

K 40

1333

P R A C E ZAKŁADU METALURGICZNEGO POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Prowadzone pod kierunkiem
Prof. Dr. W. Broniewskiego

TOM IV



Prace referowane na po-
siedzeniu Akademii Nauk
Technicznych dnia 2 maja
1934 r.

WYDANE NAKŁADEM AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH
WARSZAWA 1934

PAŁAC STASZICA
NOWY ŚWIAT 72

uska

PRACE AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH W WARSZAWIE

Nr.	Tom	Rok		Cena
1	I	1925	Broniewski Witold, Opór elektryczny i rozszerzalność metali, Warszawa, 26 str.	3,00
2	I	1925	Matakiewicz Maksymiljan, Ogólna formuła na średnią chyżość przepływu w łożyskach rzecznych i kanałowych, Lwów, 98 str.	18,00
3	I	1926	Huber Maksymiljan T., Kryteria stałości równowagi i ich stosunek do statyki układów sprężystych, Lwów, 57 str. . .	4,00
4	I	1928	Weigel Kasper, Nowa metoda wyrównania triangulacyjnych sieci wieńcowych, Lwów, 22 str.	2,00
5	I	1928	Thullie Maksymiljan i Chmielowiec Alfons, Naprężenia drugorzędne w belkach kratowych, Lwów, 64 str.	6,50
6	I	1928	Weigel Kasper, Badanie formuł empirycznych przy pomocy szeregów Taylora, Lwów, 16 str.	1,50
1	II	1929	Żorawski Kazimierz, Cztery przyczynki z zakresu kinematyki ciał sztywnych, Warszawa, 119 str.	8,50
2	II	1929	Bełzecki Stanisław, Równowaga sił sprężystości w belce przyrmatycznej, Warszawa, 35 str.	2,50
3	II	1931	Matakiewicz Maksymiljan, Formuła na średnią prędkość dla łożysk naturalnych i wielkich spadków, Warszawa, 22 str.	2,00
4	II	1931	Matakiewicz Maksymiljan, Badania nad związkiem między prędkością średnią profilu, a największą prędkością powierzchniową w łożyskach sztucznych, Warszawa, 56 str. .	
5	II	1931	Bełzecki Stanisław, Kilka uwag dotyczących teorii prętów krzywych, Warszawa, 38 str.	2,00
1	III	1933	Matakiewicz Maksymiljan, Bilans spadku łożysk przyrodzonych, Warszawa, 30 str.	2,50

~~X-77~~
287

BIBLIOTEKA
Nr 375/10a
K.B. AKADEMII N. S.P. W.

P R A C E
ZAKŁADU METALURGICZNEGO
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

D.K. — P.W.: 669.0:669.3+669.15

Prowadzone pod kierunkiem
Prof. Dr. W. Broniewskiego

TOM IV



Prace referowane na po-
siedzeniu Akademii Nauk
Technicznych dnia 2 maja
1934 r.



WYDANE NAKŁADEM AKADEMII NAUK TECHNICZNYCH
WARSZAWA 1934

PAŁAC STASZICA
NOWY ŚWIAT 72

M4/D/34

19/6 34.

nr. 4.50

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

DRUKARNIA SPOŁECZNA
WARSZAWA
PL. GRZYBOWSKI 3/5 TEL. 205-80

K11 40

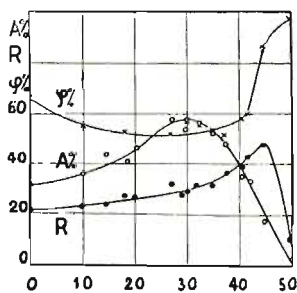
W. BRONIEWSKI i S. TRZEBSKI.

O mechanicznych własnościach stopów miedzi z cynkiem.

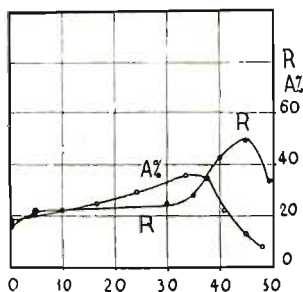
Niejednokrotnie już podejmowano prace nad własnościami mechanicznymi przemysłowych stopów miedzi z cynkiem.

Jedna z pierwszych prac w tej dziedzinie została wykonana około 1880 r. przez H. Thurstona¹⁾ dla Rządu St. Zjedn. Praca ta dotyczy stopów, które nie przeszły, po odlaniu, żadnej obróbki mechanicznej i podaje prawie wszystkie własności mechaniczne, stosowane wówczas. Maximum wytrzymałości na rozerwanie wskazane tu zostało dla stopów o 40% cynku, a maximum wydłużenia przy 30%.

Znane prace Charpy'ego²⁾ dotyczą natomiast stopów zgniecionych przez walcowanie i wyżarzonych. Wyniki tych pomiarów, wykonanych na probierkach frapeuskiej są podane na rys. 1.



Rys. 1.



Rys. 2.

⁰/₁₀₀ wagowy cynku.

Własności mechaniczne mosiądzów według Charpy'ego (rys. 1) i Lohra (rys. 2)
R — wytrzymałość na rozerwanie, A — wydłużenie, φ — przewężenie.

¹⁾ Thurston, A Treatise on Brasses, Bronzes and other Alloys; New-York, 1893, streszczone przez Charpy'ego (l. cit.).

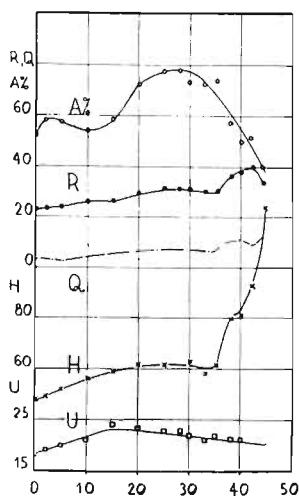
²⁾ G. Charpy, Contribution à l'étude des alliages, Paris, 1901, str. 1.

Widzimy tu, że według pomiarów Charpy'ego maximum wytrzymałości na rozerwanie znajduje się około 45% cynku.

Prace Lohra¹⁾ dotyczą stopów odlanych i hartowanych. Pomiary wykonane były na probierkach o $0,4 \times 5$ cali dlatego też zanotowano znacznie mniejsze wydłużenia, niż w poprzedniej pracy (rys. 2).

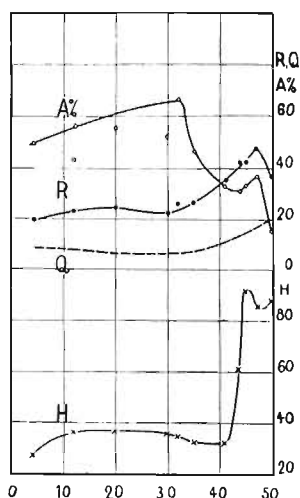
Przy badaniach L. Guilleta²⁾ mosiądze zawierające do 35% cynku są walcowane na zimno, pozostałe na gorąco. Wyżarzanie odbywa się przy 750°. Wytrzymałość na rozerwanie mierzona była na probierkach francuskich, udarność na probierkach Mesnagera; twardość mierzono przez odcisk kulką o średnicy 10 mm pod ciśnieniem 3000 kg.

Krzywa wydłużenia (A%, rys. 3) wykazuje dwa maxima; pierwsze z nich, odpowiadające stopowi o 2% cynku, jest zapewne spowodowane oddleniającym działaniem cynku na utlenioną nieco miedź.



Rys. 3.

% wagowy cynku.



Rys. 4.

Własności mechaniczne mosiądzów według Guilleta (rys. 3) i Johnsona (rys. 4). R — wytrzymałość na rozerwanie, Q — granica sprężystości, A% — wydłużenie, H — twardość Brinella, U — udarność.

Drugie, dla 28% cynku jest znacznie wyższe, niż w pracy Charpy'ego, prawdopodobnie wskutek dokładniejszego wyżarzania stopów.

Przy próbach udarności probierki łamały się począwszy od składu 42% cynku.

¹⁾ Lohr, Journ. Phys. Chemistry, 17 (1913) str. 1.

²⁾ L. Guillet, Revue de Métall. 11 (1914) str. 1094.

Badania Johnsona¹⁾ wykonane były na metalu odlanym. Wyżarzanie odbywało się, bądź przy 650°, bądź przy 350°; ten ostatni zabieg, z pewnością niewystarczający, stosowany był dla stopów „bogatych w cynk”. Dla prób wytrzymałości na rozerwanie służyły probierki krótkie, w których długość pomiarowa była 3,55-krotnie większa od średnicy. Pomiarów twardości dokonywano przez odcisk kulką o średnicy 10 mm pod ciśnieniem 500 kg.

Rys. 4 przedstawia otrzymane wyniki. Widzimy tutaj, że pomiary wydłużenia wykazują taką rozbieżność punktów, że wykreślenie według nich krzywej jest zupełnie dowolne.

Pomiar twardości (H , rys. 4) daje liczby znacznie niższe od otrzymanych w pracy poprzedzającej (rys. 3).

Robiony był również szereg pomiarów, dotyczących jedynie twardości dla wszystkich składów stopów miedzi z cynkiem.

Turner i Murray²⁾ przeprowadzali badanie twardości metodami Shora i Brinella na stopach odlewanych. Metodą Brinella nie udało się im określić twardości stopów bliskich 60% cynku, zbyt kruchych. Meneghini³⁾ podejmuje te same badania za pomocą odcisków mikroskopowych kulką o średnicy 3 mm pod ciśnieniem około 11 kg.

Bauer i Vollenbruck⁴⁾ badają kolejno twardość stopów hartowanych i wyżarzonych. Odciski robione były za pomocą kulki o średnicy 5 mm pod ciśnieniem 250 kg.

Analogiczna praca wykonana została przez Broniewskiego i Strasburgera⁵⁾ za pomocą odcisków mikroskopowych kulki o średnicy 3 mm pod ciśnieniem 12 kg.

Wyżej wymienione prace nad własnościami mechanicznymi stopów miedzi z cynkiem nie są jednak kompletne i często sobie przeczą. W szczególności kształty krzywych wydłużenia i twardości różnią się między sobą bardziej, niżby to można było przypisać wpływowi niejednakowych wymiarów probierek oraz odmiennej obróbce stopów. Prawdopodobny również wydaje się wpływ utleniania podczas topienia, bardzo znaczny dla niektórych mosiadzów⁶⁾.

¹⁾ F. Johnson, J. Inst. Met. 20 (1918), str. 233.

²⁾ Turner et Murray, J. Inst. Met. 2 (1909), str. 98.

³⁾ Meneghini, J. Inst. Met. 14 (1915), str. 150.

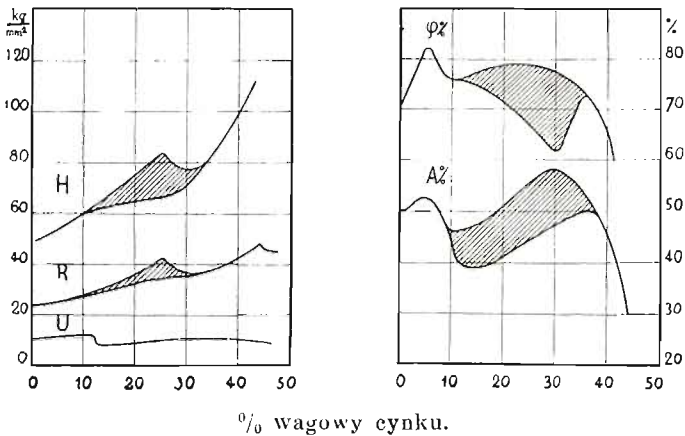
⁴⁾ Bauer und Vollenbruck, Zs. Metallkunde, 19 (1927), str. 86.

⁵⁾ Broniewski et Strasburger, Revue de Métall. 25 (1931), str. 19 i 79.

⁶⁾ Broniewski i Lewandowski, Revue de Fonderie Moderne, 27 (1933) str. 175.

Uważaliśmy więc za wskazane podjąć badania własności mechanicznych stopów miedzi z cynkiem, wolnych od tlenków, oraz ustalić wpływ atmosfery utleniającej.

Stopy utlenione. Badania wstępne wykonane zostały przy współpracy p. Czarneckiego, nad stopami miedzi z cynkiem, topionymi bez żadnych specjalnych ostrożności w tyglach z gliny ogniotrwałej, w piecu nadmuchowym Mekera. Przed pomiarem stopy były walcowane i wyżarzane. Wyniki otrzymane w tej pracy są przedstawione na rys. 5, gdzie powierzchnie zakreskowane przedstawiają obszar rozproszenia punktów pomiarowych.



Rys. 5. *H* — twardość, *R* — wytrzymałość na rozerwanie, *U* — udarność, φ — przewężenie i *A* — wydłużenie przy rozrywaniu dla mosiądzów utlenionych.

Widzimy, że (rys. 5) rozbieżność tych wyników jest znaczna. Wogóle utlenianie podnosi twardość *H* i wytrzymałość na rozerwanie *R*, przyczem stopy wykazują dążność do utworzenia maximum przy 25% cynku. Udarność *U* wykazuje lekki spadek przy 12% cynku. Przewężenie φ i wydłużenie przy rozerwaniu *A* wykazują przy 5% cynku maximum, spowodowane odtlenieniem tlenku miedziawego przez cynk. Rozproszenie punktów pomiarowych staje się szczególnie wydatne dla tych dwóch własności powyżej 10% cynku i słabnie znowu powyżej 36%. Jest rzeczą godną uwagi, że na granicy roztworu stałego przy solidusie, czyli w okolicach 30% cynku utlenianie jest w stanie obniżyć o 20% zarówno przewężenie jak i wydłużenie. Ma to szczególne znaczenie dla przemysłu, gdy warunki zamówienia wymagają ściśle określonego wydłużenia dla mosiądzów o 28 i 33% cynku, przeznaczonych głównie do wytłaczania.

