¹⁰⁾ uważają, że sód wpływa na szybkość krystalizacji krzemu albo przez mechaniczne oddziaływanie koloidalnych cząsteczek sodu, albo przez adsorbowanie cienkich błonek sodu na powierzchni wydzielonych już kryształów kremu. *Gayler*¹¹⁾ uważa, że dodatek sodu powoduje przechłodzenie stopu, wywołujące powstrzymanie pierwotnej krystalizacji krzemu i spontaniczną krystalizację w temperaturze niższej, przy czym ma miejsce przesunięcie punktu eutektycznego w stronę wyższej zawartości krzemu, co jest zgodne z obserwacjami licznych badaczy.

¹⁾ J. Czochralski, Z. Metallkunde, **13**, 507 (1921); **15**, 200 (1923); **18**, 50 (1926); **19**, 14 (1927).

²⁾ E. Scheurer, Z. Metallkunde, **25**, 139 (1933); **25**, 83 (1935).

³⁾ G. Shinoda, J. Inst. Metals, **41**, 441 (1929) abs.

⁴⁾ H. Kotô, Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ., **18**, 17 (1935).

⁵⁾ E. Scheuer, Schweiz, Archiv, **2**, 85 (1936).

⁶⁾ L. Guillet, Rev. Métall., **19**, 303 (1922).

⁷⁾ B. Ôtani, J. Inst. Metals, **36**, 243 (1926).

⁸⁾ A. Gwyer, H. Phillips, J. Inst. Metals. **36**, 269 (1926).

⁹⁾ A. Archer, L. Kempf, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 453 (1926).

¹⁰⁾ J. Edwards, R. Archer, Chem. Met. Eng., **31**, 504 (1924).

¹¹⁾ M. Gayler, J. Inst. Metals, **38**, 157 (1927).

Zastąpienie sodu jako czynnika uszlachetniającego innymi metalami o podobnych własnościach chemicznych i fizycznych, a więc w pierwszym rzędzie przez potasowce, było dalszym naturalnym kierunkiem badań. To też już w 1921 roku został opatentowany przez Aluminium Comp. of America¹²⁾ sposób uszlachetniania siluminu za pomocą metali alkalicznych. Opis patentowy w rzeczywistości dotyczy sodu i potasu, natomiast lit, rubid i cez zostały zastrzeżone ale nie opracowane. Tenże patent w uwadze dotyczącej litu zawiera zdanie, że pierwiastek ten, podobny w swych własnościach do wapniowców, nie daje właściwego uszlachetnienia.

*Petit*¹³⁾ w 1926 roku potwierdził uszlachetniające działanie potasu na silumin w postaci dodatku wynoszącego około 2%. Układ Al — K, podany przez *Smith'a*¹⁴⁾, jest zupełnie podobny do układu Al — Na *Mathewson'a*¹⁵⁾, wobec czego nie ma jeszcze podstaw do wyjaśnienia tej sprawy. Natomiast *Kotô*⁴⁾ podaje, że lit w ilości 0,1% powoduje zmianę struktury siluminu anologiczną do działania sodu; większe ilości litu wywołują pojawienie się na zmodyfikowanej strukturze krystalicznej fazy, prawdopodobnie w związku Li_6Si_3 , co tenże autor stwierdził na drodze badań rentgenograficznych. Niestety brak pomiarów własności mechanicznych siluminu zawierającego lit nie pozwala wyciągać wniosków na temat uszlachetniającego działania litu.

Oprócz tego należy zanotować patent *Schmidt'a*¹⁶⁾, według którego dodatek 0,1% Li do siluminu zwiększa wytrzymałość odlewu w wyższych temperaturach.

Jeżeli chodzi o odpowiednie układy podwójne, to w przeciwieństwie do sodu i potasu, lit tworzy z aluminium zakres roztworu stałego granicznego do 3,5% Li. W temp. 598° według *Assmann'a*¹⁷⁾ w ciekłym aluminium rozpuszcza się lit w każdym stosunku, a przy 20,4% Li istnieje związek chemiczny AlLi . Układ Li — Si nie jest opracowany, jednak wyodrębniono (*Assmann*¹⁸⁾) związek Li_6Si_2 (Li_3Si), który zresztą został zau-

ważony przez *Kotô*⁴⁾ w siluminie zawierającym większe ilości litu.

Wpływ rubidu i cezu na silumin nie był dotychczas badany, z wyjątkiem wyżej wzmiankowanego zastrzeżenia z patentu Aluminium Comp. of America¹²⁾. Nie znane są również układy podwójne rubidu i cezu ze składnikami siluminu, t. j. z aluminium i krzemem.

II. Część doświadczalna.

Warunki badania.

