

cie badań metali. Przy ich pomocy orientowano monokryształy metaliczne z wystarczającą dla wielu doświadczeń dokładnością.

### Streszczenie.

Wykonano próby oznaczania orientacji pojedynczych kryształów metali z ominięciem metod rentgenowskich.

Posługiwano się trawieniem na refleksję dyslokowaną i figury wytrawione, wyznaczaniem płaszczyzn łupliwości i przebiegu warstw kryształów bliźniaczych, powstających na skutek odkształcenia mechanicznego.

Próby przeprowadzono na kryształach miedzi, glinu, antymonu, ze szczególnym uwzględnieniem cynku.

### Literatura.

1. E. Schmid i W. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin, 1935.
2. J. Czochralski, *Moderne Metallkunde*, Berlin, 1924.
3. Göler i G. Sachs, *Z. techn. Physik*, **8**, 586, (1927).
4. E. Schmid i G. Wasserman, *Z. Physik*, **46**, 653, (1927).
5. E. Schmid, *Z. Metallkunde*, **20**, 69, (1928).
6. W. Fahrenhorst i E. Schmid, *Z. Metallkunde*, **20**, 323, (1928).
7. W. Boas i E. Schmid, *Z. techn. Physik*, **2**, 71, (1931).
8. W. Boas i E. Schmid, *Helvetica Physica Acta*, **7**, 628, (1934).
9. W. Boas, *Helvetica Physica Acta*, **8**, 674, (1935).
10. W. Boas, *Schweizer Archiv angew. Wissenschaft Techn.*, **12**, 1, (1935).
11. J. Czochralski i S. Brunne, *Wiad. Inst. Met.*, **3**, 180, (1936).
12. G. Tamman i G. Müller, *Z. Metallkunde*, **18**, 69, (1926).
13. K. Hausser i P. Scholz, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen Siemenskonzern*, **5**, (1927).
14. J. Czochralski i O. Lubinkowski, *Wiad. Inst. Met.*, **3**, 177, (1936).
15. E. Schmid i G. Wasserman, *Handb. d. Physik u. Techn. Mechanik*, **4**, 344, (1931).
16. Michitochi Ichihara, *J. Inst. Metals*, **43**, 422, (1930).
17. E. Schmid i G. Wasserman, *Z. Physik*, **48**, 371, (1928).
18. R. Gross, *Z. Metallkunde*, **344**, (1924).
19. H. Baumhauer, *Die Resultate der Aetzmethode in der Kristallographischen Forschung*, Lipsk (1894).

### ZUSAMMENFASSUNG.

#### Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Metalleinkristallen

Es wurden Versuche zur Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Zink-, Aluminium-, Kupfer- und Antimon-Einkristallen mit Ausschluss der röntgenographischen Methode, durchgeführt. Um zu den gewünschten Ergebnissen zu gelangen, wurde die Wirkung des Aetzens auf dislozierte Reflexion und Aetzfiguren geprüft, sowie die Spaltflächen- und Zwillings-Bildung von Kristallen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Lichtbildern 3 bis 11 und 13 bis 20 dargestellt (Aetzfiguren auf Zinkkristallen: Fig. 5 und 6, 8 bis 11 und 15; auf Antimon: Fig. 20; Reflexe auf Aluminiumeinkristallkugeln: Fig. 16 und 17; auf einer Kupfereinkristallkugel: Fig. 18-19).

Die geometrische Vollkommenheit der erhaltenen Figuren zeigt, dass die dem Gebiete der Mineralogie entlehnten Methoden auch für die Metallkunde von gewisser Bedeutung sind, da durch diese Versuchsart die Lage der Kristallachsen in Metalleinkristallproben mit einer Genauigkeit bestimmt werden konnte, die in vielen Fällen als ausreichend angesehen werden kann.

Warszawa, 1937.  
Metallurgische Abteilung des  
Chemischen Forschungs-Instituts.

## Uszlachetnianie siluminu za pomocą potasowców

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

J. CZOCHRALSKI i J. KACZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

*Komunikat 79*

Nadeszło 19 stycznia 1937

### I. Wstęp.

Uszlachetnienie siluminu za pomocą dodatku  $\text{NaF}$  w roku 1920 przez A. Pacza otworzyło drogę zastosowaniu technicznemu tego stopu. Data ta jednocześnie rozpoczyna okres badań nad siluminem w laboratoriach naukowych i przemysłowych niemal całego cywilizowanego świata. Powodem tego zainteresowania były nie tylko własności techniczne stopu, ale przede wszystkim niespotykane wówczas zjawisko zmiany gruboziarnistej struktury stopu, który według analizy termicznej powinien składać się z czystego eutektyku, przez działania znikomo małej ilości metalu alkalicznego na strukturę bardzo drobnoziarnistą, eutektyczną.

Z pośród opublikowanych prac dotyczących jedynie samego procesu uszlachetniania, podstawowe znaczenie mają badania

J. Czochralskiego<sup>1)</sup> i późniejsze E. Scheuera<sup>2)</sup>. Stwierdzono, że istotnym czynnikiem uszlachetniającym jest sód, który może być wprowadzony do ciekłego stopu w postaci metalicznej lub w postaci związków nieorganicznych. Struktura siluminu zależy jedynie od zawartości sodu w skrzepłym stopie. Całkowity efekt uszlachetniania, t.j. zmiany struktury i związane z tym osiągnięcie maksimum wartości własności mechanicznych otrzymuje się przy zawartości sodu w granicach od 0,008% do 0,015%. W jakiej postaci występuje sód zawarty w uszlachetnionym siluminie dotychczas nie wyjaśniono. Badania mikrostruktury stopu nie ujawniły

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

<sup>2)</sup> E. Scheuer. *Z. Metallkunde* **25**, 139, (1933); **27**, 83, (1935).

sodu jako odrębnego składnika strukturalnego, również badania rentgenograficzne nie wykazały różnic między stopem normalnym a uszlachetnionym (G. Shinoda<sup>3)</sup> II. Kotô<sup>4)</sup>). Pewne podstawy do dalszych rozważań dają spostrzeżenia E. Scheuera<sup>5)</sup> dotyczące stopów o większej zawartości sodu, gdzie zauważono nowe formy kryształów i prawdopodobnie tam sód tworzy związki z podstawowymi składnikami stopu np. krzemek sodowy lub krzemek aluminowo-sodowy.