Badanie stopów nieutlenionych. Dla otrzymania tych stopów miedź i cynk elektrolityczne topiono w tyglach z czystego grafitu w piecu o prądach szybkozmiennych. Stop odlewano w kokilach w postaci prętów o 17 mm średnicy. Pręty te, przed walcowaniem, ujednorodniano przez wyżarzenie w ciągu 24 godz. przy 550° w piecu oporowym.

Gdy przy walcowaniu lub przeciąganiu sumaryczny zgniot osiągał 20%, następowało wyżarzenie przy 650°. Kolejne te czynności powtarzano kilkakrotnie i dopiero końcowy zgniot doprowadzono do 40%.

Połowa tak otrzymanych probierek była bezpośrednio poddawana pomiarom, drugą połowę wyżarzano naprzód przez 2 godz. przy 550°.

Następujące własności zostały przez nas zbadane:

R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 mierzona była na probierkach o średnicy 5 mm.

Q — granica sprężystości określana była według zarejestrowanej krzywej wytrzymałościowej i odpowiadała w rzeczywistości granicy proporcjonalności.

A — wydłużenie całkowite przy rozerwaniu mierzone było na probierkach międzynarodowych, w których długość pomiarowa wynosiła dziesięciokrotność ich średnicy.

a — wydłużenie równomierne przy rozerwaniu określane było przez pomiar średnicy probierki przed próbą (d_0) i po zerwaniu (d_1) w pobliżu znaków pomiarowych, wtedy:

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

b — wydłużenie przewężeniowe otrzymywano z różnicy:

$$b = A - a$$

φ — przewężenie przy rozerwaniu mierzono w % zapomocą mikroskopu o śrubie mikrometrycznej, dającej 0,005 mm dokładności.

H — twardość mierzona była dla stopów wyżarzonych zapomocą odcisków mikroskopowych kulki o średnicy 3 mm pod ciśnieniem 12 kg (metoda Le Grix); do pomiarów twardości stopów zgniecionych używano kulkę o średnicy 1 mm.

U — udarność mierzono w kg/cm^2 na probierkach małego typu niemieckiego o wymiarach $10 \times 8 \times 100$ mm z karbem głębokości

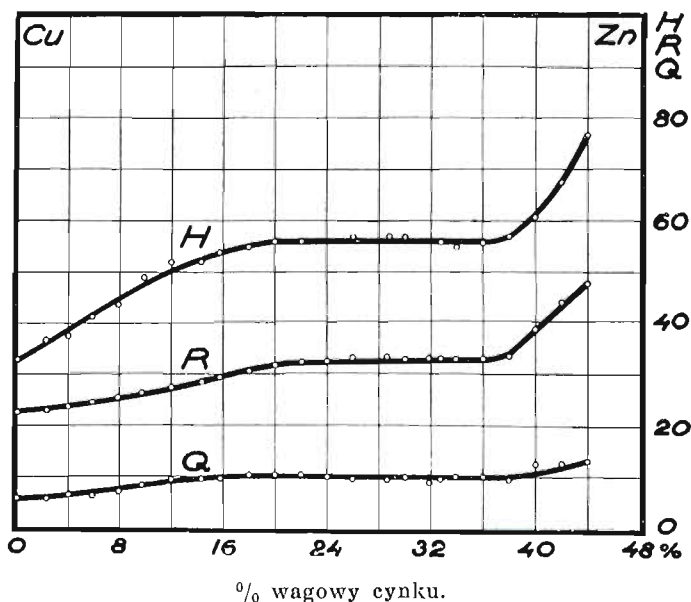
3 mm i o kącie 45°. Te probierki zdawały się najbardziej nadawać do prób na udarność mosiądzów, jak to wykazała praca wstępna ¹⁾.

Gdy znane jest wydłużenie probierki międzynarodowej (A) można z niego wyprowadzić z dostatecznym przybliżeniem wydłużenie dowolnej probierki z równania

$$A = a + \frac{10}{n} b$$

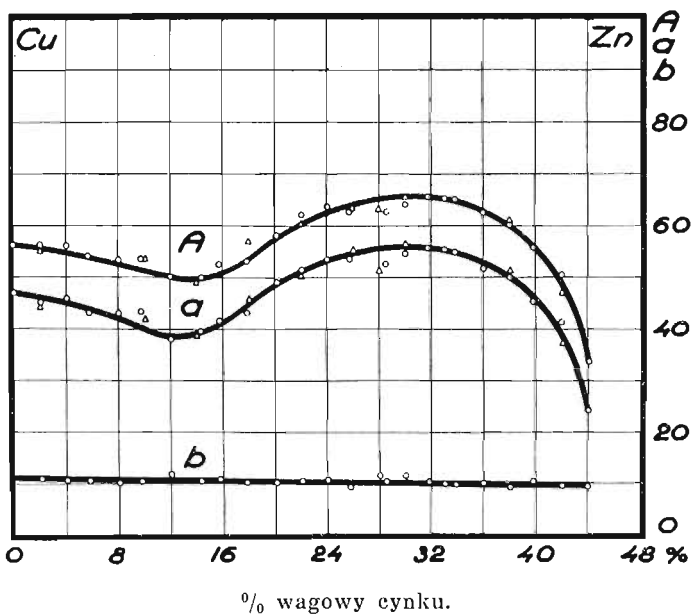
przyczem n jest to stosunek długości pomiarowej do średnicy nowej probierki. Równanie to jest słuszne tylko w wypadkach, gdy wydłużenie zwane równomiernem jest nim w rzeczywistości. W istocie probierki zwężają się trochę bardziej w środkowej części, tak że średnia wartość a otrzymana z rachunku jest nieco za niska i wskutek tego wartość b jest nieco za wysoka.

Stopy wyżarzone. Wyniki pomiarów otrzymane dla stopów miedzi z cynkiem nieutlenionych i wyżarzonych są podane na tablicy 1 i na rys. 6, 7 i 8.

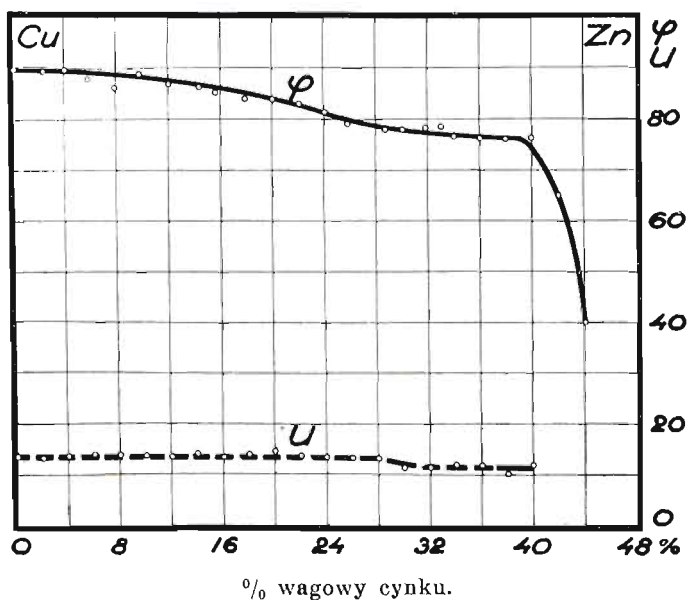


Rys. 6. H —twardość, R —wytrzymałość na zerwanie, Q —granica sprężystości stopów wyżarzonych.

¹⁾ Broniewski i Lewandowski, l. cit., str. 398.



Rys. 7. *A*—wydłużenie całkowite w %, *a*—wydłużenie równomierne, *b*—wydłużenie przewężeniowe stopów wyżarzonych.



Rys. 8. φ —przewężenie w %, *U* —udarność stopów wyżarzonych. Linja przerywana odnosi się do niezłamanych probierek.

TABLICA I.

Mechaniczne własności wyżarzonych stopów miedzi z cynkiem.

Zn—procent ciężarowy cynku, *R*—wytrzymałość na rozerwanie, *Q*—granica sprężystości, *A*—wydłużenie całkowite przy rozerwaniu, *a*—wydłużenie równomierne, *b*—wydłużenie przewężeniowe, φ —przewężenie, *H*—twardość Brinella, *U*—udarność.

Zn %	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>A</i> %	<i>a</i> %	<i>b</i> %	φ %	<i>H</i>	<i>U</i> ¹⁾
0	22,9	6,1	55,9	47,0	8,9	90,0	33,0	13,8*
2,3	23,3	5,0	56,3	45,1	11,2	89,2	36,9	13,0*
4,0	23,9	5,4	55,6	46,0	9,6	90,5	37,5	13,9*
5,8	25,0	6,1	55,7	44,3	11,4	88,5	41,4	14,2*
7,8	25,8	7,0	54,7	44,0	10,7	86,1	43,6	13,9*
9,7	26,6	9,0	50,5	43,4	11,6	89,1	49,3	13,7*
12,0	27,0	9,7	49,2	38,0	11,2	87,3	52,0	13,5*
14,4	28,6	8,3	48,9	38,1	10,8	84,3	52,0	14,8*
15,7	29,5	9,0	52,6	41,0	11,6	85,8	54,0	13,6*
17,9	30,8	10,1	52,8	42,7	10,1	83,5	55,0	14,1*
20,1	31,9	10,4	58,8	47,5	11,3	84,7	56,2	14,8*
22,1	32,4	10,7	62,2	52,5	9,7	83,6	56,2	13,9*
23,9	32,7	8,6	63,8	53,0	10,8	82,1	—	13,3*
25,8	33,9	9,5	61,6	53,3	8,3	76,0	57,3	12,6*
28,6	34,0	9,3	62,4	52,1	10,3	77,4	57,3	12,5*
30,0	33,4	9,3	65,1	54,3	10,8	73,7	57,3	14,3*
31,8	33,0	8,8	65,5	55,8	9,7	78,6	—	11,2*
32,6	33,4	9,3	65,2	54,0	11,2	79,2	56,2	—
33,9	33,0	10,4	65,1	55,7	9,4	76,3	55,0	12,2*
36,0	33,0	10,2	62,4	52,3	10,1	76,2	56,3	12,0*
38,0	33,4	9,6	60,7	50,0	10,7	76,3	57,3	10,3
40,7	36,8	12,9	55,0	46,2	8,8	76,6	60,8	12,1
42,0	41,3	12,3	50,6	40,4	10,2	67,7	67,5	—
44,1	47,8	13,3	32,8	23,4	9,4	39,7	76,8	—

¹⁾ Gwiazdka oznacza probierkę nadpękniętą przy uderzeniu. Liczby bez gwiazdki odpowiadają normalnemu złomowi.

Widzimy, że (rys. 7) wykresy twardości H , wytrzymałości na rozerwanie R i granicy sprężystości Q mają wygląd analogiczny. Krzywe wzrastają aż do około 20% cynku; wtedy następuje bieg krzywych prawie poziomy rozciągając się aż do granicy roztworu stałego, następnie, powyżej 36% cynku, krzywe ponownie wznoszą się.

Krzywe wydłużenia całkowitego A i równomiernego a (rys. 7) mają podobny wygląd tak, że wartość wydłużenia przewężeniowego b utrzymuje się prawie bez zmiany na poziomie zbliżonym do 10%. Krzywe wydłużenia A i a wykazują płaskie maximum pomiędzy 30 i 34% cynku oraz płaskie minimum pomiędzy 12 i 14%.

Krzywe przewężenia (φ , rys. 8) utrzymuje się na wysokim poziomie aż do 40% cynku, poczem następuje szybki spadek.

Próby udarności (U , rys. 8) nie wywołują złamania próbek o składzie poniżej 40% cynku, a otrzymane wartości zawierają się między 12 a 14 kg/cm².

Ustalone własności mechaniczne pozwalają na obliczenie współczynnika Brinella i współczynnika pracy rozerwania stopu.

Spółczynnik Brinella jest stosunkiem wytrzymałości na rozrywanie do twardości $k = \frac{R}{H}$. Dla niektórych kategorii stopów jest on wielkością prawie stałą i wskazuje wtedy na możliwość zastąpienia próby na rozerwanie przez znacznie tańszą i szybszą próbę twardości.

Spółczynnik pracy rozerwania wskazuje względną wartość stopów zwłaszcza o ile wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie zmieniają się w nich w kierunku odwrotnym. Mogliśmy stwierdzić, że dla mosiądzów wogóle ważny jest dla tego współczynnika wzór wprowadzony dla mosiądzów technicznych¹⁾.

$$T = A \left[Q + \frac{\pi}{4} (R - Q) \right]$$

Wielkość tych współczynników podana została na tablicy II i na rys. 9.

Widzimy (rys. 9), że współczynnik k zmniejsza się z początku w miarę wzrostu zawartości cynku, przechodzi przez maximum przy 12%, poczem powoli wzrasta, zachowując dla głównych mosiądzów przemysłowych, od 28 do 40% cynku, wartość prawie niezmienną.

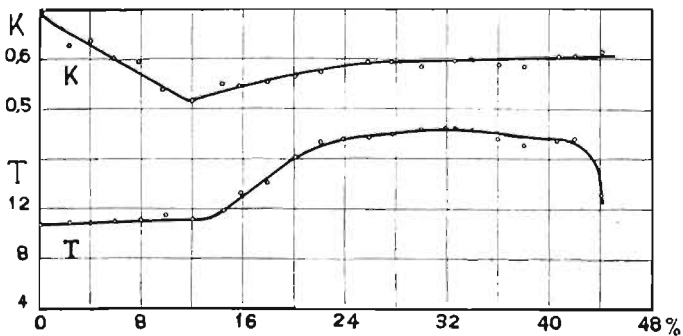
¹⁾ Broniewski i Lewandowski, Odtlenianie mosiądzów.

TABLICA II.