Stop wyjściowy silumin wytopiono z aluminium 99,992% i z krzemu technicznego Kahlbauma. W ten sposób wykonany silumin zawierał 0,1% Fe. Stopu tego użyto do serii wytopów z Na, K, Li, Rb i Cs. Następnie wykonano silumin z aluminium technicznego 99,5% i również z krzemu technicznego Kahlbauma; stop ten zawierał do 0,3% Fe i został zużyty do wykonania badań porównawczych z Na i K. Uszlachetnianie siluminu przeprowadzano w sposób następujący: roztapiano stop wyjściowy w tyglu pół-szamotowym i po osiągnięciu odpowiedniej temperatury wprowadzano do stopu dodatek metalu alkalicznego. Jeżeli dodatek wprowadzano w postaci metalicznej, używano do tego celu dzwona żelaznego, jeżeli zaś w postaci soli, to zawijano obliczoną ilość soli w folię aluminiową i szczypcami wprowadzano do ciekłego metalu. Odlewano następnie w temp. 670° do 700° do formy piaskowej na 2 próbki wytrzymałościowe: $d = 8\text{mm}$, $l = 10\text{d}$. Badanie stopu z odpowiednimi dodatkami polegało na zbadaniu jego mikrostruktury i pomiarze własności mechanicznych: wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia. Pomiarów wytrzymałościowych dokonano na maszynie uniwersalnej Amsler'a na 3000 kg z siłomierzem na 2000 kg na próbkach w stanie odlanym.

Silumin próbowano uszlachetnić za pomocą Li, Na, K i Rb oraz soli Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , RbF i CsF .

Wyniki.

1. Własności stopu wyjściowego.

Silumin wyjściowy, sporządzony z najczystszej Al, zawierający 13% Si, sprawdzono na obecność domieszek szkodliwych. Według analizy chemicznej dla 2,5 kilogramowych wytopów zawartość żelaza wahała się w granicach od 0,08% do 0,1%; wapnia od śladów do 0,022%. Stwierdzono, że na własności mechaniczne normalnego siluminu mają wielki wpływ: temperatura przegrzania stopu, temperatura odlewania, wilgotność formy i cały szereg

¹²⁾ Aluminium Comp. of America, F. P. 543712 (1921).

¹³⁾ M. Petit, Rev. métall., 23, 418 (1926).

¹⁴⁾ D. P. Smith, Z. anorg. allgem. Chem. 56, 113 (1908).

¹⁵⁾ C. Mathewson, Z. anorg. allgem. Chem., 48, 193 (1906).

¹⁶⁾ K. Schmidt, D. R. P. 598548 (1934).

¹⁷⁾ P. Assmann, Z. Metallkunde, 18, 51 (1926).

¹⁸⁾ P. Assmann, Z. Metallkunde, 18, 256 (1926).

przypadkowych czynników, których wpływ w czasie pracy trudno ustalić. Wszystkie próby odlewano w temperaturze 670° do 680°.

Wytrzymałość na rozciąganie wahała się w granicach 14,5 do 15,5 kg/mm², a wydłużenie od 1,8% do 2,3%. Przyjęto do porównań wartości średnie dla $R_r=15$ kg/mm² i $A=2,0\%$ dla siluminu normalnego, zawierającego do 0,1% Fe. Mikrostrukturę tego siluminu przedstawia fot. 1. Pl. III.)

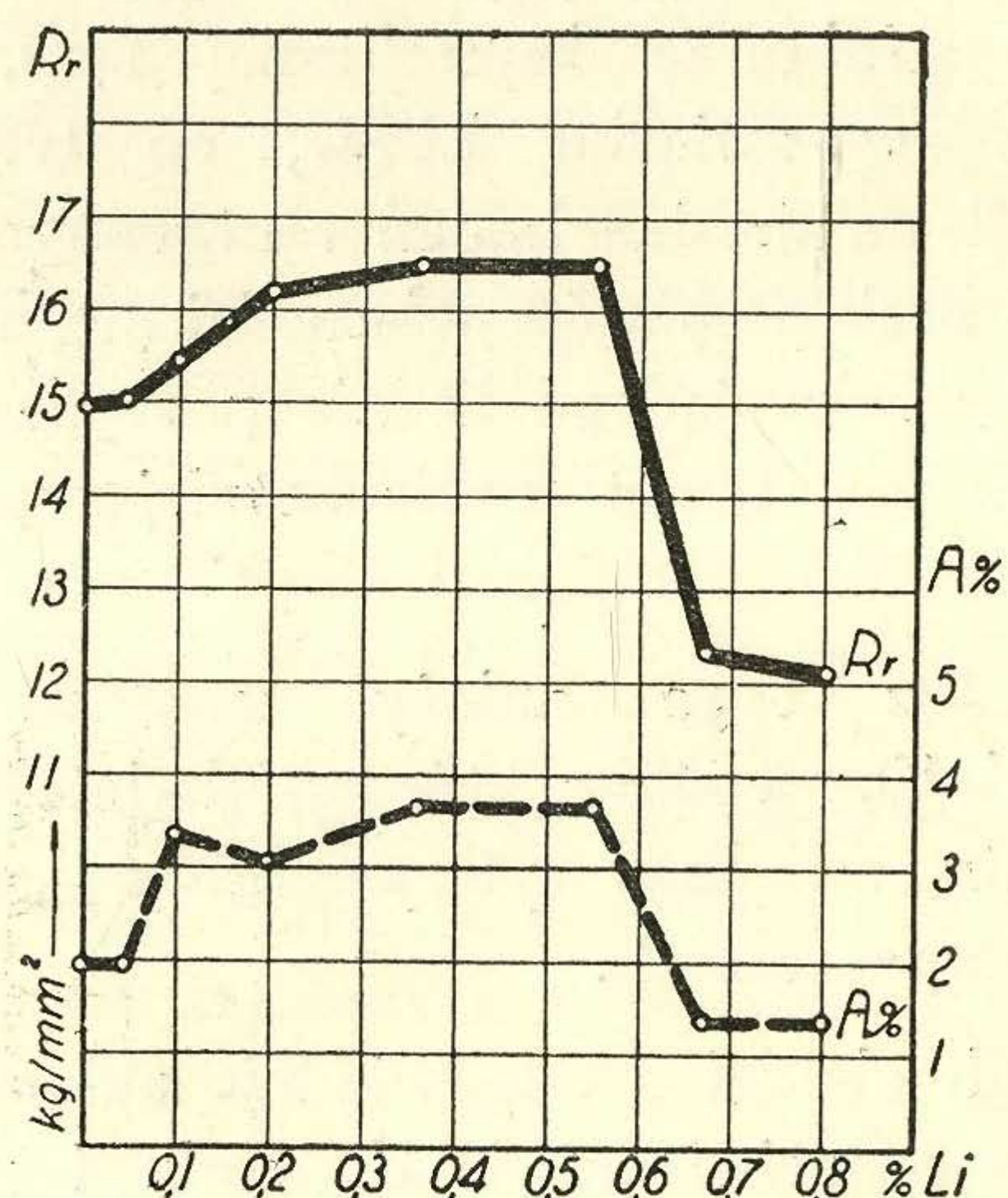
Silumin, sporządzony z Al technicznego, zawierał przy 13% Si, 0,3% Fe. W mikrostrukturze żadnych różnic nie zauważono. Natomiast średnia wytrzymałość na rozciąganie w stanie odlanym wynosiła 15,8 kg/mm² przy wydłużeniu 2,1%.