Z tym wiąże się bezpośrednio zagadnienie mechanizmu działania uszlachetniającego sodu, które niestety nie zostało dotychczas w sposób dostateczny rozwiązane. Nie ulega wątpliwości, jak to już wykazał Czochralski<sup>1)</sup>, że działanie sodu ma miejsce w momencie krystalizacji stopu. Wytlumaczeniem tego działania zajmowali się różni autorzy. Guillet<sup>6)</sup> sądził, że sód działa oczyszczająco. B. Ôtani<sup>7)</sup> przypuszczając istnienie potrójnego monotektyki, upatrywał przyczynę uszlachetniania w hamującym działaniu cieczy zawierającej sód. Gwyer i Phillips<sup>8)</sup> przypisywali zdrobnienie struktury zatrzymaniu stanu koloidalnego stopu przez sód występujący w stanie ciekłym w charakterze koloidu ochronnego, zaś Archer i Kempf<sup>9)</sup> oraz Edwards i Archer<sup>10)</sup> uważają, że sód wpływa na szybkość krystalizacji krzemu, albo przez mechaniczne oddziaływanie koloidalnych cząsteczek sodu, albo przez adsorbcję cienkich błonek sodu na powierzchni wydzielonych już kryształów Si. M. Gayler<sup>11)</sup> 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.

Zastąpienie sodu jako czynnika uszlachetniającego przez inne metale o podobnych własnościach chemicznych i fizycznych, a więc w pierwszym rzędzie przez potasowce, miało dla tego problemu wielkie znaczenie. To też już w 1921 roku został opatentowany przez *Aluminium Co. of America*<sup>12)</sup> 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.

M. Petit<sup>13)</sup> w 1926 roku potwierdził uszlachetniające działanie potasu na silumin w postaci dodatku wynoszącego około 2%. Układ  $Al-K$ , podany przez D. P. Smitha<sup>14)</sup> jest zupełnie podobny do układu  $Al-Na$  (C. Mathewsona<sup>15)</sup>). H. Koto<sup>4)</sup> podaje, że lit w ilości 0,1% powoduje zmianę struktury siluminu analogiczną do działania sodu; większe ilości litu wywołują pojawienie się na zmodyfikowanej strukturze, krystalicznej fazy prawdopodobnie związku  $Li_6Si_2$ ; 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 K. Schmidta<sup>16)</sup> według którego dodatek 0,1%  $Li$  do siluminu zwiększa wytrzymałość odlewów 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 598° według Assmanna<sup>17)</sup> w ciekłym aluminium rozpuszcza się lit w każdym stosunku, przy 20,4%  $Li$  tworzy związek chemiczny  $AlLi$ . Układ  $Li-Si$  nie jest opracowany, jednak wyodrębniono związek  $Li_6Si_2$  ( $Li_3Si$ ), który zresztą został zauważony przez H. Koto<sup>4)</sup> w siluminie zawierającym większe ilości litu.

Wpływ rubidu i cesu na silumin nie był dotychczas zbadany, z wyjątkiem wyżej wzmiankowanego zastrzeżenia z patentu *Aluminium Co. of America*<sup>12)</sup>. Nieznane są również układy podwójne rubidu i cesu ze składnikami siluminu t.j. z aluminium i z krzemem.

## II. Część doświadczalna.

Celem pracy było zbadanie działania potasowców niebadanych lub też niedostatecznie zbadanych na uszlachetnianie siluminu. Wykonano próby wstępne z czystym siluminem, zawierającym do 0,1%  $Fe$  oraz z technicznym, zawierającym 0,3%  $Fe$ , jak również z uszlachetnionym za pomocą  $Na$  metalicznego. Następnie przeprowadzono próby uszlachetniania za pomocą  $Li$ ,  $Rb$  i  $Cs$ . Badano mikrostrukturę i mierzono wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie w stanie odlanym.

<sup>3)</sup> G. Shinoda. J. Inst. Metals, 41, 441, (1929).

<sup>4)</sup> H. Kotô. Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ. 18, 17, (1935).

<sup>5)</sup> E. Scheuer. Schweiz. Archiv. 2, 85, (1936).

<sup>6)</sup> L. Guillet. Rev. Métall. 19, 303, (1922).

<sup>7)</sup> B. Ôtani. J. Inst. Metals, 36, 243, (1926).

<sup>8)</sup> A. Gwyer i H. Phillips. J. Inst. Metals, 36, 269, (1926).

<sup>9)</sup> R. Archer i L. Kempf. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 453, (1926).

<sup>10)</sup> J. Edwards i R. Archer. Chem. Met. Eng. 31, 504, (1924).

<sup>11)</sup> M. Gayler. J. Inst. Metals, 38, 157, (1927).

<sup>12)</sup> *Aluminium Co. of America*, pat. franc. 543712, (1921).

<sup>13)</sup> M. Petit. Rev. metall. 23, 418, (1926).