Spółczynnik Brinella $k = \frac{R}{H}$; współczynnik pracy rozerwania stopu

$$T = A \left[Q + \frac{\pi}{4} (R - Q) \right]$$

% Zn	$k = \frac{R}{H}$	T	% Zn	$k = \frac{R}{H}$	T
0	0,694	10,8	23,9	—	17,6
2,3	0,632	10,9	25,8	0,592	17,7
4,0	0,638	10,8	28,6	0,594	17,9
5,8	0,604	11,7	30,0	0,583	18,4
2,8	0,597	11,9	31,8	—	18,4
9,7	0,540	11,5	32,6	0,595	18,4
12,0	0,520	11,5	33,9	0,600	18,3
14,4	0,550	11,8	36,0	0,586	17,6
15,7	0,547	13,2	38,0	0,583	17,2
17,9	0,560	14,1	40,7	0,606	17,4
20,1	0,568	16,1	42,0	0,612	17,7
22,1	0,576	17,3	44,1	0,622	13,1



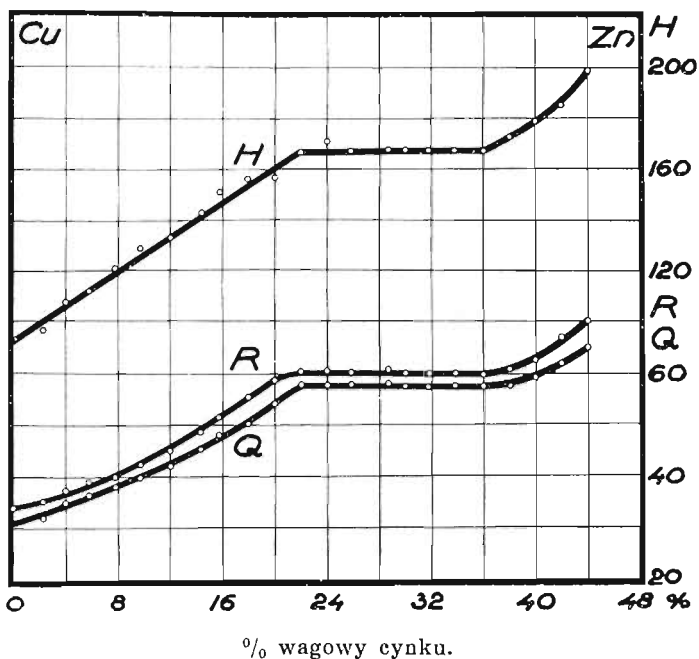
% wagowy cynku.

Rys. 9. Spółczynnik Brinella $k = \frac{R}{H}$; współczynnik pracy rozerwania stopu T .

Spółczynnik T prawie się nie zmienia do 12% cynku, poczem wzrasta dość szybko aż do 22% cynku i przechodzi przez b. płaskie maximum pomiędzy 28 i 34% cynku; natomiast powyżej 40% szybko spada.

Widzimy więc, że mosiądze przemysłowe, zawierające od 28 do 34% cynku, empirycznie wyróżnione i najczęściej używane istotnie mogą uchodzić za najbardziej wartościowe.

Stopy zgniecione. Wyniki otrzymane dla stopów o zgnieciu 40% są podane na tablicy III i na rys. 10 i 11.

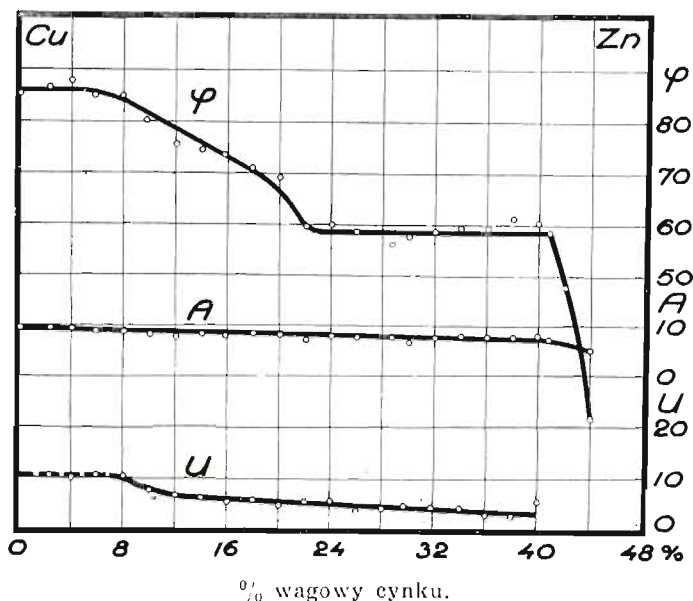


Rys. 10. H —twardość, R —wytrzymałość na rozerwanie, Q —granica sprężystości stopów zgniecionych.

Dla stopów zgniecionych twardość H , wytrzymałość na rozerwanie R i granica sprężystości Q (rys. 10) przyjmują wartości wyższe niż dla stopów wyżarzonych (rys. 6), ale krzywe odpowiadające tym własnościom zachowują ten sam przebieg co dla stopów wyżarzonych, mianowicie część prawie pozioma krzywych między 20 i 36% zawarta jest między dwiema rosnącymi jej gałęziami.

Wydłużenie całkowite (A , rys. 10), które staje się prawie równe wydłużeniu przewężeniowemu, opada powoli z 9 do 5% nie wykazując żadnych punktów szczególnych.

Krzywa przewężenia (φ , rys. 11) zachowuje również ten sam wygląd ogólny jaki miała dla stopów wyżarzonych, ale uwydatnia silniej załamania w pobliżu 6, 22 i 40% cynku. Część krzywej po-



Rys. 11. φ —przewężenie w %, A —wydłużenie całkowite w %, U —udarność. Linia przerywana odpowiada probierkom niezłamanym.

między temi dwoma ostatnimi składami przyjmuje prawie poziomy kształt.

Przy próbie udarności probierki łamią się już od 8% cynku i znajdujemy przy tym składzie na krzywej (U , rys. 11) zagięcie, uzależnione raczej od formy probierki niż od budowy stopu.

Streszczenie. 1. Badanie własności mechanicznych było przeprowadzane dla mosiądzów nieutlenionych zawierających do 44% cynku.

2. Mierzonych było 6 własności związanych z rozerwaniem, twardość i udarność dla stopów wyżarzonych przy 550° i dla stopów zgniecionych do 40%.

3. Dla stopów wyżarzonych, krzywe twardości, wytrzymałości na rozerwanie i granicy sprężystości wykazują część prawie poziomą między 20 i 36% cynku, zawartą między dwiema rosnącymi gałęziami. Wydłużenie przy rozerwaniu wykazuje kolejno minimum przy 13 i maximum przy 32% cynku. Przewężenie wykazuje wyraźny spadek dopiero powyżej 40% cynku. Krzywe wydłużenia

TABLICA III.

Mechaniczne wiadomości stopów miedzi z cynkiem, zgniecionych na 40°/o.
Zn — procent ciężarowy cynku, *R* — wytrzymałość na rozerwanie, *Q* — granica sprężystości, *A* — wydłużenie całkowite przy rozerwaniu, *a* — wydłużenie równomierne, *b* — wydłużenie przewężeniowe, φ — przewężenie, *H* — twardość Brinella, *U* — udarność.

<i>Zn</i> o/o	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>A</i> o/o	<i>a</i> o/o	<i>b</i> o/o	φ o/o	<i>H</i>	<i>U</i> ¹⁾
0	34,5	29,5	9,5	0,6	8,9	86,0	92	10,4
2,3	35,3	31,7	10,0	0,8	9,2	86,7	96	10,5*
4,0	37,5	35,5	9,0	0,6	8,4	88,0	108	10,0*
5,8	39,2	36,5	8,6	0,6	8,0	85,0	112	10,8*
7,6	40,1	37,4	8,8	0,8	8,0	85,2	121	10,6
9,7	42,4	39,7	7,0	0,6	7,3	80,8	129	7,6
12,0	45,0	42,0	7,6	0,5	7,1	75,5	133	6,7
14,4	48,7	45,2	8,2	0,6	7,6	76,0	143	6,3
15,7	51,7	48,1	7,8	1,2	6,6	73,8	151	5,1
17,9	55,3	49,9	8,4	1,2	7,2	71,0	156	5,9
20,1	58,7	54,2	8,0	0,7	7,3	69,3	156	4,7
22,1	60,3	58,0	7,0	0,8	6,2	59,6	167	5,3
23,9	60,8	57,0	8,1	0,8	7,3	60,0	171	5,6
25,8	60,4	57,7	7,6	0,6	7,0	58,5	167	3,6
28,6	61,0	57,5	7,6	0,6	7,0	56,0	167	4,0
30,0	59,7	57,0	6,5	1,2	5,3	57,0	167	4,9
31,8	59,8	57,0	7,8	0,8	7,0	58,7	167	4,9
33,9	60,3	56,0	8,0	0,6	7,4	58,2	167	4,1
36,0	59,0	57,0	7,8	0,4	7,4	59,2	167	2,8
38,0	61,0	57,5	7,6	0,5	7,1	61,0	173	2,7
40,7	62,5	59,1	7,9	0,6	7,3	60,3	179	5,4
42,0	67,3	62,0	9,7	1,4	8,3	46,0	185	—
44,1	69,8	65,0	5,0	0	5,0	21,5	199	—

¹⁾ Gwiazdka oznacza probierkę nadpękniętą przy uderzeniu. Liczby, pozbawione gwiazdki odpowiadają złomowi normalnemu.

przewężeniowego i udarnośći zmieniają się słabo ze zmianą składu stopów.

4. Zgniot wpływa w pierwszym rzędzie na wydłużenie przy rozerwaniu, które silnie zmniejsza i czyni je prawie niezależnem od składu. Twardość, wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości są podwyższone, ale krzywe odpowiadające im zachowują wygląd ogólny, ustalony dla stopów wyżarzonych.

5. Utlenienie przy topieniu głównie wpływa na własności mechaniczne mosiądzów o składzie od 12 do 35% cynku. Wydłużenie przy rozerwaniu, przewężenie i udarność są zmniejszone, podczas gdy twardość i wytrzymałość na rozerwanie zwiększają się.

Tłom. C. B.

R É S U M É.

*Sur les propriétés mécaniques des alliages cuivre-zinc¹⁾
par MM. W. Broniewski et S. Trzebski.*

1. L'étude des propriétés mécaniques a été faite pour les laitons non oxydés contenant jusqu'à 44 p. 100 de zinc.

2. Ont été mesurés 6 paramètres de traction, la dureté et la résilience pour des alliages recuits à 550° et des alliages écrouis à 40%.

3. Pour les alliages recuits la dureté, la résistance à la traction et la limite élastique montrent un palier entre 20 et 36% de zinc précédé et suivi par des tranches de courbes ascendantes. L'allongement à la traction manifeste successivement un minimum et un maximum vers 13 et 32% de zinc. La striction ne montre une chute accentuée qu'à partir de 40% de zinc. L'allongement de striction et la résilience ne varient que faiblement avec la composition des alliages (fig. 6, 7 et 8).

4. L'écrouissage influe, en premier lieu, sur l'allongement à la traction qu'il réduit fortement et rend presque indépendante de la composition. La dureté, la résistance à la traction et la limite élastique se trouvent augmentées, mais conservent l'allure générale constatée pour les alliages recuits (fig. 10 et 11).

5. L'oxydation à la fusion influence surtout les propriétés mécaniques des laitons de 12 à 35% de zinc. L'allongement à la traction, la striction et la résilience se trouvent réduits, alors que la dureté et la résistance à la traction sont augmentées (fig. 5).

¹⁾ Revue de Fonderie Moderne 28 (1934).

O zgnioście, odpuszczaniu i wyżarzaniu mosiądzów.

Zarys historyczny. Zgniot mosiądzu był przedmiotem liczniejszych badań niż zgniot jakiegokolwiek innego stopu.

Pierwsze wzmianki o tym przedmiocie spotykamy w książce Reaumura, wydanej po jego śmierci, p. t. „Sztuka szpilkarza“¹⁾.

„Otwory, pisze on, przez które szpilkarze przeciągają mosiądz by go przerobić na drut, przyczyniają się jeszcze do tego, aby go wzmocnić.

Szpilkarze biorą zawsze drut grubszy od szpilek, które zamierzają robić; zastrzegają oni sobie przeciągnięcie przez kilka otworów drucidła, aby osiągnąć dobry zgniot drutu.

Gdy drut przejdzie przez dwa otwory, wyżarza się go w ogniu drzewnym. Dąb jest jedynym drzewem, którego się unika przy paleniu; jego ciepło jest zbyt żywe i drut z tego powodu łatwiej się rozrywa“.

Te zupełnie dane streszczają wszystko, co wiedziano o zgnioście aż do końca XIX wieku.

Naukowe badanie zgniotu zostało przedsięwzięte przez Charpy'ego²⁾ w 1893 r. Wskazał on wpływ temperatury wyżarzania na mechaniczne własności zgnieczonego mosiądzu i określił, zapomocą mikrografji, odpowiednie zmiany budowy. Charpy zauważył już, że dla mosiądzów „im mniej, posunięty jest zgniot, tem wyższej potrzeba temperatury, aby spowodować zmianę w metalu“.

W 1909 r. pojawiły się klasyczne prace Grarda³⁾ nad zgniotem mosiądzu i miedzi. Jako miarę zgniotu przez walcowanie lub

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

²⁾ Charpy, *C. R.* 116, (1893), str. 1131; 117, (1893), str. 850.

³⁾ Grard, *Revue de Métall.*, 6, (1909), str. 1069.

przeciąganie Grard przyjmuje stosunek pierwotnego przekroju próbki do przekroju po zgnioie S_1 . Ten sposób nie jest wygodny przy graficznym przedstawianiu wyników, gdyż maximum zgniotu wyrażałoby się liczbą dążącą do nieskończoności.