Silumin zawierający 0,1% Fe, uszlachetniony za pomocą dodatku 0,1% Na, posiadał $R_r=20,4$ kg/mm² i $A=9\%$.

Silumin zawierający 0,3% Fe, uszlachetniony w ten sam sposób, posiadał średnią wytrzymałość na rozciąganie $R_r=20,05$ kg/mm² i wydłużenie $A=5,6\%$. W obu przypadkach mikrostruktury nie różniły się. Zatem zawartość Fe do 0,3% nie ma dostrzegalnego wpływu na strukturę i wytrzymałość na rozciąganie, natomiast zmniejsza wydłużenie siluminu.

2. Próby uszlachetniania za pomocą litu.

Wykonano 7 wytopów siluminu z litem, przy czym dodatek wprowadzano w temp. 800°, a po 5 minutach, gdy temperatura osiągnęła 690°, odlewano. Dodatki Li były następujące: 0,045%; 0,1% (0,02%); 0,2% (0,04%); 0,36%; 0,55% (0,14%); 0,67% (0,2%); 0,8% (0,18%). Wartości w nawiasach oznaczają zawartość Li w stopie według analizy chemicznej. Wpływ litu na strukturę i własności mechaniczne siluminu uwydatnił się następująco: zmiany struktury zauważono już w siluminie wytopionym z dodatkiem 0,1% Li, gdzie stwierdzono zwiększenie ilości iglastych drobnych kryształów Si, między którymi były widoczne zarysy dendrytów Al. (fot. 2, Pl. III). Dalsze zwiększanie dodatku Li prowadziło do coraz doskonalszej struktury drobnoeutektycznej i zaniku pierwotnych wielokątnych kryształów Si. Na fot. 3. (Pl. III) przedstawiona jest struktura siluminu wytopionego z dodatkiem 0,36% Li. Dla stopu tego osiągnięto również maksimum wytrzymałości na rozciąganie $R_r=16,55$ kg/mm² i wydłużenia $A_{10}=3,7\%$. W wytopie z 0,55% Li (0,14% według analizy chemicznej) uzyskano strukturę całkowicie eutektyczną z wydzieleniem dendrytów Al (Fot. 4, Pl. III). Jednak stopień rozdrobnienia eutektyki nie jest na całej powierzchni szlifu jednaki, lecz znajdują się miejsca, gdzie struktura eutektyki jest nieco grubsza, miejsca te są widoczne nawet na złomie w postaci ciemnych plam (fot. 5, Pl. III.). Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie tego wytopu były, tak jak poprzedniego $R_r=16,52$ kg/mm² i $A_{10}=3,7\%$. Dalsze zwiększanie dodatku litu do stopu wywołuje odwrócenie zjawiska rozdrabniania, struktura staje się niejednorodna. W stopie z dodatkiem 0,67% Li (fot. 6, Pl. III) na tle drobnoziarnistej eutektyki i dendrytów Al spostrzeżono miejsca o strukturze iglastej, gdzie między kryształami iglastymi występują drobne kryształki, prawdopodobnie nowej fazy. Jeszcze wyraźniej uwydatnia się to w stopie z dodatkiem 0,8% Li, gdzie w miejscach zarówno o drobnej, jak i rzadszej strukturze występują nowe formy kryształów, które wyróżniają się żółtawą barwą od tła. (fot. 7, Pl. IV). Własności mechaniczne obu ostatnich wytopów spadają gwałtownie poniżej wartości siluminu nie zawierającego dodatków. Wyniki badań wytrzymałościowych siluminu zawierającego lit przedstawione są na rysunkach 1 i 2.