<sup>14)</sup> D. P. Smith. Z. anorg. Chem. 56, 113, (1908).

<sup>15)</sup> C. Mathewson. Z. anorg. Chem. 48, 193, (1906).

<sup>16)</sup> K. Schmidt, pat. niem. 598548 (1934).

<sup>17)</sup> Assmann, Z. Metallkunde, 18, 51, (1926).

## Warunki badania.

Stop wyjściowy (silumin) wytopiono z aluminium 99,992% i z krzemu technicznego Kahlbauma. W ten sposób wykonany silumin zawierał do 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 półszamotowym i po osiągnięciu odpowiedniej temperatury wprowadzano do stopu dodatek metalu alkalicznego. Jeżeli dodatek wprowadzano w postaci metalicznej, używano do tego celu dzwonu żelaznego; jeżeli zaś w postaci soli, to zawijano obliczoną ilość soli w folię aluminiową i szczypcami wprowadzano do ciekłego metalu. Odlewano następnie w temperaturze 670° do 700° do formy piaskowej na dwie 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  $R_p$  i wydłużenie  $A$ . Pomiarów wytrzymałościowych dokonano na maszynie uniwersalnej Amslera na 3000 *kg* z siłomierzem na 2000 *kg* na próbkach w stanie odlanym o średnicy 8 *mm* i długości pomiarowej 80 *mm*, po dwie próbki dla każdego wytopu.

Silumin próbowano uszlachetnić za pomocą *Li*, *Na*, *K* i *Rb* metalicznego oraz soli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{RbF}$ ;  $\text{CsF}$ .

## Wyniki:

1) Własności stopu wyjściowego. Silumin wyjściowy, sporządzony z najczystszego *Al*, zawierający 13% *Si* sprawdzono na obecność domieszek szkodliwych. Według analizy chemicznej dla trzech wytopów po 2,5 *kg* zawartość *Fe* wahała się w granicach od 0,08% do 0,1%, zawartość *Ca* 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 przypadkowych czynników, których wpływu w czasie pracy trudno uniknąć. Wszystkie próby odlewano w temperaturze 670° do 680°.

Wytrzymałość na rozciąganie wahała się w granicach 14,5 do 15,5 *kg/mm*<sup>2</sup>, a wydłużenie od 1,8% do 2,3%. Przyjęto do porównań wartości średnie dla  $R_p = 15 \text{ kg/mm}^2$  i  $A = 2,0\%$  dla siluminu normalnego, zawierającego do 0,1% *Fe*. Mikrostrukturę tego siluminu przedstawia rycina 1.

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

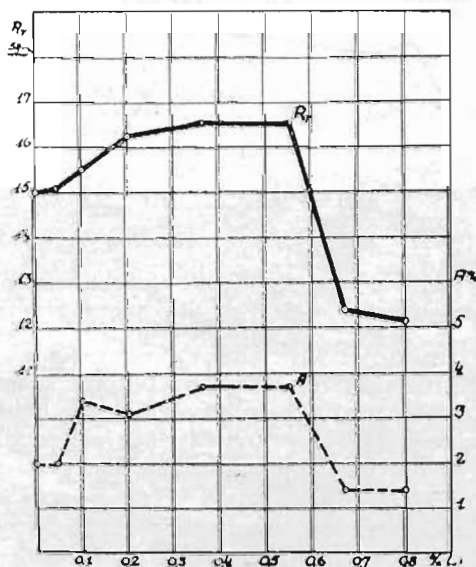


Rycina 1.

Mikrofotografia próbki siluminu normalnego, ( $\times 150$ ), nie trawiona.

Silumin, zawierający 0,1% *Fe*, uszlachetniony za pomocą dodatku *Na* 0,1% posiadał  $R_p = 20,4 \text{ kg/mm}^2$  i  $A = 9\%$ .

Silumin, zawierający 0,3% *Fe*, uszlachetniony w ten sam sposób, posiadał średnią wytrzymałość na rozciąganie  $R_p = 20,05 \text{ kg/mm}^2$  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.



Rycina 2.

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_p$ ) i wydłużenie ( $A$ ) siluminu w zależności od dodatku *Li* w procentach.

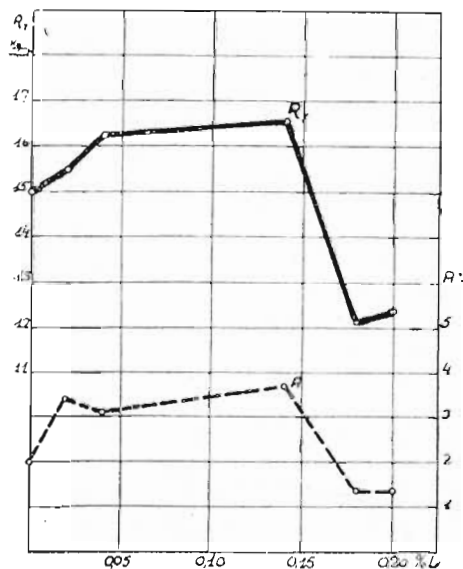
2) Próby uszlachetnienia za pomocą *Li*. Wpływ dodatku i zawartości *Li* na własności mechaniczne stopu przedstawia tablica 1. Zmiany strukturalne, zachodzące przy tym, są opisane szczegółowo niżej.

ziarnisty eutektyk o różnym stopniu zdrobnienia oraz dendryty *Al*; ale na tym tle są jeszcze dość rzadko rozsiane bardzo duże kryształy pierwotne *Si*, co pokazuje rycina 6. Próba Nr. 5 posiada strukturę drobno-eutek-

TABLICA 1.