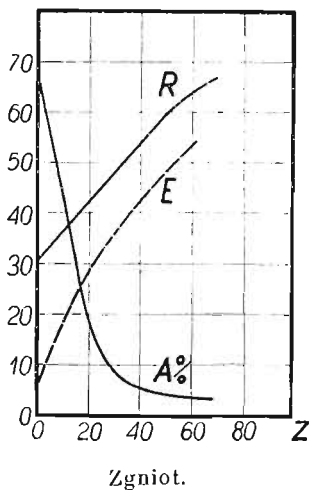
Znacznie praktyczniej jest uważać za miarę zgniotu stosunek zmniejszenia przekroju do przekroju pierwotnego S_0 . Wówczas zgniot wyraża się w procentach wzorem

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

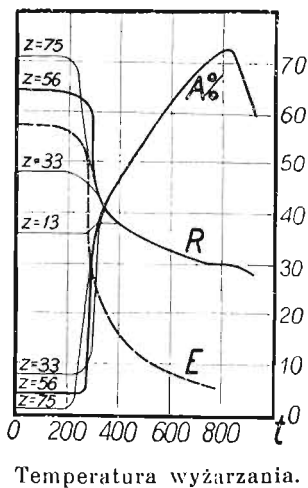
i cyframi niedosięganymi 100.

Wyniki uzyskane przez Grarda dla mosiądzu o 33% cynku, przeliczone zapomocą powyższego wzoru, podajemy na wykresach.

Rys. 1 wskazuje, że wytrzymałość na rozerwanie (R) i granica sprężystości (E) wzrastają prawie proporcjonalnie do stopnia zgniotu (Z), podczas gdy krzywa wydłużenia (A) zmienia swój kierunek w pobliżu 30% zgniotu.



Rys. 1. Wytrzymałość na rozerwanie R , granica sprężystości E , wydłużenie przy rozerwaniu $A\%$ w zależności od stopnia zgniotu Z mosiądzu na łuski, według Grarda.



Rys. 2. Wpływ temperatury wyżarzania t na wytrzymałość na rozerwanie R , granicę sprężystości E i wydłużenie przy rozerwaniu $A\%$, dla mosiądzów o różnym stopniu zgniotu Z według Grarda.

Wpływ temperatury wyżarzania na własności mechaniczne zgniecionego mosiądzu podaje rys. 2.

Jak widać, mosiądze zdają się ulegać działaniu wyżarzania dopiero powyżej 200°, a pomiędzy 250 a 350° wykazują szybką zmianę własności, która ma miejsce w tem niższej temperaturze im dalej posuniętym był zgniot.

Wpływ zgniotu nie zanika jednak całkowicie w tych warunkach, przeciwnie daje się on odczuwać jeszcze aż do około 800°. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się sfera spadku wytrzymałości.

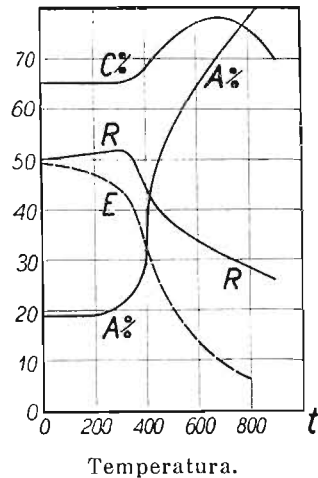
Czas trwania wyżarzania przy 300° musi, dla osiągnięcia stanu trwałego, wynosić 20 minut, podczas gdy wyżarzanie przy 400° lub w wyższej temperaturze może trwać o połowę krócej.

Grard przyjmuje, że „temperatury wyżarzania, dające mosiądzwowi do łusek określone własności, są w przybliżeniu niezależne od stanu początkowego zgniotu” oraz że „wartość tego zgniotu ma minimalny wpływ na czas trwania wyżarzania”.

Bengough i Hudson¹⁾ badają wpływ wyżarzania na własności mechaniczne mosiądzu zgniecionego, zawierającego 30% cynku (rys. 3). Znajdują oni, w przeciwieństwie do poprzednich badaczy, że odpuszczanie do 300° może powiększyć wytrzymałość na rozerwanie R .

Webster²⁾ podaje wytrzymałość na rozerwanie, wydłużenie i przewężenie w zależności od stopnia zgniotu dla trzech gatunków mosiądzu, w tem jeden na łuski. Ellis³⁾ mierzy twardość i parametry wytrzymałościowe mosiądzu o 39% cynku.

Portevin⁴⁾ bada twardość mosiądzów o 10 oraz 33% cynku w zależności od zgniotu, podczas gdy Bassett i Davis⁵⁾ porównują twardość z wielkością ziarn mosiądzu na łuski, wyżarzonego po zgnioście w temperaturze pomiędzy 200 a 850°.



Rys. 3. Wpływ wyżarzania w ciągu 30 minut na wytrzymałość na rozerwanie R , granicę sprężystości E , wydłużenie $A\%$ i przewężenie $C\%$, według Bengougha i Hudsona.

¹⁾ Bengough i Hudson, *J. Inst. Met.*, 4, (1910), str. 92.

²⁾ Webster, *Revue de Métall.*, 10, (1913), str. 106.

³⁾ Ellis, *J. Inst. Met.*, 21, (1919), str. 319.

⁴⁾ Portevin, *Revue de Métall.*, 16, (1919), str. 235.

⁵⁾ Bassett i Davis, *Inst. of Mining. Ing.*, (1919), str. 158; *Revue de Métall.* (Extr.) 17, (1920), str. 224.

Masing¹⁾ bada naprężenia wewnętrzne w zgniecionych mosiądzach i wskazuje obróbkę termiczną, pozwalającą na uniknięcie pęknięć.

Nicolau²⁾ zaleca stosowanie mikroskopowych odcisków twardości (metoda Le Grix) do badania zgniotu i wyżarzania mosiądzów. Eugène³⁾ zastosowuje tę metodę do mosiądzów o 10, 28, 33 i 40% cynku, zgniecionych do 74% i wyżarzonych następnie aż do 600°.

Dawidenkow i Bugakow⁴⁾ badają wpływ zgniotu na twardość i parametry wytrzymałościowe mosiądzu na łuski.

Mimo znacznej liczby prac nad zgniotem mosiądzu, wiadomości nasze o tym przedmiocie nie mogą być uważane za wystarczające. Maximum osiągniętego zgniotu nie przekroczyło 75%, podczas gdy dziedzina wyższych zgniotów wydaje się, pod pewnymi względami, najbardziej interesującą. Nawet w granicach osiągniętych dotąd stopni zgniotu nie mierzono niektórych własności mechanicznych, jak udarność i wydłużenie równomierne.

Uważaliśmy więc za pożyteczne podjąć ponownie ten temat, stosując go do mosiądzów przemysłowych o 33 i 40% cynku.

Przygotowanie próbek. Użyto mosiądz przemysłowy odlany z metali elektrolitycznych i praktycznie wolny od zanieczyszczeń. Materiał ten dostarczono nam w postaci prętów o przekroju zbliżonym do 250 mm² i o zgniocie około 20%.

Przez stopniowe walcowanie i przeciąganie wykonano próbki o przekroju prostokątnym 8 × 10 mm do pomiarów udarności oraz drut o średnicy 5 mm do prób rozerwania i twardości.

Rozpoczynano przez sprowadzenie pręta do obliczonego naprzedz przekroju, od którego można było następnie osiągnąć żądany zgniot. Przekrój ten uzyskiwano przez stopniowe walcowanie i przeciąganie. Po każdym około 25%-ch zgniotu wstępnego następowało wyżarcie, a wreszcie, po uzyskaniu obliczonego naprzedz przekroju, ostatecznie wyżarcie w ciągu 2 godzin przy 550° w piecu elektrycznym.

Badzo słaby zgniot, poniżej 10%, osiągnano przez rozciąganie, co według Guilleta⁵⁾ daje ten sam wynik jak przeciąganie. Na

¹⁾ Masing, Zs. f. Metallk., 16, (1924), str. 257 i 301.

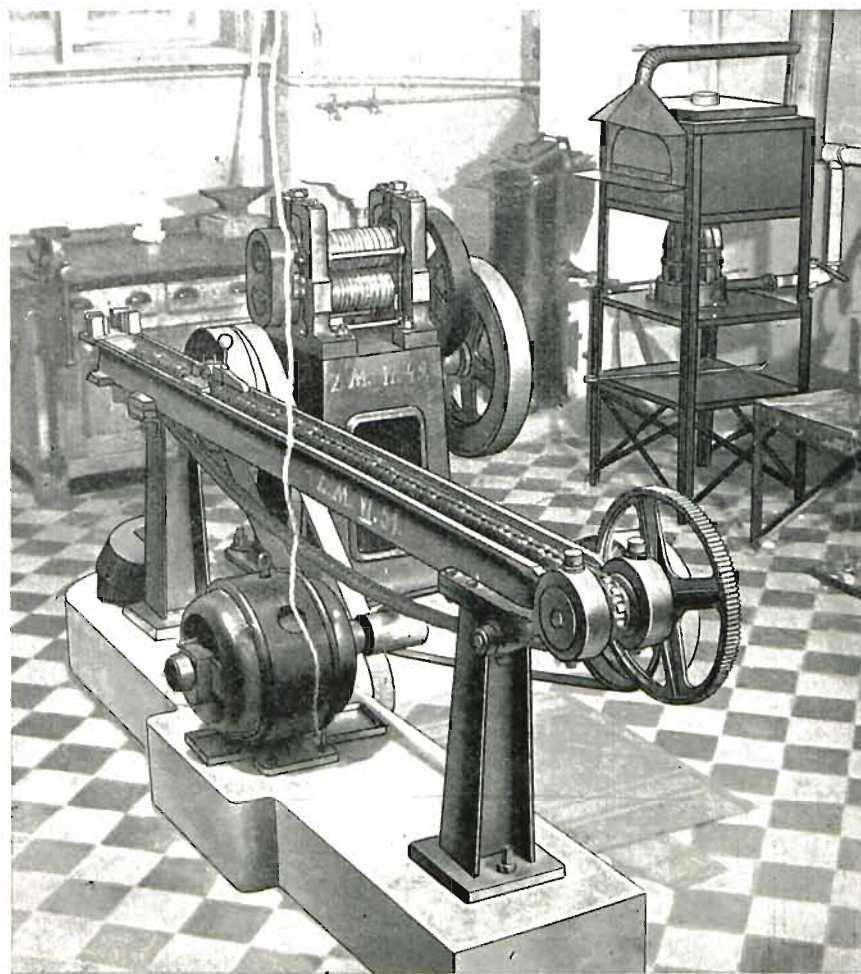
²⁾ Nicolau, Revue de Métall. 25, (1928), str. 155.

³⁾ Eugène, Revue de Métall. 25, (1928), str. 65; 26, (1929), str. 29.

⁴⁾ Dawidenkow i Bugakow, J. Inst. Met. (Abstr.), 47, (1932), str. 201.

⁵⁾ L. Guillet, Revue de Métall., 20, (1923), str. 65.

rys. 4 wskazane jest urządzenie, które służyło nam do wykonywania próbek.



Rys. 4. Urządzenie do przygotowania próbek. Od lewej ku prawej: maszyna do przeciągania, maszyna do walcowania i piec do wyżarzania.

Pomiary. Próbki poddano pomiarom wytrzymałości na zerwanie, zapomocą maszyny Amslera na 10 ton, twardości, zapomocą odcisków mikroskopowych i udarności, zapomocą taranu Charpy'ego systemu Amslera.

Zastosowano te same metody pomiarów, które zostały opisane w poprzednich publikacjach Zakładu Metalurgicznego P. W. ¹⁾.

Określono w ten sposób następujące parametry:

R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 .

E — granica sprężystości mierzona na wykresie wytrzymałościowym, a więc przyjęta jako równa granica proporcjonalności.

A — wydłużenie całkowite przy rozerwaniu w $\%$ na próbce międzynarodowej, której długość pomiarowa jest równa 10 średnicom.

a — wydłużenie równomierne w $\%$, określone przez pomiar zmniejszenia średnicy próbki po rozerwaniu, mierzonej na krańcach długości pomiarowej.

b — wydłużenie przewężeniowe w $\%$, obliczone ze wzoru $b = A - a$.

φ — przewężenie w $\%$.

H — twardość Brinella przez odcisk kulki 1 mm pod ciężarem 12 kg.

U — udarność w kg/cm^2 na próbce niemieckiej (8×10 mm przekroju z karbem o kącie 45° i 3 mm głębokości), która dla mosiądzów daje największe gwarancje złamania ²⁾.

Wartości podane w tablicach są cyframi średnimi z conajmniej 2 pomiarów.

Wpływ zgniotu. Wpływ zgniotu na własności mechaniczne mosiądzów o 33% cynku wskazany jest w tablicy I i na rys. 5 i 6.

Na wykresach 5 i 6 występują wyraźnie te same trzy fazy zgniotu, które stwierdzono u żelaza ³⁾. Pierwsza z nich wyróżnia się zwłaszcza spadkiem wydłużenia równomiernego a , jak również udarności U , i rozciąga się aż do około 30% zgniotu. Ostatnia, odznaczająca się zwłaszcza spadkiem przewężenia i silniejszym wzrostem wytrzymałości na rozerwanie R oraz twardości H , rozpoczyna się w pobliżu 70% zgniotu.

Poza obrębem pierwszej fazy wydłużenie przy rozerwaniu odbywa się jedynie kosztem przewężenia, co objawia się na krzywej A wyraźnym załamaniem. Daje się ono zaobserwować we

¹⁾ Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej, tom II, (1930) i III, (1933).

²⁾ Broniewski i Wesołowski, Zależność mechanicznych własności mosiądzów od temperatury.