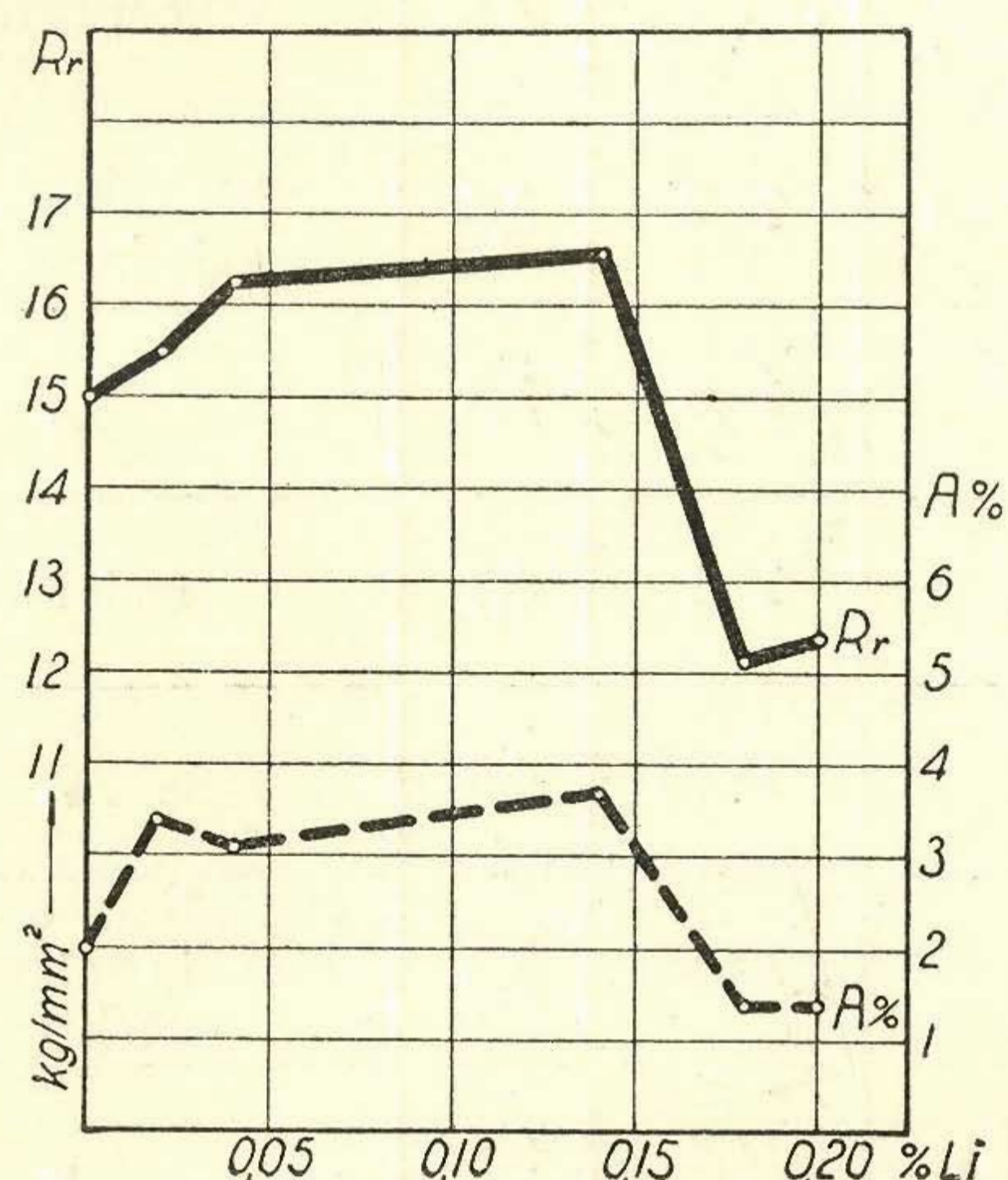


Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od dodatku Li w procentach.

Z przeprowadzonych prób wynika, że lit do zawartości 0,14% działa uszlachetniająco na silumin. Przy tej zawartości stop posiada drobną eutektyczną strukturę i nieznacznie podwyższone własności mechaniczne. Natomiast powyżej tej zawartości lit działa ujemnie na strukturę stopu, a własności mechaniczne spadają poniżej wartości siluminu wyjściowego. Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie wystąpienie nowej fazy krystalicznej, którą jest prawdopodobnie związek $Li_3Si^{4/18}$.

3. Próby uszlachetniania za pomocą potasu. Próby uszlachetniania siluminu potasem wyko-

nano w dwóch seriach: w jednej użyto siluminu zawierającego 0,1% Fe , w drugiej siluminu technicznego o zawartości do 0,32% Fe .