L. p.	% <i>Li</i>		Temperatura		Czas od wprowadzenia do odnawiania	$R_f$ kg/mm <sup>2</sup>	A %	Struktura
	wprowadzonego	zawartość w stopie według analizy	wprowadzania	odlewania				
1	0,045	—	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	5 min	15,1	2,0	niezmieniona
2	0,1	0,02	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	15,5	3,4	„ Rycina 4
3	0,2	0,04	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	16,2	3,1	„ Rycina 5
4	0,36	—	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	16,55	3,7	zmieniona Rycina 6
5	0,55	0,14	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	16,52	3,7	„ Ryciny 7, 8
6	0,67	0,20	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	12,4	1,4	„ Rycina 9
7	0,8	0,18	800 <sup>0</sup>	690 <sup>0</sup>	„	12,15	1,4	„ Rycina 10

Wpływ *Li* na własności mechaniczne siluminu przedstawiony jest na rysunkach: 2 według dodatku *Li* i 3 według zawartości *Li* w stopie na podstawie analizy chemicznej.



Rycina 3.

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_f$ ) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od analitycznie stwierdzonej zawartości *Li* w procentach.

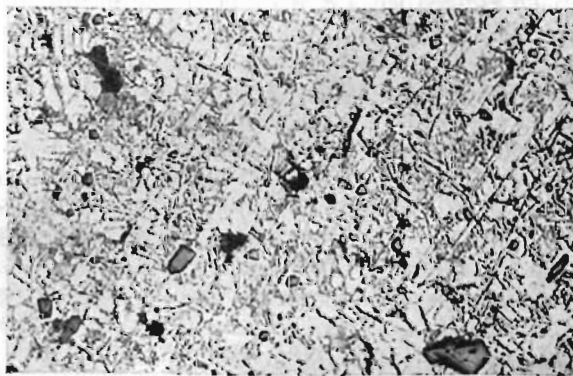
Mikrostruktury stopów, badane na szlifach nietrawionych oraz trawionych 0,1% roztworem  $H_2F_2$ , przedstawiają się następująco: próba Nr. 1 posiada strukturę normalną, niezmienioną; próba Nr. 2 wykazuje zwiększenie ilości iglastych małych kryształów pierwotnych *Si*, między którymi widoczne są zarysy dendrytów *Al* (rycina 4). Próba Nr. 3 wykazuje zdrobnienie iglastych i wielokątnych kryształów *Si* i zarysy dendrytów (rycina 5). W próbie Nr. 4 występuje drobno-

lyczną z wydzielonymi dendrytami *Al* (rycina 7). Jednak stopień zdrobnienia eutektyku nie jest na całej powierzchni jednakowy; na powierzchni szlifu występują miejsca, w któ-



Rycina 4.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,1 *Li* ( $\times 150$ ) nie trawiona.

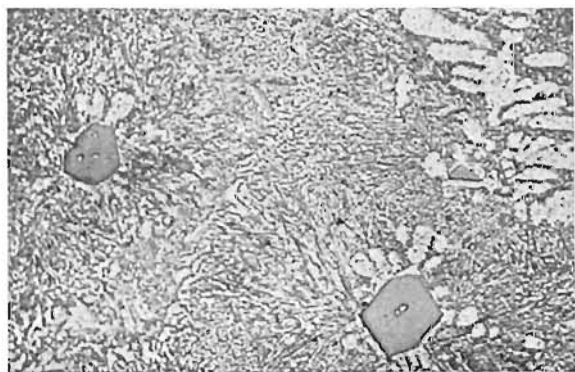


Rycina 5.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,2% *Li* ( $\times 150$ ) nie trawiona.

rych struktura jest nieco grubsza, miejsca te są widoczne nawet na złomie w postaci ciemnych plam (rycina 8). Próba Nr. 6 posiada strukturę niejednorodną: na tle drobnoziarnistego eutektyku i dendrytów  $Al$  rozsiane są plamy o strukturze iglastej, gdzie mię-

Rozpatrując mikrostrukturę stopów łącznie z ich własnościami mechanicznymi, stwierdzono daleko idącą zgodność wyników, mianowicie, najlepsze własności mechaniczne mają próby 4 i 5, których mikrostruktura jest najbardziej zdrobniona, a szczególnie próba



Rycina 6.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,36  $Li$  ( $\times 150$ ) trawiona 0,1%  $H_2F_2$ .

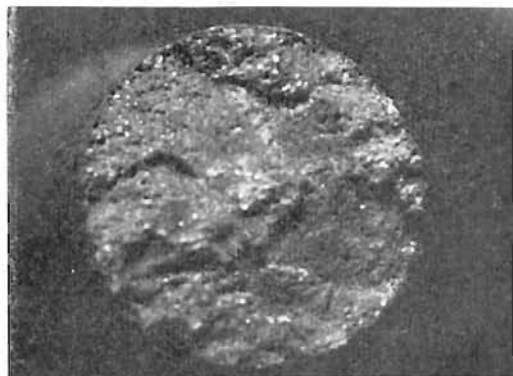
dzy kryształami iglastymi można zauważyć drobne kryształki nowej fazy (rycina 9). W próbce Nr. 7 plamy o grubszej strukturze iglastej występują wyraźniej niż w stopie 6, oraz okrągłe kryształki nowej fazy, wyróżniające się żółtawą barwą od tła, występują nie tylko na tle grubszej struktury, ale również wśród drobnoziarnistego eutektyku (rycina 10).



Rycina 7.