³⁾ Broniewski i Król, Prace Zakładu Metalurgicznego P. W. T. III, (1933), str. 27. C. R. 193, (1931), str. 38.

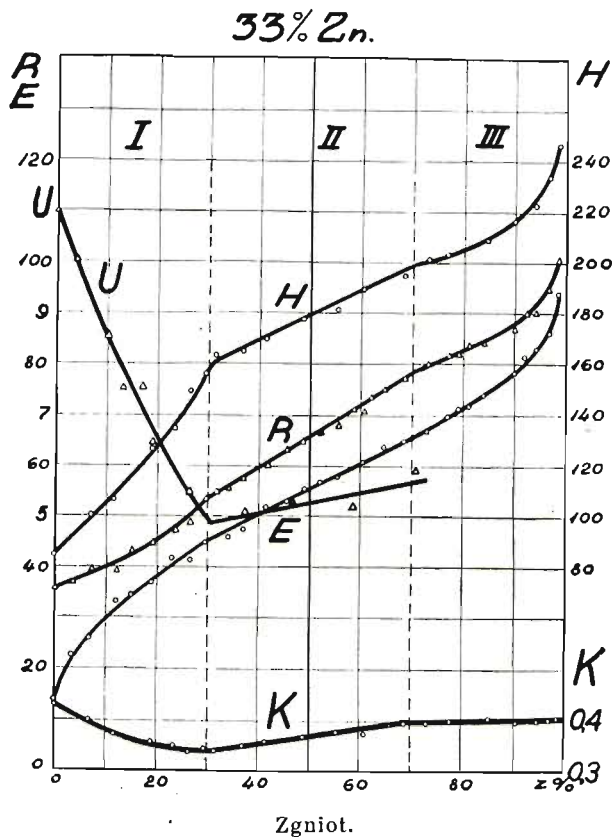
TABLICA I.

Własności mechaniczne mosiądzu zgniecionego o 33% cynku. Z — zgniot, R — wytrzymałość na rozzerwanie, E — granica sprężystości, A_{max} i A_{min} — wydłużenie całkowite maximum i minimum, a — wydłużenie równomierne, b — wydłużenie przewężeniowe, φ_{max} i φ_{min} — przewężenie maximum i minimum, H — twardość Brinella, U — udarność, współczynnik $k = R/H$.

Z %	R kg/mm ²	E kg/mm ²	A_{max} %	A_{min} %	a %	b %	φ_{max} %	φ_{min} %	H kg/mm ²	U kg/mm ²	$\frac{R}{H}$ k
0	36,3	14,2	51,0	—	43,0	8,0	80,0	—	85	11,06	0,428
3,5	37,5	23,2	45,5	—	35,0	10,5	79,0	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,10	—
7,0	40,2	25,8	39,0	—	29,0	10,0	—	72,5	101	—	0,398
8,1	40,2	—	—	—	30,6	—	77,5	—	—	—	—
10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,45	—
12,0	39,5	33,0	33,5	—	24,0	9,5	—	67,5	107	—	0,369
13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,45	—
15,0	43,9	35,0	—	—	—	—	75,5	—	—	—	—
17,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,50	—
17,6	42,5	—	24,5	—	16,8	7,7	73,0	—	—	—	—
19,0	45,0	37,0	—	—	—	—	74,1	—	127	—	0,354
23,5	47,3	42,0	14,5	—	7,0	7,5	57,1	57,1	135	—	0,351
26,5	49,7	41,5	13,5	—	4,0	9,5	72,1	—	148	5,40	0,336
29,5	54,1	45,0	8,3	—	0,2	8,1	71,0	—	158	—	0,396
31,5	55,3	45,0	8,0	—	0,3	7,7	71,0	53,3	164	—	0,337
34,0	55,8	46,3	8,2	—	—	—	71,0	—	—	4,65	—
37,0	57,5	48,0	8,0	—	—	—	65,6	—	165	5,10	0,348
41,4	60,6	51,4	6,7	—	—	—	67,0	51,0	170	—	0,356
45,2	63,9	53,0	7,2	—	—	—	70,6	—	—	5,25	—
48,7	65,6	53,4	6,4	—	—	—	—	60,0	178	5,20	0,368
52,2	67,4	56,7	7,0	—	—	—	68,9	—	—	—	—
55,2	68,4	58,0	5,0	4,8	—	—	—	49,5	181	—	0,378
58,3	72,0	61,0	7,3	—	—	—	67,4	—	—	5,25	—
60,6	71,0	—	—	5,0	—	—	64,2	—	189	—	0,376
61,8	74,0	—	—	—	—	—	65,0	—	—	—	—
64,3	75,3	63,5	—	5,0	—	—	—	48,7	—	—	—
68,4	77,5	65,0	7,3	—	—	—	64,2	—	195	—	0,396
70,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,80	—
72,8	80,2	67,0	—	4,5	—	—	—	37,2	202	—	0,397
77,3	82,0	70,0	5,0	—	—	—	59,5	—	204	—	0,402
78,9	81,8	71,0	—	3,0	—	—	46,0	29,5	—	—	—
81,0	84,0	—	4,8	4,3	—	—	—	33,0	—	—	—
84,0	84,6	—	—	—	—	—	—	20,5	—	—	—
84,7	85,6	74,2	5,0	—	—	—	—	20,5	210	—	0,408
86,0	—	—	—	3,7	—	—	—	25,0	—	—	—
89,6	85,6	—	—	2,7	—	—	—	11,6	—	—	—
90,0	87,7	78,4	3,0	—	—	—	48,4	32,0	218	—	0,403
92,3	90,5	81,5	—	2,1	—	—	—	10,5	—	—	—
94,0	90,0	83,0	—	—	—	—	40,5	18,0	223	—	0,403
96,7	95,0	86,0	3,5	—	—	—	30,0	—	235	—	0,405
98,3	101,0	93,7	2,2	—	—	—	20,0	—	247	—	0,410

wszystkich badaniach nad zgniotem, przyczyna jego jednak nie była dotąd wskazana.

Koniec pierwszej fazy zgniotu jest również zaznaczony zagięciami na krzywych kilku innych parametrów (H , R , E i φ) i mini-



Rys. 5. Wpływ zgniotu Z na wytrzymałość na rozerwanie R , granicę sprężystości E , twardość H , udarność U i współczynnik $k = \frac{R}{H}$ dla mosiądzu o 33% cynku.

num współczynnika $k = \frac{R}{H}$ tak, że stop o tym zgnioście posiada największą twardość w stosunku do wytrzymałości na rozerwanie.

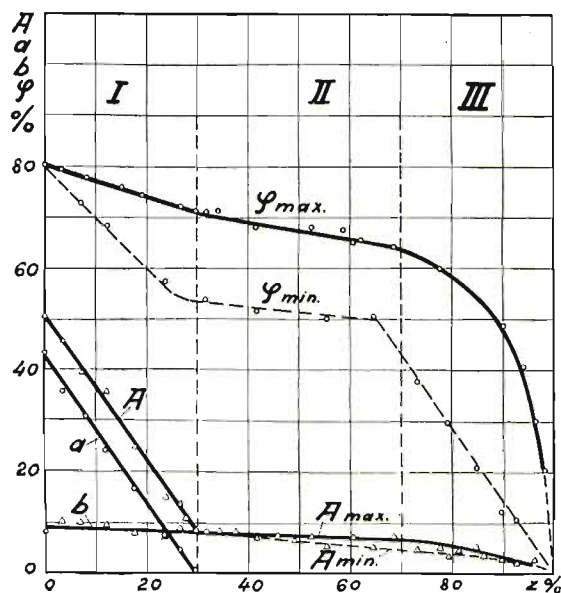
Koniec pierwszej fazy zgniotu może być dokładnie obliczony ze wzoru podanego przez Krupkowskiego¹⁾:

¹⁾ Krupkowski, Prace Zakładu Metalurgicznego P. W. T. II, (1930), str. 27, wzór 37.

$$Z = 100 \frac{a}{a + 100} = 100 \frac{43}{43 + 100} = 30\%$$

Mniej wyraźnie zaznaczony jest koniec drugiej fazy zgniotu. Na spadek przewężenia, który jest najważniejszym jej wskaźnikiem, wpływa w silnym stopniu sposób zerwania się próbki. Zerwanie

33% Zn.



Zgniot.

Rys. 6. Wpływ zgniotu Z na przewężenie φ , wydłużenie całkowite A , wydłużenie równomierne a i wydłużenie przewężeniowe b mosiądzu o 33% cynku.

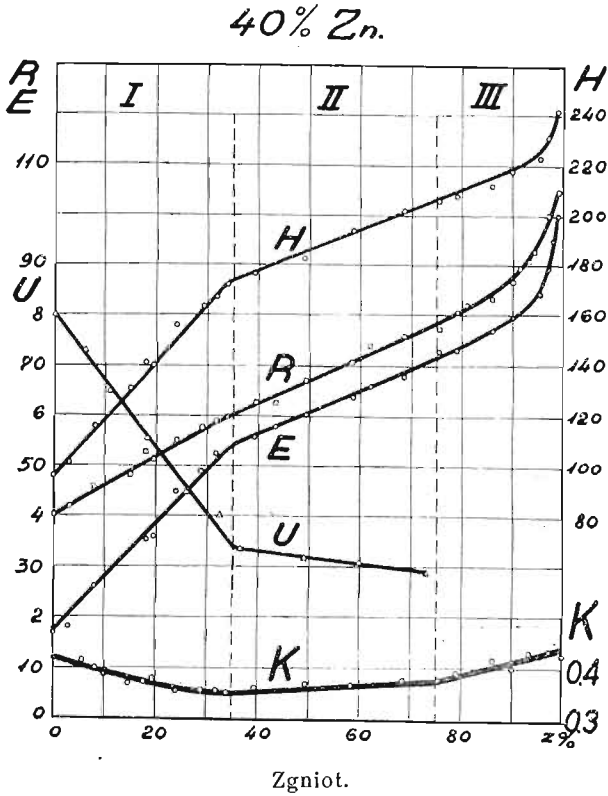
odbywa się albo z wytworzeniem normalnego przewężenia stożkowego, albo też następuje przez pęknięcie pod kątem, jak to już dla stali zauważył Leblond¹⁾.

W związku z tem przewężenie przyjmuje albo wartości maksymalne przy zerwaniu stożkowem ($\varphi_{max.}$) albo wartości minimalne przy zerwaniu pod kątem ($\varphi_{min.}$). Najczęściej spotyka się pośrednie zerwania, które rozpoczynają się przewężeniem stożkowem, a kończą przez pęknięcie pod kątem. Zerwania takie dają też wyniki pośrednie pomiędzy maksymalnymi a minimalnymi wartościami.

¹⁾ Leblond, Revue de Métall. 20, (1923), str. 250.

Sposób pęknięcia wpływa również nieco na wydłużenie (A max. i A min.), natomiast dla innych parametrów rozerwania wpływ ten nie daje się prawie odczuwać.

Liczby dotyczące zgniotu mosiądzów o 40% cynku są podane w tablicy II i na wykresach rys. 7 i 8.

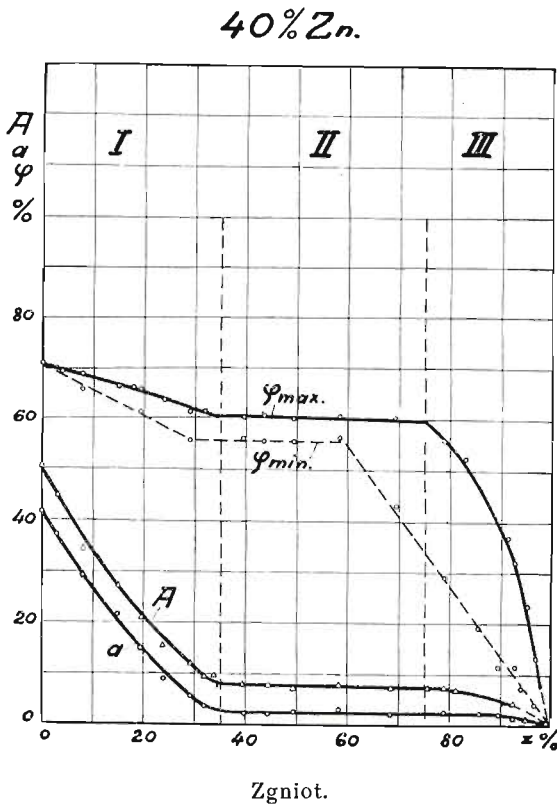


Rys. 7. Wpływ zgniotu Z mosiądzu o 40% cynku na wytrzymałość na rozerwanie R , granicę sprężystości E , twardość H , udarność U i współczynnik $K = \frac{R}{H}$.

Dla mosiądzów o tym składzie, podobnie jak dla mosiądzów na łuski, uwidaczniają się 3 fazy zgniotu.

Koniec pierwszej fazy, który występuje w pobliżu 35% zgniotu, zaznacza się głównie załamaniem krzywej udarności U , podczas gdy wydłużenie równomierne a dla mosiądzu o 40% cynku całkowicie nie zanika. Powodem tego jest zapewne niedosć jednorodny zgniot i zachowanie się przez to pewnej części metalu o stopniu zgniotu nieprzekraczającym granicy pierwszej fazy.

Obliczenie tej granicy według wzoru Krupkowskiego daje w wypadku mosiądzu o 40% cynku liczbę nieco za małą, prawdopodobnie wskutek stosowania zbyt niskiej temperatury wyżarzania wstępnego (550°), nie wystarczającej dla całkowitego usunięcia skutków zgniotu.



Rys. 8. Wpływ zgniotu Z mosiądzu o 40% cynku na przewężenie φ , wydłużenie całkowite A, wydłużenie równomierne a.