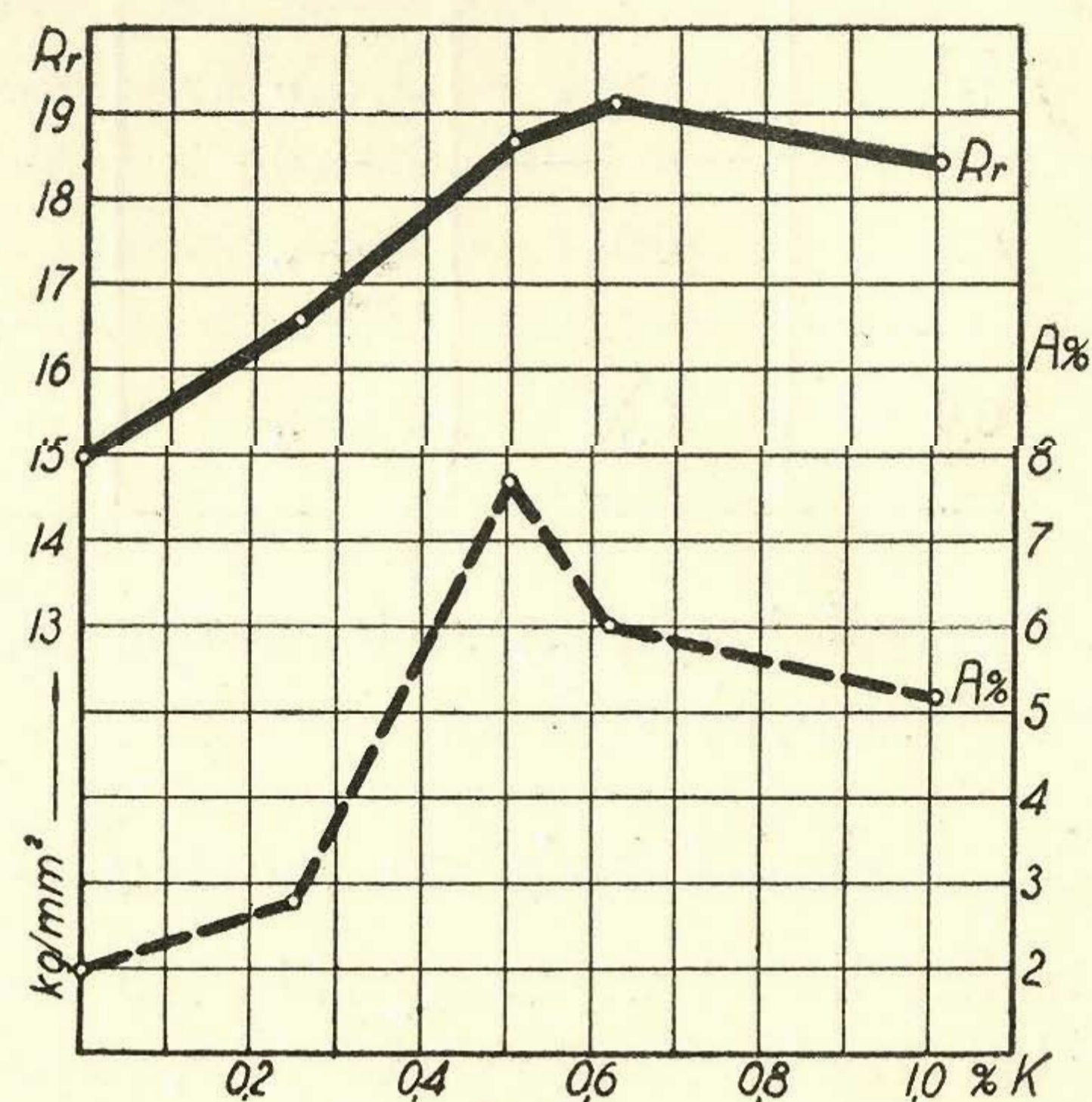
Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od analitycznie stwierdzonej zawartości Li w procentach.

Ponieważ potas, dodawany do kąpielii metalicznej, bardzo szybko się wypalał ($t_p. = 64,3^\circ$, $t_w. = 762^\circ$), koniecznym było obniżenie temperatury wprowadzania dodatku do 720° i następnie jak najszybsze odlewanie stopu do formy.

W pierwszej serii wykonano 4 wytopy siluminu przy użyciu dodatków: 0,25, 0,5; 0,62 i 1,04% K . Badania mikrograficzne i własności mechanicznych wykazały, że już w wytopie z 0,5% K struktura siluminu jest prawie całkowicie rozdrobniona z wyjątkiem kilku kryształów Si (na powierzchni 40 mm^2), co jest pokazane na fot. 8. (Pl. IV). Wydłużenie osiągnęło maksimum $A = 7,7\%$. W wytopie z 0,62% K otrzymano całkowicie uszlachetnioną strukturę (fot. 9, Pl. IV) oraz maksimum wartości dla wytrzymałości na rozciąganie $R_r = 19,15\text{ kg/mm}^2$, przy spadku wydłużenia do $A = 6\%$. Struktura wytopu z 1,04% K wykazała pasma z wydzieleniem w nich grubszych kryształów, charakterystyczne dla przedozowanych ilości dodatku, oraz obniżenie własności mechanicznych. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie podane są na rys. 3.

W drugiej serii prób z siluminem zawierającym 0,3% Fe nie uzyskano takich rezultatów, które by można było przedstawić wykreślnie, niemniej zgodność mikrostruktury z wynikami prób wytrzymałości na rozciąganie i w tej serii została zachowana. Maksimum wartości na R_r i A wykazała próba Nr. 8, która również miała najsilniejsze zdrobnienie struktury (fot. 10, Pl. IV). Dodatek potasu w tym stopie wynosił 0,8%, a zawartość K według analizy chemicznej 0,01%.