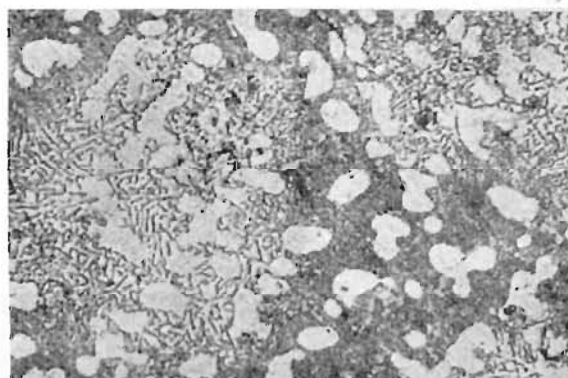
Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,55%  $Li$  (podług analizy 0,14% ( $\times 250$ ), trawiona 0,1%  $H_2F_2$ .

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że ze wzrostem dodatku  $Li$  powierzchnia odlewu staje się ciemniejsza aż do całkowitego pokrycia powierzchni odlewu grubą warstwą ciemnoszarego nalotu tlenków, jak to zaważono w próbkach 6 i 7 przy dużej zawartości  $Li$ .



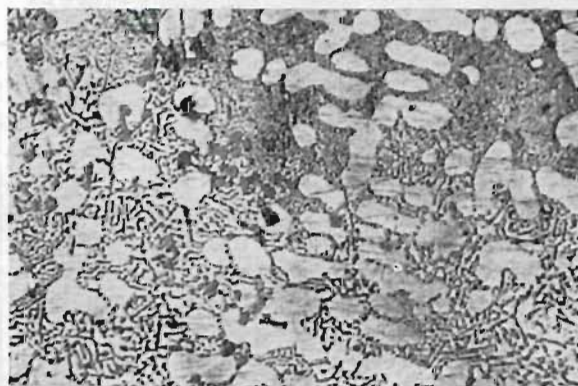
Rycina 8.

Złom rozerwanej próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,55  $Li$  ( $\times 5$ )



Rycina 9.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,67%  $Li$  ( $\times 150$ ), nie trawiona.



Rycina 10.

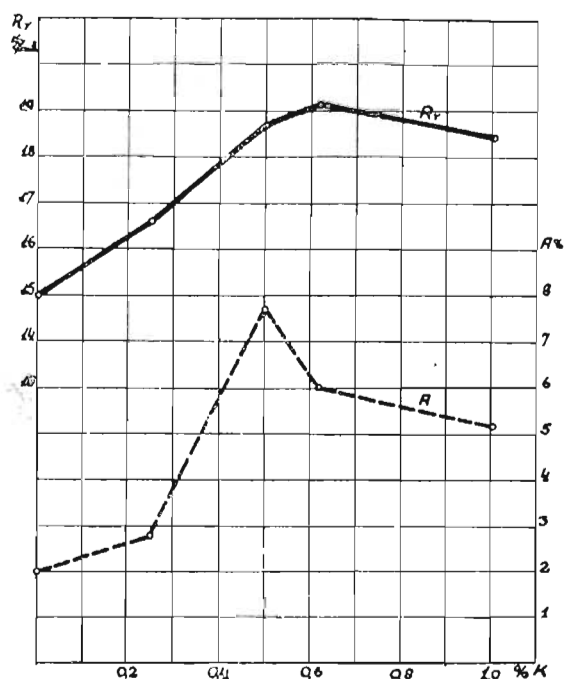
Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,8%  $Li$  ( $\times 150$ ), nie trawiona.

Nr. 5. Zatem lit działa uszlachetniająco na silumin (do zawartości  $Li$  0,14%). Porównanie mikrostruktury stopu 5 z odpowiednią strukturą siluminu uszlachetnionego za pomocą  $Na$ , przeprowadzone przy powiększeniu  $\times 750$ , nie wykazało różnic. Niemniej jednak stwierdzić należy, że działanie litu jest znacznie słabsze niż sodu, gdyż podwyższenie własności mechanicznych osiąga się w bardzo nieznacznym stopniu ( $R_p = 16,5 \text{ kg/mm}^2$ ;  $A = 3,7\%$ ) a zdrobnienie struktury za pomocą  $Li$  nie daje tak pewnych wyników jak za pomocą  $Na$ . Gwałtowne obniżenie własności mechanicznych siluminu na skutek większego dodatku  $Li$  ma najprawdopodobniej przyczynę w wystąpieniu i tworzeniu się nowej fazy krystalicznej, którą jest związek  $Li_3Si^{18}$ .)

3) Próby uszlachetniania za pomocą  $K$ . Próby uszlachetniania siluminu potasem wykonano w dwóch seriach: w jednej użyto siluminu, zawierającego 0,1%  $Fe$ , w drugiej siluminu technicznego o zawartości do 0,32%  $Fe$ . Wyniki prób są zestawione w tablicach 2 i 3.

Ponieważ potas, dodawany do kąpielii metalicznej, bardzo szybko się wypalał (t. l. 65,3°, t. w. 762°), koniecznym było obniżenie temperatury wprowadzania dodatku do 720°

i jak najszybsze następnie odlewanie stopu do formy.



Rycina 11.

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_p$ ) i wydłużenie ( $A$ ) siluminu w zależności od dodatku  $K$  w procentach.

<sup>18)</sup> Assmann, Z. Metallkunde 18, 256 (1926).

TABLICA 2.

Wpływ  $K$  na własności siluminu o zawartości 0,1%  $Fe$ .

L. p.	% K dodanego	Temperatura		Czas od wprowadzenia do odlania	$R_p$ kg/mm <sup>2</sup>	$A$ %	Struktura
		wprowadzania	odlewania				
1	0,25	720°	700°	natychmiast	16,6	2,8	Częściowo zmieniona. Rycina 12.
2	0,5	720°	700°	„	18,7	7,7	Zmieniona. Rycina 13.
3	0,62	720°	700°	„	19,15	6,0	„ Rycina 14.
4	1,04	720°	700°	„	18,4	5,2	„

TABLICA 3.