Początek trzeciej fazy (w pobliżu 75%) zaznacza się szczególnie spadkiem przewężenia φ , które, jak dla mosiądźców na łuski, przybiera wartości maximalne i minimalne, zależnie od tego czy zerwanie odbyło się z wytworzeniem stożka, czy też pęknięcia pod kątem.

Ogólnie można zauważyć, że zgniot metali wpływa zwłaszcza na wydłużenie równomierne i na przewężenie. W mosiądźcach na

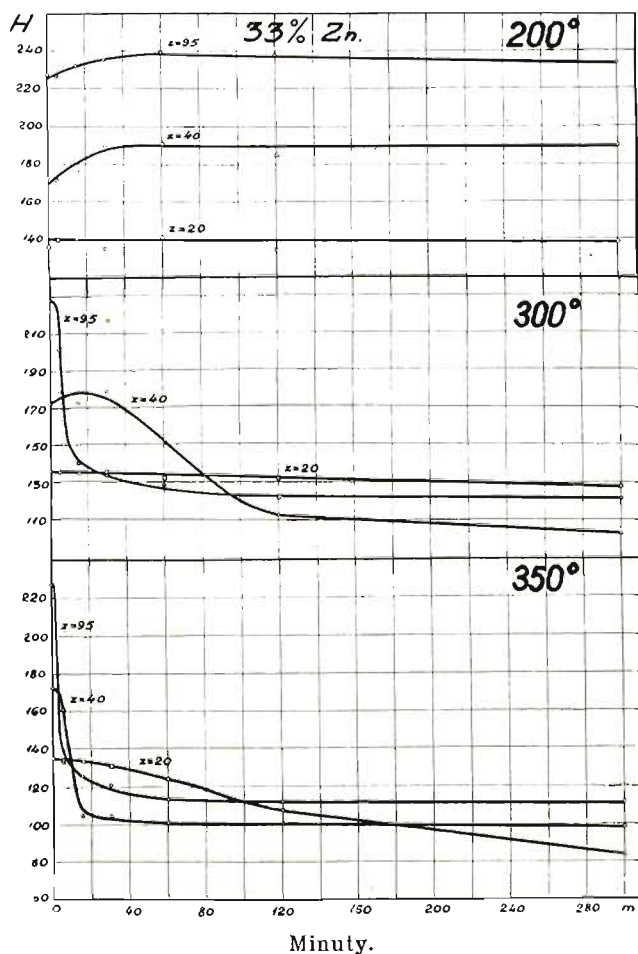
TABLICA II.

Własności mechaniczne mosiądzu zgniecionego o 40% cynku. Z -- zgniot, R -- wytrzymałość na rozzerwanie, E -- granica sprężystości, A_{max} i A_{min} -- wydłużenie całkowite maximum i minimum, a -- wydłużenie równomierne, b -- wydłużenie przewężeniowe, φ_{max} i φ_{min} -- przewężenie maximum i minimum, H -- twardość Brinella, U -- Udarność, współczynnik $k = R/H$.

Z %	R kg/mm ²	E kg/mm ²	A_{max} %	A_{min} %	a %	b %	φ_{max} %	φ_{min} %	H kg/mm ²	U kg/mm ²	$\frac{R}{H}$ k
0	40,2	17,0	51,5	—	42,0	9,5	71,0	—	96	8,00	0,419
3,0	41,5	18,0	45,0	—	37,2	7,8	69,0	—	101	—	0,412
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,35	—
8,0	46,3	26,0	34,2	—	29,0	5,2	68,9	65,5	116	—	0,399
10,0	45,0	—	—	—	—	—	—	—	118	—	0,382
11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,50	—
15,0	48,0	—	27,2	—	21,5	6,0	66,0	—	131	—	0,366
18,0	53,0	35,4	—	—	—	—	65,8	—	141	5,60	0,376
19,3	51,6	36,0	20,3	—	14,2	6,1	65,7	61,0	140	—	0,368
24,2	55,0	45,0	16,0	—	8,0	8,0	63,5	—	156	—	0,352
26,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,48	—
29,3	58,0	49,0	11,5	—	5,3	6,2	61,4	55,5	163	—	0,356
32,0	59,3	52,5	9,8	—	3,5	6,5	61,5	—	167	4,00	0,355
34,0	60,0	—	7,7	—	—	—	—	57,0	172	—	0,349
36,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,30	—
39,5	63,0	56,0	8,7	—	2,3	6,4	60,0	56,0	176	—	0,360
43,5	62,6	58,0	5,7	—	1,5	4,2	40,4	55,0	—	—	—
49,4	67,0	60,5	7,5	—	2,7	4,8	60,0	55,0	182	3,20	0,368
58,4	71,0	64,0	8,4	—	3,5	4,9	60,5	56,5	194	—	0,365
60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,10	—
62,0	74,5	66,0	—	6,6	1,7	4,9	—	—	—	—	—
68,4	76,0	68,0	7,2	—	2,3	4,9	60,4	43,5	202	—	0,375
73,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,90	—
75,6	77,0	73,0	7,7	—	2,7	5,0	—	—	205	—	0,375
79,0	80,6	73,0	7,7	—	2,5	3,7	56,0	29,0	208	—	0,388
81,0	82,0	—	6,8	—	2,0	4,8	—	—	—	—	—
86,0	88,0	77,0	6,5	—	2,2	4,3	25,3	—	212	—	0,415
90,0	86,5	79,5	—	1,3	—	1,3	—	11,2	218	—	—
91,5	89,5	—	2,5	—	—	—	37,0	16,0	—	—	—
93,0	91,0	82,1	3,2	—	—	—	32,0	11,4	212	—	0,429
93,5	91,0	—	—	—	0,8	4,2	32,8	7,2	—	—	—
94,2	92,7	—	—	—	—	—	—	7,2	—	—	—
95,5	—	84,0	—	—	—	—	23,6	—	223	—	—
97,0	101,0	89,5	2,0	—	—	—	13,0	4,3	232	—	0,434
98,0	100,5	95,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99,0	105,0	100,0	—	—	—	—	—	—	242	—	0,425

parametry te wpływa silnie stopień czystości materiału, a zwłaszcza stopień utlenienia w czasie topienia¹⁾.

Mosiądze otrzymane w laboratorium przez stopienie w piecu elektrycznym wysokiej częstotliwości, w tyglu z czystego grafitu



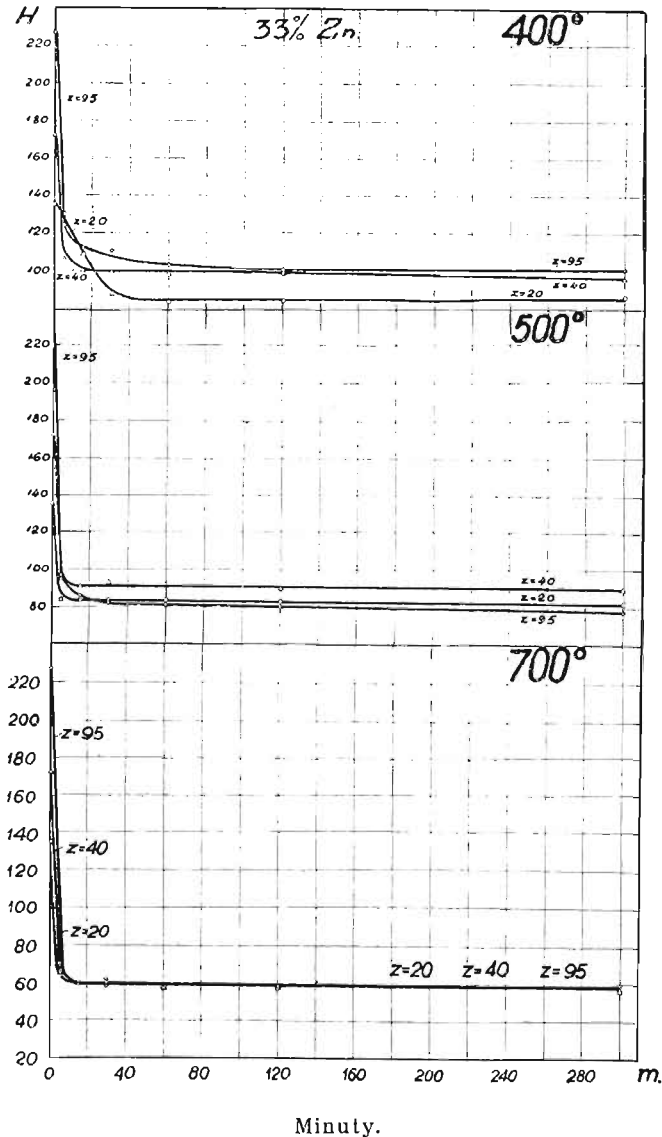
Rys. 9. Twardość H mosiądzu o 33% cynku zgniecionego w stopniu $Z\%$ i odpuszczonego przy 200, 300 i 350° w ciągu czasu m minut.

i wolne w ten sposób od tlenków, wykazują wydłużenie i przewężenie wyższe niż stopy techniczne, zatem badanie ich własności w zależności od stopnia zgniotu, dałoby wyniki nieco odmienne.

¹⁾ Broniewski i Lewandowski, Odtlenianie mosiądzów.

Wpływ czasu wyżarzania. Próbki zgniecionego mosiądzu o 5 mm średnicy i o długości 10 mm umieszczano w piecu elektrycznym oporowym, wyregulowanym na daną temperaturę.

Po upływie różnych odstępów czasu, od 5—300 minut, próbki



Rys. 10. Twardość H mosiądzu o 33% cynku zgniecionego w stopniu $Z\%$, i wyżarzonego przy 400, 500 i 700° w ciągu m minut.

TABLICA III.

Twardość H mosiądzu o 33% cynku zgniecionego do $Z\%$ i wyżarzonego podczas t minut w temperaturze t .

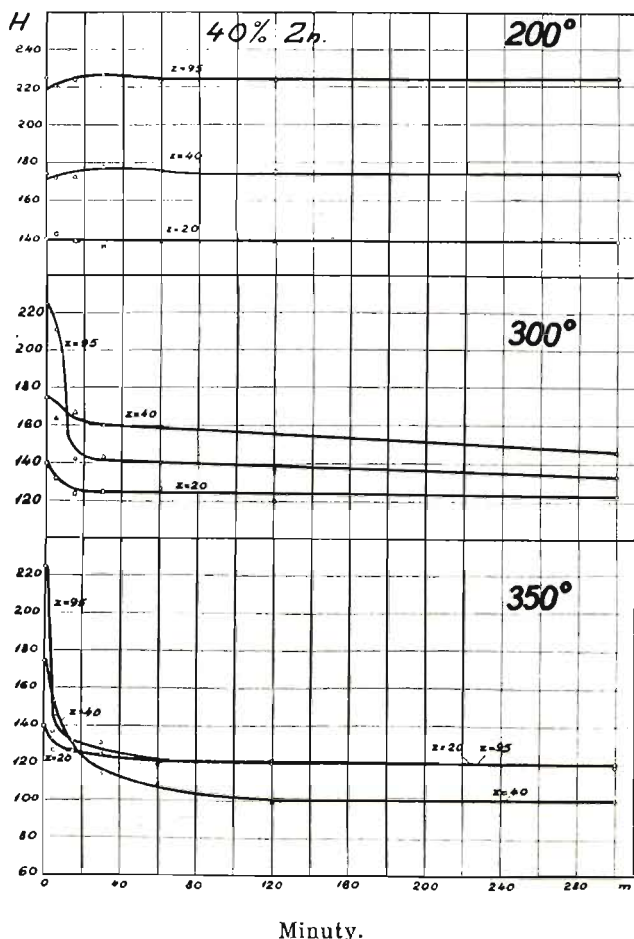
t°	$Z\%$	t min.					
		5	15	30	60	120	300
200	20	140	140	135	141	134	139
	40	171	177	190	191	185	190
	95	226	232	235	239	238	234
300	20	135	135	136	132	132	128
	40	179	173	179	153	113	103
	95	201	140	133	128	122	121
350	20	133	134	131	124	103	84
	40	161	105	105	100	100	99
	95	133	126	121	113	112	111
400	20	130	109	88	83	84	86
	40	107	101	100	99	99	96
	95	124	111	111	103	101	101
500	20	84	83	84	84	82	82
	40	94	91	93	93	90	90
	95	97	86	82	82	80	78
700	20	66	61	59	57	57	56
	40	65	59	63	57	57	57
	95	64	61	60	57	58	59
		H twardość					

wyjmowano kolejno z pieca i szybko oziębiano, poczem inkludowano w szellak, polerowano i badano twardość, wykonywując trzy odciski mikroskopowe na każdej próbce.

Wyniki otrzymane dla mosiądzów o 33% cynku są podane w tablicy III i na rys. 9 i 10.

Widzimy na wykresach (rys. 9 i 10), że odpuszczanie przy 200° powoduje po godzinie przejście twardości mosiądzów zgniecionych do drugiej i trzeciej fazy ($Z = 40$ i 95%) przez płaskie maximum.