Przedstawienie graficzne otrzymanych wyników (tablica I) na podstawie analizy chemicznej nie było możliwe wskutek zbyt małej dokładności metod ilościowego oznaczenia K w stopie (dokładność 0,02%). Z wyników analizy można wyciągnąć tylko jeden wniosek, że niezależnie od dodatku, tylko mała ilość potasu zostaje zatrzymana w stopie, reszta zaś bardzo szybko się wypala. Ta ilość potasu (jak wykazała analiza 0,01% do 0,02%) ma wpływ na zdrobnienie struktury stopu. Działanie K w tej ilości jest wystarczające do zmiany struktury, lecz stopień zdrobnienia jej jest bardzo różny. Jak wykazało badanie mikrostruktur stopów 2, 3, 4, 5, 6, 7, nawet na jednym i tym samym szlifie obok całkowicie drobnoziarnistej eutektyki występują miejsca, gdzie struktura eutektyki jest gruboziarnista. Przy-



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od dodatku K w procentach.

czyną tej nierównomierności może być obecność większej ilości Fe , niż w serii pierwszej lub też zbyt krótki czas działania dodatku. To ostatnie przypuszczenie ma potwierdzenie w fakcie, że próby Nr. 8 i 9, traktowane dużym nadmiarem K , dały najwyższe wartości własności mechanicznych równoległe z zadowalającą drobnoziarnistością struktury.

Ogólnie stwierdzono, że potas działa uszlachetniająco na silumin tak jak sód. Ze względu jednak na niższe temperatury topnienia i wrzenia potasu, które powodują szybkie wypalanie się w czasie operacji uszlachetniania siluminu, należy stosować większą niż w przypadku sodu ilość dodatku: około 0,6% do 0,8%, oraz należy go wprowadzać w temperaturze około 720° ; po dodaniu potasu należy niezwłocznie stop odlewać. Wielkość dawki potasu może być zmniejszona i czas wystawiania stopu przed odlaniem

T A B L I C A I.

Wpływ potasu na własności siluminu o zawartości 0,32 % Fe.

Lp.	% K		Temperatura		Czas od wprowadzenia potasu do odlania	Rr kg/mm ²	A %	Struktura
	dodanego	zawartość wg analizy	wprowadzania potasu	odlewnia				
	0,3	0,01	720°	700°	natychmiast	18,2	3,8	zmieniona, niejednorodna
2	0,4	—	„	„	„	17,9	3,3	„
3	0,54	0,01	„	„	„	19,1	4,7	zmieniona
4	0,61	0,02	„	„	„	19,05	4,6	„
5	0,63	0,01	„	„	„	18,35	3,2	zmieniona o różnym stopniu ziarnistości eutektycznej
6	0,64	0,01	„	„	„	18,4	3,55	„
7	0,7	—	„	„	„	18,5	3,45	„
8	0,8	0,01	„	„	„	19,87	5,45	zmieniona (fot. 10, Pl. IV)
9	0,9	0,01	„	„	„	19,3	5,0	„

może być przedłużony przy zastosowaniu warstwy ochronnej stopionych soli.

4. Próby uszlachetniania za pomocą rubidu.

W tablicy II zestawiono wyniki prób ulepszenia siluminu, zawierającego do 0,1% Fe, za pomocą rubidu i jego soli Rb_2CO_3 i RbF . W poszukiwaniach tych, a także i przy następnych próbach z cezem, w celu stwierdzenia obecności tych metali w stopie posługiwano się analizą spektrograficzną.

Rubid, którego użyto do stopu Nr. 1, po-

siada temp. topn. 38° i temp. wrzenia 696°. Dodatek ten wprowadzono do kąpieli metalicznej w temp. 680°. Próba ta nie dała pozytywnych rezultatów ani we własnościach mechanicznych, ani w strukturze siluminu. Również analiza spektrograficzna dała wynik negatywny. Wobec wysokiej ceny rubidu dalszych prób z nim zaniechano. Ponieważ według danych z literatury dodatek Na_2CO_3 , wprowadzony do stopu w temp. 1000°, działa uszlachetniająco na silumin, usiłowano wywołać ten sam efekt za pomocą Rb_2CO_3 . Jak się okazało, w wyniku badań wstępnych, dla

T A B L I C A II.

Wpływ dodatków rubidu i jego związków na własności siluminu.

Lp.	Rodzaj dodatku i ilość w %	Rb przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	Rr kg/mm ²	A %	Struktura
				wprowadzania	odlewnia				
1	Rb met. 0,1%	0,1	ujemny	680°	670°	1	15,8	2,3	niezmieniona
2	Rb_2CO_3 2%	0,48	„	1050°	720°	7'	16,6	4,0	„
3	RbF 1,1%	0,8	„	780°	720°	3'	15,8	2,6	„
4	RbF 2%	1,63	ślady linii Rb	700°	690°	natychmiast	16,7	3,2	częściowa modyfikacja w środkowej części próbki (fot. 11, Pl. IV)
5	RbF 2,3%	1,9	ujemny	660°	650°	„	15,4	1,7	niezmieniona

otrzymania uszlachetnienia za pomocą Na_2CO_3 w ilości około 2% konieczna jest temperatura około 900° ; dla K_2CO_3 — około 950° ; natomiast reakcja z Rb_2CO_3 wymaga już temperatury wyższej, około 1050° ; to samo odnosi się do Cs_2CO_3 . Tak wysoka temperatura reakcji powoduje, że oswobodzony *Rb* względnie *Cs* bardzo szybko się wypala, to też stop Nr. 2 nie wykazał zmiany struktury ani nie stwierdzono w nim obecności *Rb*. Względnie wysokie wartości *Rr* i *A* % tego stopu są wynikiem przegrzania stopu oraz tego, że wskutek wady odlewu próbki wytrzymałościowe musiały być obtoczone do średnicy 6 mm i $l = 60$ mm, a więc wyniki tych pomiarów nie mogą być porównywane z innymi wynikami.