Wpływ  $K$  na własności siluminu o zawartości 0,32%  $Fe$

Lp.	% K		Temperatura		Czas od wprowadzenia do odlania	$R_p$ kg/mm <sup>2</sup>	$A$ %	Struktura
	dodanego	zawartość według analizy	wprowadzania	odlewania				
5	0,3	0,01	720°	700°	natychmiast	18,2	3,8	zmieniona, niejednorodna
6	0,4	—	720°	700°	„	17,9	3,3	„ „
7	0,54	0,01	720°	700°	„	19,1	4,7	zmieniona
8	0,61	0,02	720°	700°	„	19,05	4,6	„
9	0,63	0,01	720°	700°	„	18,35	3,2	zmieniona o różnym stopniu ziarnistości eutektycz.
10	0,64	0,01	720°	700°	„	18,4	3,55	„ „
11	0,7	—	720°	700°	„	18,5	3,45	„ „
12	0,8	0,01	720°	700°	„	19,87	5,45	zmieniona (Rycina 15)
13	0,9	0,01	720°	700°	„	19,3	5,0	„

Wpływ dodatku  $K$  na własności mechaniczne siluminu, zawierającego 0,1%  $Fe$ , przedstawia rycina 11.

Mikrostruktury odpowiednich stopów są następujące:

Próba Nr. 1 wykazuje strukturę częściowo zmienioną: obok drobnoziarnistego eutek-

tyku występują na tle dendrytycznych plam  $Al$  pojedyncze wielokątne i iglaste pierwotne kryształy  $Si$  (rycina 12). Próba Nr. 2 posiada strukturę zmienioną, stopień zdrobnienia eutektyku jest nieco mniejszy niż w następnych próbach z wyższym dodatkiem  $K$ , oraz na powierzchni szlifu (około 40  $mm^2$ ) znajduje

własności mechanicznych oraz z badania mikrostruktury, są zupełnie zgodne. Maksimum wytrzymałości i najdrobniejszą strukturę wykazała próba Nr. 3, do której dodano 0,62%  $K$ .

W drugiej serii prób z siluminem, zawierającym 0,3%  $Fe$ , nie uzyskano takich rezul-



Rycina 12.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,25%  $K$  ( $\times 250$ ), nie trawiona.

tyku występują na tle dendrytycznych plam  $Al$  pojedyncze wielokątne i iglaste pierwotne kryształy  $Si$  (rycina 12). Próba Nr. 2 posiada strukturę zmienioną, stopień zdrobnienia eutektyku jest nieco mniejszy niż w następnych próbach z wyższym dodatkiem  $K$ , oraz na powierzchni szlifu (około 40  $mm^2$ ) znajduje



Rycina 14.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,62%  $K$  ( $\times 250$ ); nie trawiona.

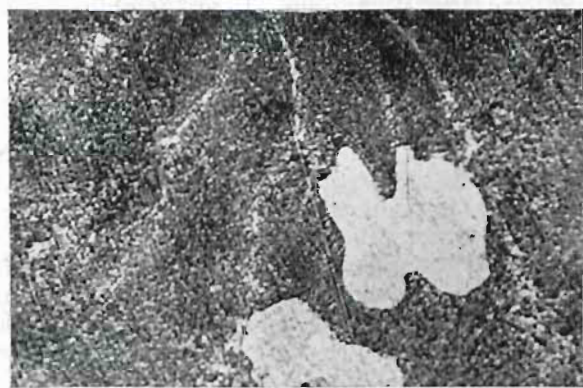
latów, któreby można przedstawić wykresnie, niemniej zgodność mikrostruktury z wynikami prób wytrzymałości na rozciąganie i w tej serii została zachowana. Maksimum wartości na  $R_p$  i  $A$  wykazała próba Nr. 12, która również miała najsilniejsze zdrobnienie struktury (rycina 15). Dodatek  $K$  w tym stopie wy-



Rycina 13.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,5%  $K$  ( $\times 250$ ), nie trawiona.

się kilka dużych wielokątnych kryształów  $Si$  (rycina 13). Próba Nr. 3 posiada strukturę o drobnoziarnistym eutektyku z wydzielaniem dendrytów  $Al$  (rycina 14). Próba Nr. 4 posiada strukturę podobną do poprzedniej; oprócz tego zauważono na tle eutektyku pasma, w których ziarna eutektyku są nieco większe. Wyniki, otrzymane z badania



Rycina 15.

Mikrofotografia próbki siluminu zawierającego 0,32%  $Fe$ , wytopionego z dodatkiem 0,8%  $K$  ( $\times 250$ ); trawiona 0,1%  $H_2F_2$ .

nosił 0,8%, a zawartość  $K$  według analizy chemicznej 0,01%. Przedstawienie graficzne otrzymanych wyników (tablica 3) na podstawie analizy chemicznej nie było możliwe wskutek zbyt małej dokładności metod oznaczania ilościowego  $K$  w stopie (dokładność 0,02%). Z wyników analizy można wyciągnąć tylko jeden wniosek, że niezależnie od do-

datku tylko mała ilość  $K$  zostaje zatrzymana w stopie, reszta bardzo szybko się wypala. Ta ilość  $K$ , jak wykazuje 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 6, 7, 8, 9, 10, 11, nawet na jednym i tym samym szlifie obok całkowicie drobnoziarnistego eutektiku występują miejsca, gdzie struktura eutektiku jest grubsza i rzadsza. Przyczyną tej nierównomierności może być obecność większej niż w serii pierwszej ilości  $Fe$  lub też zbyt krótki okres czasu działania dodatku. To ostatnie przypuszczenie ma potwierdzenie w fakcie, że próby Nr. 12 i 13, traktowane dużym nadmiarem  $K$ , dały najwyższe wartości własności mechanicznych, równoległe z zadowalającą drobnoziarnistością struktury.