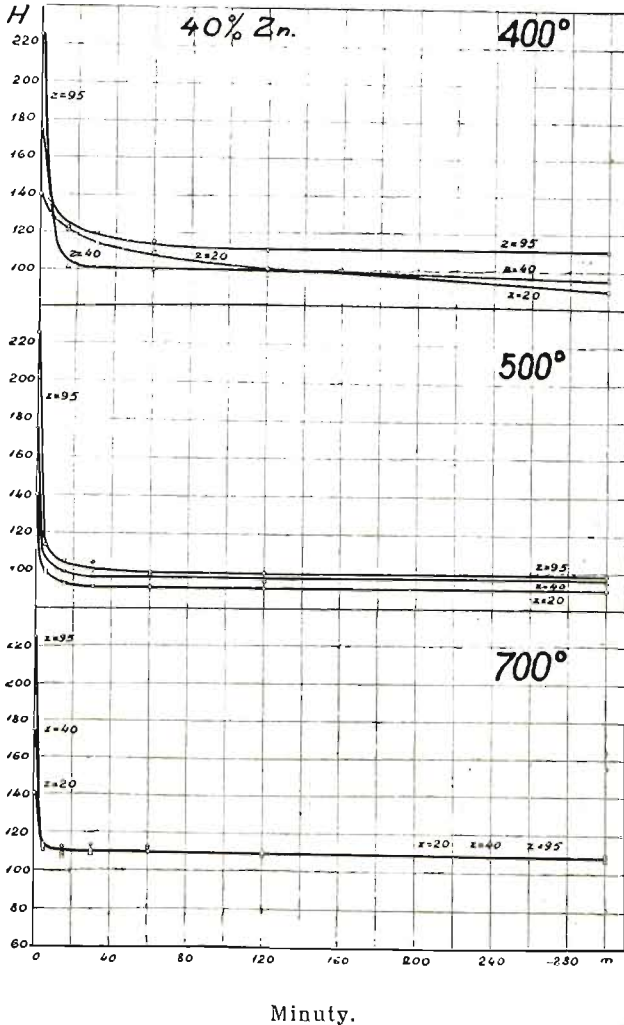
Dla odpuszczania w 300 i 350° maximum twardości tych



Rys. 11. Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do $Z\%$ i odpuszczonego przy 200, 300 i 350° w ciągu m minut.

mosiądzów zostaje osiągnięte w ciągu tem krótszego czasu im dalej posuniętym był zgniot. Po tem maximum następuje spadek twardości. Natomiast, mosiądz, który doznał tylko pierwszej fazy zgniotu ($Z = 20\%$) przy odpuszczaniu nie przechodzi przez maximum twardości.

Odpuszczanie do 400° , 500° i 700° nie uwidacznia już maximum twardości, które w tym wypadku zlewa się z osią rzędnych.



Rys. 12. Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do $Z\%$ i wyżarzono-
nego przy 400° , 500° i 700° w ciągu m minut.

TABLICA IV.

Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do $Z\%$ i wyżarzzonego podczas θ minut w temperaturze t .

t°	$Z\%$	θ min.					
		5	15	30	60	120	300
200	20	142	138	135	138	137	138
	40	172	173	177	176	175	174
	95	221	224	227	223	223	224
300	20	132	124	125	128	120	123
	40	164	167	160	159	156	146
	95	211	142	143	140	137	133
350	20	137	126	125	119	122	120
	40	153	129	114	110	100	101
	95	136	132	131	122	120	118
400	20	129	122	114	109	100	90
	40	136	102	102	100	97	97
	95	136	122	120	115	110	111
500	20	99	92	91	91	91	91
	40	100	99	98	99	95	95
	95	113	105	104	99	99	99
700	20	112	105	109	110	109	109
	40	115	107	110	113	111	108
	95	110	112	114	111	108	110
		H twardość					

Po gwałtownym spadku twardości następuje asymptotyczny bieg krzywych.

Można zauważyć ponadto, że krzywe nie nakładają się na siebie w określonym porządku. I tak przez wyżarzanie w ciągu 300 minut, mosiądz zgnieciony do 20% wydaje się najmniejszym z trzech próbek przy 200°, a najtwardszym przy 300°, gdyż w tej temperaturze nie podległ jeszcze odpuszczeniu. Staje się znów najmniejszym przy 350 i 400°, aby przyjąć średnią wartość przy 500°. Przy 700° wszystkie krzywe wyżarzania zlewają się ze sobą po upływie 15 minut, tak że wyżarzanie jest wówczas całkowite.

Przedmiot z mosiądzu na łuski, wytłoczony na zimno w taki sposób, że zgniot nie jest jednorodny, może więc przez stosowne ogrzewanie przybrać największą twardość w miejscach najsłabiej zgniecionych.

Wpływ odpuszczania i wyżarzania mosiądzu o 40% cynku jest wskazany w tablicy IV i na rys. 11 i 12.

Krzywe ogrzewania mosiądzu o 40% cynku (rys. 11) wykazują maxima twardości przy zgniocie 2-ej i 3-ej fazy, mniej jednak wyraźnie niż dla mosiądzu na łuski (rys. 9); podobnie jak tamte zdają się nie okazywać wzrostu twardości z temperaturą przy zgniocie pierwszej fazy. Także wpływ ogrzewania jest u tych mosiądzów nieco słabszy, tak, że ich odpuszczenie jest np. zaledwie dostrzegalne przy ogrzewaniu do 300° po zgniocie 40%-owym i przy ogrzewaniu do 350° po zgniocie 20%, podczas gdy mosiądz 33%-owy w tych warunkach podlegał już znacznemu wpływowi odpuszczania.

Krzywe wyżarzania mosiądzów o 40% cynku (rys. 12) mają powyżej 400° przebieg bardziej powolny, lecz dość podobny do przebiegu krzywych dla mosiądzu na łuski, a w 700° zlewają się ze sobą.

Wpływ temperatury wyżarzania. Podobnie jak przy badaniu wpływu czasu odpuszczania, próbki wkładano do pieca elektrycznego nagrzanego do danej temperatury, utrzymywano w ciągu 30 minut, a więc przez czas, jaki dla mosiądzów stosuje się często w przemyśle, poczem raptownie oziębiano.

Niektóre z tych pomiarów, jako schodzące się z poprzednimi, mogą służyć do ich skontrolowania, inne zaś odnoszą się do odmiennych zgniotów: 10, 30, 60, 70 i 85%.

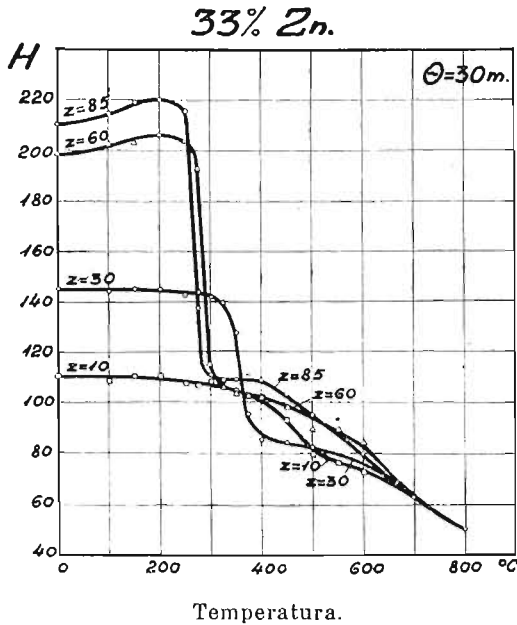
Wyniki uzyskane dla mosiądzu o 33% cynku są przedstawione na tablicy V i rys. 13 i 14.

TABLICA V.

Twardość H mosiądzu o 33% cynku zgniecionego do $Z^{\circ}/_0$ i wyżarzzonego podczas 30 minut w temperaturze t° .

t°	$Z^{\circ}/_0$							
	10	20	30	40	60	70	85	95
0	108	135	145	171	199	205	210	225
100	111	135	144	176	203	210	214	229
150	110	134	145	185	203	215	219	234
200	110	134	146	190	206	218	220	235
250	108	135	143	187	204	217	215	167
275	106	134	144	186	193	176	138	139
300	108	134	142	167	115	111	110	132
325	109	131	140	112	106	107	109	128
350	104	125	127	106	103	106	109	117
375	102	96	95	98	102	102	112	115
400	101	89	85	100	101	102	108	111
450	93	86	84	100	98	101	103	100
500	80	85	82	93	89	95	95	84
550	76	85	90	82	90	91	93	81
600	73	84	79	81	85	84	79	71
700	64	60	60	64	60	60	60	60
800	51	48	48	50	51	51	53	50
	H twardość							

Te wykresy (rys. 13 i 14) potwierdzają zapatrywanie Grarda, że wyżarzenie mosiądzu, objawiające się szybkim spadkiem twardości, zachodzi w tem niższej temperaturze, im silniejszym był zgniot. Pod tym względem mosiądze różnią się zasadniczo od żelaza, dla którego temperatura wyżarzania wzrasta ze stopniem zgniotu¹⁾.



Rys. 13. Twardość H mosiądzu o 33% cynku zgniecionego do 10, 30, 60 i 85% i wyżarzonego w ciągu 30 minut w temperaturze C .

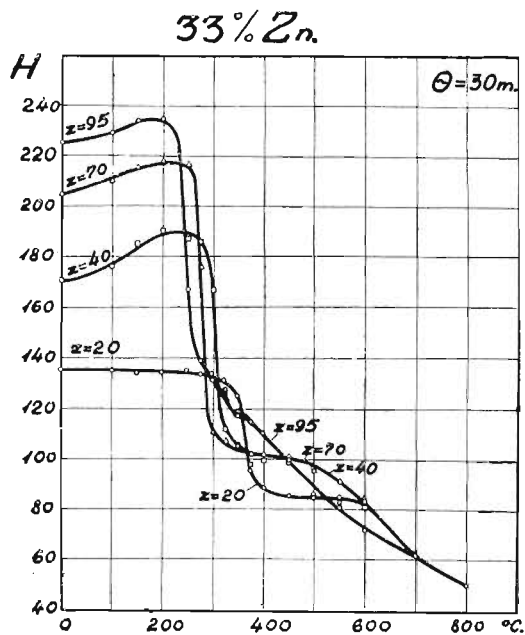
Dla mosiądów, które doznały tylko pierwszej fazy zgniotu (10, 20 i 30%) twardość utrzymuje się na tym samym poziomie lub obniża się tylko lekko przy odpuszczaniu, t. zn. przy ogrzewaniu poniżej od temperatury wyżarzania. Przeciwnie mosiądze zgniecione w wyższym stopniu, wykazują wzrost twardości przy odpuszczaniu.

Po spadku twardości spowodowanym wyżarzeniem następuje, przy wszystkich zgniotach, część pozioma krzywej, poczem dalszy spadek. Można uważać za prawdopodobne, że ta część pozioma odpowiada skupianiu się kryształków ultramikroskopowych, utworzonych w czasie spadku twardości, lecz stających się widocznymi

¹⁾ Broniewski i Król, l. cit.

pod mikroskopem dopiero po ogrzewaniu w temperaturze o jakie 100° wyższej.

Pomiędzy temperaturą początku wyżarzania, objawiającą się spadkiem twardości, i temperaturą całkowitego wyżarzenia, w której schodzą się wszystkie krzywe, własności mosiądzów okazują się



Temperatura.

Rys. 14. Twardość H mosiądzu o 33% cynku, zgniecionego do 20, 40, 70 i 95% i wyżarzonego w ciągu 30 minut w temperaturze C .

zależnymi nie tylko od temperatury wyżarzania, lecz także od stopnia zgniotu początkowego, co sprzeciwia się obecnym poglądom. Jak to już zaznaczyliśmy, wyżarzanie w pewnej temperaturze może uczynić mosiądz lekko zgnieciony twardszym, niż mosiądz silnie zgnieciony.

Jako temperaturę zupełnego wyżarzenia otrzymujemy 700°, t. zn. temperaturę w przybliżeniu o 100° niższą od zazwyczaj przyjętej.

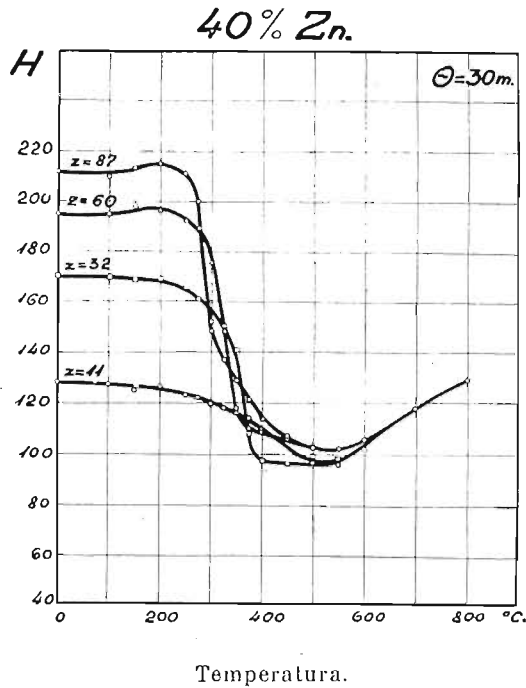
Wyniki otrzymane dla mosiądzu o 40% cynku podane są w tablicy VI i na rys. 15 i 16.

TABLICA VI.

Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do $Z\%$ i wyżarzonego podczas 30 minut w temperaturze t° .

t°	$Z\%$							
	10	20	30	40	60	70	85	95
0	129	140	170	175	195	210	212	227
100	127	138	170	175	195	214	210	232
150	124	135	169	177	199	214	213	232
200	126	134	169	179	196	216	215	227
250	123	133	165	173	192	212	211	210
275	122	132	161	172	190	199	200	181
300	119	128	151	169	176	148	148	143
325	118	126	150	162	149	126	137	135
350	118	124	141	130	117	118	129	134
375	114	124	109	118	110	113	122	129
400	109	113	98	107	108	108	114	122
450	106	92	96	103	105	104	107	109
500	97	93	100	102	104	105	103	106
550	96	93	98	98	100	97	102	101
600	102	100	106	105	105	104	106	106
700	116	115	118	116	118	118	117	117
800	129	127	127	128	126	128	126	128
	H twardość							

Poniższe wykresy (rys. 15 i 16) wykazują te same cechy charakterystyczne co wykresy dla mosiądzu na łuski.



Rys. 15. Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do 10, 32, 60 i 87% i wyżarzzonego w ciągu 30 minut w temperaturze C.