Do następnych prób użyto *RbF*. Wprowadzenie tej soli do stopu w temp. 780° w ilości 1,1% (stop 3) nie dało żadnych wyników. W próbie następnej (Nr. 4) obniżono temperaturę wprowadzania do 700° i zwiększono ilość *RbF* do 2%. Otrzymano podwyższenie własności mechanicznych $Rr = 16,7 \text{ kg/mm}^2$; $A = 3,2\%$; analiza spektralna wykazała ślady linii *Rb*, a przy badaniu mikrostruktury spostrzeżono w środkowej części szlifu miejsca, gdzie obok pierwotnej struktury występowała drobnoziarnista eutektyka, której fragment pokazany jest na fot. 11 (Pl. IV).

W próbie następnej (Nr. 5) obniżono temperaturę wprowadzania dodatku do 660° , jednak w tej temperaturze reakcja uwolnienia *Rb* z jego soli nie zaszła i, jak to jest widoczne w tablicy II, wyniki tej próby są ujemne.

Na podstawie powyżej opisanych prób, mimo że nie osiągnięto z nich całkowitego efektu uszlachetnienia, można jednak wnioskować, że *Rb* po-

siada również zdolność uszlachetniania siluminu. Czynnikiem utrudniającym działanie *Rb* jest niska temperatura wrzenia rubidu i wielka szybkość jego wypalania się. Jeżeli chodzi o osiągnięcie efektu za pomocą *RbF*, jak to wynika z przytoczonych doświadczeń, temperatura wprowadzania dodatku nie może być niższa od 700° , gdyż inaczej reakcja redukcji soli przez stop nie zachodzi; natomiast dawka *RbF* powinna być wyższa, prawdopodobnie w granicach 3% do 5%, czego w doświadczeniach nie stosowano ze względu na koszt materiału.

5. Próby uszlachetniania za pomocą cezu.

Wyniki próby z Cs_2CO_3 i *CsF* przedstawia tablica III. Do badania działania cezu nie stosowano go w postaci metalicznej z powodu jego zapalności na powietrzu. Początkowo usiłowano traktować stop Cs_2CO_3 podobnie jak w próbach z *Rb*, lecz z powodu zbyt wysokiej temperatury reakcji rozkładu soli wyniki prób Nr. 1 i 2 nie dały wyników. Następne poszukiwania przeprowadzono przy pomocy *CsF*. W próbie Nr. 3 wprowadzono około 1% *CsF* w temp. 800° do stygnącej kąpieli. Odlew wykazał dość dobre własności mechaniczne, ale zmian w strukturze ani obecności cezu za pomocą analizy spektralnej nie stwierdzono. W próbie Nr. 4 obniżono temperaturę wprowadzania dodatku do 700° oraz zwiększono dawkę soli, w wyniku czego otrzymano podwyższenie własności mechanicznych oraz w środkowej części szlifu zauważono miejsca o drobnej eutektycznej strukturze obok pierwotnych kryształów *Si*, jak to jest widoczne na fot. 12 (Pl. IV) przy powiększeniu $75\times$. W próbie Nr. 5 obniżono temperaturę wprowadzania do 680° , przy czym reakcja rozkładu soli zaszła, a własności mechanicz-

T A B L I C A III.

Wpływ dodatków soli ceszowych na własności siluminu.

L. p.	Rodzaj dodatku i ilość w %	% Cs przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	<i>Rr</i> kg/mm ²	<i>A</i> %	Struktura
				wprowadzania	odlewania				
1	Cs_2CO_3 1,1%	0,89	ujemny	1100°	750°	7'	15,7	3,	niezmieniona
2	Cs_2CO_3 2,2%	1,8	ślady linii <i>Cs</i>	1100°	750°	7'	15,9	2,7	„
3	<i>CsF</i> 1%	0,87	ujemny	800°	700°	2'	16,2	3,7	„
4	<i>CsF</i> 2%	1,74	ślady linii <i>Cs</i>	700°	690°	natychmiast	16,2	2,8	częściowa modyfikacja w środkowej części szlifu (fot. 12, Pl. IV)
5	<i>CsF</i> 2,4%	2,12	ślady linii <i>Cs</i>	680°	670°	„	16,3	2,6	„ „

ne, jak również i struktura stopu, były podobne jak w próbie Nr. 4. W obu ostatnich przypadkach stwierdzono za pomocą analizy spektralnej ślady linii Cs. Wynika z tego, że ilość cezu w stopie jest zbyt mała, by mogła wywrzeć decydujący wpływ na zmianę struktury, jednak tak samo jak w przypadku Rb należy sądzić, że cez posiada zdolność uszlachetniania siluminu. Poza tym CsF reaguje już z ciekłym siluminem w temp. 680° i łatwiej niż RbF, należy więc spodziewać się, że przy większym dodatku CsF można by otrzymać efekt całkowitego uszlachetnienia.