Ogólnie stwierdzono, że potas działa uszlachetniająco na silumin tak jak  $Na$ . Ze względu jednak na niższe temperatury topnienia i wrzenia  $K$ , które powodują szybkie wypalanie się w czasie operacji uszlachetniania siluminu za pomocą  $K$ , należy stosować większą niż w przypadku  $Na$  dawkę dodatku: około 0,6% do 0,8%, oraz należy go wprowadzać w temperaturze około 720°; po dodaniu  $K$  należy niezwłocznie stop odlewać. Wielkość dozy  $K$  może być zmniejszona i czas wystawiania stopu przed odlaniem może być przedłużony przy zastosowaniu warstwy ochronnej stopionych soli.

4) Próby uszlachetniania za pomocą  $Rb$ . W tablicy 4 zestawiono wyniki prób ulepszania siluminu czystego, zawierającego  $Fe$  do 0,1% za pomocą  $Rb$  metalicznego i jego soli  $Rb_2CO_3$  i  $RbF$ . W poszukiwaniach tych, a także i przy następnych próbach z  $Cs$  w celu stwierdzenia obecności tych metali w stopie, posługiwano się analizą spektrograficzną.

Rubid metaliczny, którego użyto do stopu Nr. 1, posiada t. t. 38° i t. w. 696°. Dodatek ten wprowadzono do kąpeli metalicznej w 680°. Próba ta nie dała pozytywnych rezultatów ani we własnościach mechanicznych

ani w strukturze siluminu, również analiza spektrograficzna dała wynik negatywny. Wobec wysokiej ceny  $Rb$  metalicznego dalszych prób z nim zaniechano. Ponieważ, według danych z literatury, dodatek  $Na_2CO_3$ , wprowadzony do stopu w 1000°, działa uszlachetniająco na silumin, usiłowano wywołać ten sam efekt za pomocą  $Rb_2CO_3$  i w następnych próbach  $Cs_2CO_3$ . Jak się okazało, w wyniku badań wstępnych dla 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 od 1000°, około 1050°; to samo odnosi się do  $Cs_2CO_3$ . Tak wysoka temperatura reakcji powoduje, iż 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  $R_r$  i  $A$  tego stopu są wynikiem przegrzania stopu oraz tego, że wskutek wady odlewu próbki wytrzymałościowe musiały być obtoczone do średnicy 6 mm i długości 60 mm, a więc nie mogą być porównane z innymi wynikami.

Do następnych prób użyto  $RbF$ . Wprowadzenie tej soli do stopu w 780° w ilości 1,1% (stop 3) nie dało żadnych wyników. W próbie następnej (Nr. 4) obniżono temperaturę wprowadzania do 700° i zwiększono dawkę  $RbF$  do 2%. Otrzymano podwyższenie własności mechanicznych  $R_r=16,7 \text{ kg/mm}^2$ ;  $A=3,2\%$ ; analiza spektralna wykazała ślady linii  $Rb$ , a przy badaniu mikrostruktury spostrzeżono w środkowej części szlif miejsca, gdzie obok pierwotnej struktury występował drobnoziarnisty eutektik, którego fragment pokazany jest na rycinie 16.

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 4, wyniki tej próby są negatywne.

Na podstawie wyżej opisanych prób, mimo, że nie osiągnięto z nich całkowitego efektu uszlachetnienia, można jednak wniosko-

TABLICA 4.

Lp.	Rodzaj dodatku i ilość w %	% $Rb$ przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	$R_r$ $\text{kg/mm}^2$	$A\%$	Struktura
				wprowadzania	odlewania				
1	$Rb_{\text{met.}}$ 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 (Ryc. 16)
5	$RbF$ 2,3% . .	1,9	ujemny	660°	650°	„	15,4	1,7	niezmieniona

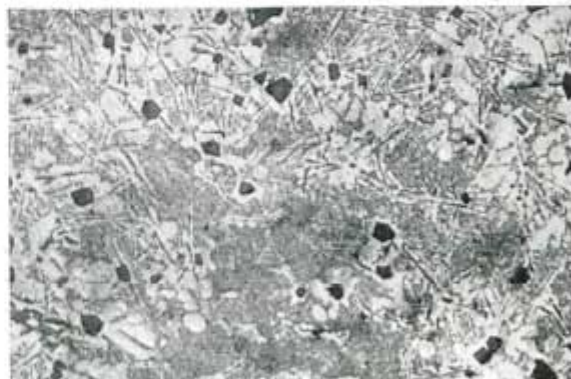
wać, że *Rb* posiada również zdolność uszlachetniania siluminu. Czynnikiem, utrudniającym działanie *Rb*, jest względnie niska temperatura wrzenia *Rb* i wielka szybkość jego wypalania się. Jeżeli chodzi o osiągnięcie efektu za pomocą *RbF*, jak to wynika z przytoczonych doświadczeń, temperatura wprowadzania dodatku nie może być niższa od 700°, gdyż inaczej reakcja redukcji soli przez stop nie zachodzi; natomiast doza *RbF*

mechaniczne, ale zmian w strukturze ani obecności *Cs* za pomocą analizy spektralnej nie stwierdzono. W próbie Nr. 4 obniżono temperaturę wprowadzania dodatku do 700° oraz zwiększono dżę 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 rycinie 17 przy po-



Rycina 16.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 2% *RbF* ( $\times 250$ ); nie trawiona.