Wnioski

- 1) Zdolność uszlachetniania siluminu posiadają wszystkie pierwiastki należące do grupy potasowców, jednak zależna jest ona od własności fizycznych i chemicznych danego pierwiastka. Dużą rolę odgrywają: temperatura wrzenia, szybkość wypalania się w wysokich temperaturach i zdolność tworzenia związków chemicznych ze składnikami siluminu, t. j. Al i Si.
- 2) Najsilniejsze po sodzie działanie uszlachetniające na silumin wywiera potas, przy czym w opisanych warunkach doświadczeń dodatek K powinien leżeć w granicach 0,6% do 0,8%, temperatura wprowadzania dodatku 720° . W całkowicie uszlachetnionym stopie zawartość K leży w granicach 0,01% do 0,02%.
- 3) Częściowe działanie uszlachetniające Rb i Cs, stwierdzone w doświadczeniu, można uogólnić z następującej dyskusji wyników i warunków doświadczeń:
 - a) próbki posiadające częściowo rozdrobnioną strukturę wykazały według analizy spektralnej ślady linii odpowiednich pierwiastków;
 - b) im niższa temperatura wprowadzania (warunkiem koniecznym przy próbach z fluorkami

tych metali jest wywołanie reakcji rozkładu soli przez stop) tym większy obszar szlifu zajmuje część o zmienionej strukturze.

Wynika stąd, że otrzymane rozdrobnienie struktury jest związane z obecnością w stopie pewnych, bardzo małych ilości Rb i Cs. Zatrzymanie w stopie większych ilości tych pierwiastków przez zastosowanie ochrony powierzchni stopu w czasie wprowadzania dodatków powinno dać w efekcie całkowite uszlachetnienie.

- 4) Lit w swym działaniu na silumin wyróżnia się z pośród potasowców. Całkowitą zmianę struktury osiągnięto przy zawartości Li w stopie = 0,14%. Przy tej zawartości litu własności mechaniczne siluminu wzrastają osiągając maksimum, ale podwyższenie wytrzymałości i wydłużenia ($R_r = 16,5 \text{ kg/mm}^2$, $A = 3,7\%$) w porównaniu do efektu działania Na lub K jest nieznaczne. Dalsze zwiększanie zawartości Li wywołuje gwałtowny spadek własności mechanicznych poniżej odpowiednich wartości siluminu nie uszlachetnionego oraz zmiany w strukturze takie, jak występowanie płam o grubszej ziarnistości eutektyki i zjawienie się nowej fazy krystalicznej, prawdopodobnie związku Li_3Si . W tworzeniu się związku litu z krzemem należy upatrywać przyczynę zmian własności mechanicznych i struktury stopu. Zupełnie podobne cechy zaobserwowano na siluminie z różną zawartością wapnia¹⁹⁾, gdzie przyczyną zmian strukturalnych i obniżenia własności mechanicznych było powstawanie związku Si z Ca.

Warszawa, 1937,

Dział metalurgiczny
Chemicznego Instytutu Badawczego.

¹⁹⁾ J. Czochralski i J. Kaczyński, Wiad. Inst. Met., 3, 173 (1936).

Sur l'affinage de l'alpax par les métaux alcalins

par J. CZOCHRALSKI et J. KACZYŃSKI

Résumé

1. On a exécuté des essais ayant pour objet l'affinage de l'alpax contenant 13% Si, 0,1% Fe, traces de Ca, reste Al, en ajoutant des doses minimales des métaux Li et K, ainsi que des fluorures RbF et CaF. L'étude des alliages affinés a été réalisé au moyen d'analyses métallo-

graphiques et d'essais mécaniques sur des échantillons coulés en sable.

2. On a pu constater que tous les métaux alcalins influent sur la structure et les propriétés mécaniques de l'alpax, mais leur action dépend de leurs propriétés physiques et chimiques

tels que les températures de fusion et d'ébullition et la capacité de formation des composés définis avec les constituants de l'alpax.

3. On a obtenu des résultats suivants:

Le potassium agit d'une façon semblable au sodium.

Les résultats des essais mécaniques; la charge de rupture R_r et l'allongement $A\%$ par rapport à la quantité ajoutée du K sont représentés sur la figure 3 (rys. 3), tandis que la structure micrographique est reproduite sur les photos 8, 9, 10 (Pl. IV). L'effet total de l'affinage a été obtenu en ajoutant 0,6% K (d'après l'analyse le montant est de 0,01%). Le lithium agit d'une façon différente que le sodium et le potassium. Les résultats des essais mécaniques, la charge de rupture R_r et l'allongement $A\%$ par rapport à la quantité ajoutée du Li (rys. 1) et

à sa teneur dans l'échantillon d'après l'analyse chimique (rys. 2), ainsi que les structures des alliages (photos 2, 3, 4, 5, 6, et 7, Pl. III et IV), démontrent que l'action du lithium sur l'alpax est semblable à celle du calcium¹⁹). On a obtenu le maximum des qualités sus-mentionnées, ainsi que la meilleure structure, en ajoutant 0,55% Li, c'est à dire 0,14% Li d'après l'analyse. Le rubidium et le césium, ajoutés en quantité de 2% fluorures dans une température de 700°, n'ont donné que des effets partiels (photo 11, Pl. IV, RbF et photo 12, Pl. IV, CsF), il faut supposer pourtant que l'augmentation des quantités des fluorures de Rb ou de Cs provoquera une modification complète.

Warszawa, 1937,

Institut des Recherches Chimiques,
Section de Métallurgie.