Rycina 17.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 2% *CsF* ( $\times 75$ ), nie trawiona.

powinna być wyższa, prawdopodobnie w granicach 3% do 5%, czego w doświadczeniach nie stosowano ze względu na koszt materiału.

5) Próby uszlachetniania za pomocą *Cs*. Wyniki prób z  $Cs_2CO_3$  i *CsF* przedstawia tablica 5.

większeniu 75-krotnym. W próbie nr. 5 obniżono temperaturę wprowadzania do 680° i w tej temperaturze reakcja rozkładu soli zaszła, a własności mechaniczne jak również i struktura stopu były podobne jak w próbie Nr. 4. W obu ostatnich przypadkach stwierdzono

TABLICA 5.

L. p.	Rodzaj dodatku i ilość w %	% <i>Cs</i> przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	$R_t$ kg/mm <sup>2</sup>	A %	Struktura
				wprowadzania	odlewania				
1	$Cs_2CO_3$ 1,1%	0,89	ujemny	1100°	750°	7'	15,7	3,0	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 (Rycina 17)
5	<i>CsF</i> 2,4%	2,12	ślady linii <i>Cs</i>	680°	670°	"	16,3	2,6	"

Do badania działania *Cs*, 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 rezultatów. Następnie poszukiwania przeprowadzono przy pomocy *CsF*. W próbie Nr. 3 wprowadzono około 1% *CsF* w temperaturze 800° do stygnącej kąpieli. Odlew wykazał dość dobre własności

za pomocą analizy spektralnej ślady linii *Cs*. Wynika z tego, że ilość *Cs* w stopie jest zbyt mała, by mogła wywrzeć decydujący wpływ na zmianę struktury, jednak tak samo jak w przypadku *Rb* należy sądzić, że *Cs* posiada zdolność uszlachetniania siluminu. Poza tym *CsF* reaguje z ciekłym siluminem już w 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 *Na* działanie uszlachetniające na silumin wywiera *K*, przy czym w opisanych warunkach doświadczenia 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) Częściowo działanie uszlachetniające *Rb* i *Cs*, stwierdzone w doświadczeniu, można uogólnić z następującej dyskusji wyników i warunków doświadczeń:
  - a) próbki, posiadające częściowo zdrobioną 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 szlifuj zajmuje część o zmiennej strukturze.
 Wynika stąd, że otrzymane zdrobienie struktury jest związane z obecnością w stopie pewnych, bardzo małych ilości *Rb* i *Cs*. Zatrzymanie w stopie większych ilości tych pierwiastków powinno dać w efekcie całkowite uszlachetnienie, czego nie zdołano w doświadczeniach przeprowadzić wskutek szybkiego wypalania się dodatku.
- 4) *Li* w swym działaniu na silumin wyróżnia się z pośród potasowców. Całkowitą zmianę struktury osiągnięto przy zawartości *Li* w stopie = 0,14%. Przy tej zawartości *Li* własności mechaniczne siluminu wzrastają, osiągając maksimum, ale podwyższenie wytrzymałości i wydłużenia ( $R_r =$

= 16,5 kg/mm<sup>2</sup>,  $A = 3,7\%$ ) w porównaniu do efektu działania *Na* lub *K* jest nieznaczne. Dalsze zwiększenie zawartości *Li* wywołuje gwałtowny spadek własności mechanicznych poniżej odpowiednich wartości siluminu nie uszlachetnionego oraz zmiany w strukturze takie, jak występowanie płam o grubszej ziarnistości eutektyku i zjawienie się nowej fazy krystalicznej prawdopodobnie związku  $Li_3Si$ . W tworzeniu się związku *Li* z *Si* należy upatrywać przyczynę zmian własności mechanicznych i struktury stopu. Zupełnie podobne cechy zaobserwowano z siluminem z różną zawartością *Ca*<sup>19)</sup>, gdzie przyczyną zmian strukturalnych i obniżenia własności mechanicznych było powstawanie związku *Si* z *Ca*.

## Résumé.

1. On a exécuté des essais ayant pour sujet l'affinage de l'alpax contenant 13% *Si*, 0,1% *Fe*, *Ca* traces, le reste *Al*, en ajoutant des doses minimales des métaux *Li*, *K* et des fluorures: *RbF*, *CsF*. L'étude des alliages affinés a été réalisée au moyen d'analyses métallographiques 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, d'ébullition et la capacité de formation des composés définis avec les constituant de l'alpax.

3. On a obtenu les 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 11 tandis que la structure micrographique est reproduite sur les fotos 12, 13, 14, 15. L'effet total de l'affinage a été obtenu en ajoutant 0,6% *K* (d'après l'analyse le montant est 0,01%). Le lithium agit d'une autre façon 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* (figure 2), et à sa teneur dans l'échantillon d'après l'analyse chimique (figure 3) et les structures des alliages (fotos: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) montrent que l'action du lithium sur l'alpax est semblable à celle du calcium<sup>19)</sup>. Le maximum de la modification, on a obtenu en ajoutant 0,55% *Li* correspondant le contenu 0,14% *Li* d'après l'analyse. Le rubidium et le césium ajoutés en quantité de 2% fluorures dans une température 700° ont donné des effets partiels (foto 16, *RbF* et foto 17 *CsF*), mais il faut supposer, que l'augmentation des quantités, des fluorures de *Rb* ou *Cs* donnera une modification complète.

<sup>19)</sup> J. Czochrański i J. Kaczyński, Wiad. Inst. Met., 3, 173, (1936).