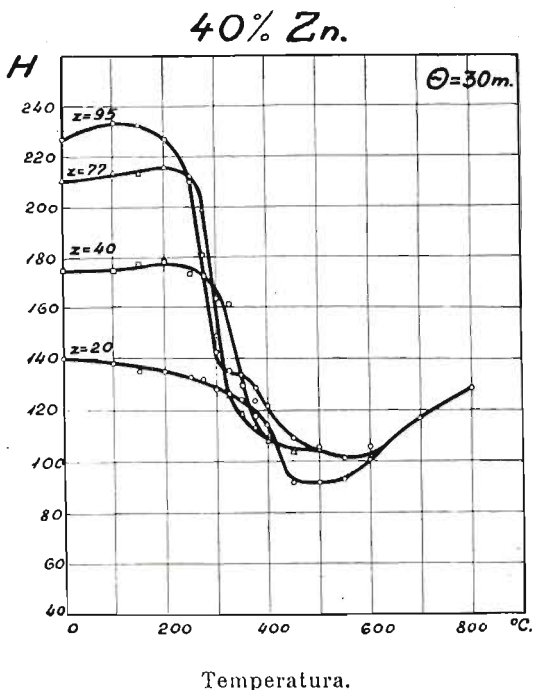
A więc temperatura wyżarzania okazuje się tem niższą, im wyższym był zgniot. Zgniot w drugiej i trzeciej fazie, w przeciwieństwie do zgniotu w 1 fazie, powoduje wzrost twardości przy odpuszczaniu. Wreszcie, po spadku twardości przy wyżarzaniu następuje poziomy bieg krzywej.

Natomiast, po tej części poziomej następuje dla mosiądzu o 40% cynku wzrost twardości, podczas gdy mosiądz 33%-wy wykazywał dalszy spadek. Fakt ten jest spowodowany wzrastającą rozpuszczalnością składnika α w składniku β powyżej 500°, zaś utworzony roztwór zachowuje się w próbkach wskutek szybkiego oziębiania po wyżarzaniu.

Całkowite wyżarzanie osiąga się dla mosiądzu o 40% cynku przy około 600°.

Twardość rzeczywista. Pomiar twardości obciążony jest błędem powodowanym przez to, że kulka, którą wywieramy nacisk na próbkę, wywołuje miejscowy zgniot metalu.

W celu określenia rzeczywistej twardości zastosowaliśmy znaną metodę kolejnych odcisków, wskazaną przez Hanriota. Na próbkę mosiądzu wyżarzzonego przy 550° wywierano nacisk kulką o 10 mm średnicy pod ciśnieniem 500 kg, następnie wyżarzano próbkę i ponawiano odcisk w tym samym miejscu co poprzednio,



Rys. 16. Twardość H mosiądzu o 40% cynku zgniecionego do 20, 40, 77 i 95% i wyżarzzonego w ciągu 30 minut w temperaturze C.

powtarzając kolejno te czynności aż do ustalenia się cyfry twardości. Osiągnano w ten sposób liczbę odnoszącą się do stanu równowagi pomiędzy naciskiem kulki a reakcją sprężystą metalu wyżarzzonego.

Otrzymane w ten sposób wyniki podaje tablica VII i rys. 17.

Ilość kolejnych odcisków i wyżarzeń posunięto aż do 50, lecz już 45-y odcisk może być uważany za odnoszący się do stanu równowagi dla obu mosiądzów.

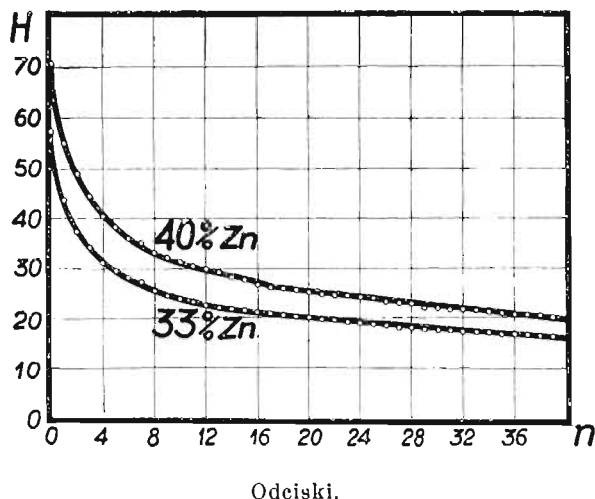
TABLICA VII.

Rzeczywista twardość mosiądzu o 33 i 40% cynku. n —ilość kolejnych wyżarów po odcisku twardości, H — twardość zmierzona.

n	twardość		n	twardość		n	twardość	
	33% Zn	40% Zn		33% Zn	40% Zn		33% Zn	40% Zn
0	57,4	71,0	17	20,8	26,1	34	16,8	20,5
1	43,8	55,0	18	20,5	25,9	35	16,6	20,4
2	37,5	49,0	19	20,3	25,3	36	16,5	20,3
3	34,4	44,5	20	20,0	24,9	37	16,4	20,1
4	31,2	40,5	21	19,8	24,5	38	16,3	19,9
5	29,7	38,5	22	19,5	24,3	39	16,1	19,7
6	28,4	36,2	23	19,1	24,0	40	16,0	19,6
7	27,3	35,2	24	18,9	23,8	41	16,0	19,5
8	25,5	33,3	25	18,6	23,0	42	15,9	19,4
9	24,4	32,1	26	18,4	22,0	43	15,7	19,3
10	23,8	31,2	27	18,2	21,8	44	15,6	19,3
11	23,3	30,4	28	17,9	21,6	45	15,5	19,2
12	22,5	29,4	29	17,6	21,6	46	15,5	19,2
13	22,0	29,1	30	17,4	21,5	47	15,4	19,2
14	21,7	28,1	31	17,3	21,3	48	15,5	19,1
15	21,5	27,7	32	17,1	21,0	49	15,5	19,2
16	21,2	26,5	33	17,0	20,7	50	15,5	19,2

Twardość mosiądzu na łuski, która wynosiła początkowo 57,4, ustala się w ten sposób na 15,5, a dla mosiądzu o 40% cynku spada z 71 na 19,2.

W obu wypadkach spadek twardości jest w przybliżeniu jednaki, bliski 73%. Dla mosiądźców twardość rzeczywista jest więc ściśle proporcjonalna do ich twardości normalnej Brinella, przyczem



Rys. 17. Twardość mosiądźców o 33% i 40% cynku w zależności od ilości n kolejnych odcisków.

stosunek wynosi $k = 3,7$. Spółczynnik ten dla mosiądzu jest wyższy niż dla miedzi¹⁾ ($k = 2,8$) i dla żelaza²⁾ ($k = 2,5$).

Streszczenie. 1. Określono wartości 5 parametrów wytrzymałościowych, twardość oraz udarność mosiądźców o 33 i 40% cynku w zależności od stopnia zgniotu.

2. Stwierdzono w ten sposób istnienie trzech faz zgniotu. Koniec pierwszej fazy wyróżnia się przede wszystkim prawie zupełnym zaniknięciem wydłużenia równomiernego i załamaniem, występującymi na większości wykresów, zwłaszcza na krzywej udarności.

Początek trzeciej fazy zgniotu uwydatnia się przede wszystkim spadkiem przewężenia i załamaniem innych krzywych.

¹⁾ Krupkowski, loco cit. str. 122.

²⁾ Broniewski i Król, loco cit. str. 42.

Granice faz zgniotu są, dla mosiądzu na łuski, 30 i 70%, zaś dla mosiądzu o 40% cynku, 35 i 75%.

3. Odpuszczanie i wyżarzanie mosiądźców, badane jako funkcja czasu, wykazało, że twardość mosiądźców, które doznały drugiej i trzeciej fazy zgniotu przechodzi przez maximum, nie dające się zaobserwować u mosiądźców zgniecionych w obrębie granic pierwszej fazy.

Spadek twardości, spowodowany wyżarzeniem, ma miejsce w tem niższej temperaturze, im wyższym był zgniot.

4. Zapomocą odpuszczania i wyżarzania mosiądźców w ciągu określonego czasu (30 minut) w rozmaitych temperaturach stwierdziliśmy, że po spadku twardości wskutek wyżarzenia następuje dla wszystkich zgniotów pozioma część krzywej, co prawdopodobnie odpowiada aglomeracji kryształów ultramikroskopowych.

Aż do temperatury zupełnego wyżarzenia, czyli 700° dla mosiądzu na łuski i 600° dla mosiądzu o 40% cynku, ich własności mechaniczne okazują się zależnymi nie tylko od temperatury wyżarzania, lecz także od stopnia początkowego zgniotu.

R É S U M É.

*Sur l'écrouissage, le revenu et le recuit des laitons¹⁾
par MM. W. Broniewski et T. Pelczyński.*

1. Pour les laitons à 33 et à 40 p. 100 de zinc les 5 paramètres de la traction, la dureté et la resilience ont été mesurés en fonction de l'écrouissage, poussé jusqu'à 99 p. 100.

2. Trois phases de l'écrouissage ont pu ainsi être établies. La fin de la première est caractérisée surtout par la disparition presque complète de l'allongement proportionnel (fig. 6 et 8) et par des points d'inflexion sur la majeure partie des courbes, en particulier sur celle de la résilience (fig. 5 et 7).

Le commencement de la troisième phase d'écrouissage se fait surtout remarquer par le fléchissement de la striction (fig. 6 et 8) et des points d'inflexion sur les autres courbes.

Les limites des phases d'écrouissage sont pour le laiton à cartouches à 30 et à 70%, pour le laiton à 40% de zinc à 35 et à 75%.

¹⁾ Revue de Metallurgie, 31, (1934), pp. 48 et 90.

3. Le revenu et le recuit des laitons en fonction du temps nous a montré que la dureté des laitons ayant subi l'écrouissage de la deuxième et de la troisième phase passe par un maximum, qui ne se fait pas remarquer pour les laitons écrouis dans les limites de la première phase (fig. 9 et 11).

Le fléchissement de la dureté due au recuit a lieu à une température d'autant plus basse que l'écrouissage du laiton a été plus élevé.

4. Le revenu et le recuit des laitons pendant un temps déterminé (30 min.) à différentes températures nous a montré que la chute de la dureté au recuit est suivie pour tous les écrouissages par un palier correspondant probablement à l'agglomération des cristaux ultra microscopiques (fig. 13 — 16).

Jusqu'à la température de recuit complet, soit 700° pour le laiton à cartouches et 600° pour le laiton à 40 p. 100 de zinc, leurs propriétés mécaniques se montrent dépendantes non seulement de la température de recuit mais aussi de l'écrouissage initial.

5. La vraie dureté des laitons, établie par la méthode des empreintes successives a été trouvée égale à 27 p. 100 du nombre de dureté Brinell.

Zależność mechanicznych własności mosiądzów od temperatury.

Zarys historyczny. Badania wpływu temperatury na własności mechaniczne metali zapoczątkowano około 100 lat temu. Przy pierwszych tego rodzaju pomiarach zadowalano się ogrzaniem próbki przed rozerwaniem, nie zwracając uwagi na spadek temperatury w czasie trwania próby.

Znacznie dokładniejszymi były pomiary Martensa¹⁾, dotyczące stali. Rozerwanie prowadził on w temperaturach do 600°, umieszczając próbki w kąpieli olejowej, względnie w kąpieli ze stopu ołowiu z cyną. Temperatury do 400° mierzył termometrem rtęciowym, wyższe gazowym.

Badania mosiądzów przedsięwzięte przez A. Le Chateliera²⁾ wykazały, że około 250° wytrzymałość mosiądzu na rozerwanie jest tylko o 15% niższa aniżeli w temperaturze zwyczajnej, lecz pomiędzy 250 a 300° zarówno wytrzymałość na rozerwanie jak i wydłużenie poczyna szybko spadać. W tych badaniach temperatury mierzono termoelementem przymocowanym do próbki. Ogrzewanie odbywało się zapomocą gazu.

Charpy³⁾, Unvin⁴⁾, Bregowski i Spring⁵⁾ badali parametry wytrzymałościowe kilku mosiądzów, nie przekraczając jednak 500°.

¹⁾ Martens, Mitteilungen aus der Technischen Versuchsanst, zu Berlin, (1890), str. 159.

²⁾ A. Le Chatelier, Génie Civil, 1891; Revue Générale des Sciences, Août, 1891.

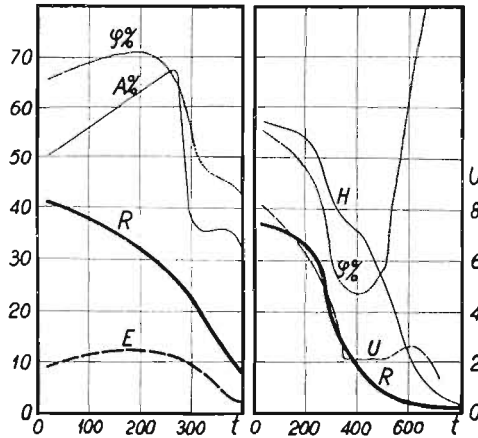
³⁾ Charpy, Bull. Soc. Encouragement, Février, 1899; Contributions à l'étude des alliages, Paris, 1901, str. 241.

⁴⁾ Unvin, Raport of British Association, 1899.

⁵⁾ Bregowski i Spring, Assoc. Intern. pour l'essai des matériaux, Congrès de New-York, 1912, rapport VII; Revue de Métall., 10, (1913), str. 111.

Bengough i Hudson¹⁾ wykonali pomiary aż do 600° dla mosiądzu o 30% cynku, zaś Bengough²⁾ dla mosiądzu tokarskiego o 39% cynku i 0,4% ołowiu przekroczył temperaturę 800°. Wytrzymałość na rozerwanie tych dwóch mosiądźców zmniejsza się przy wzroście temperatury dość regularnie, spadając szybciej pomiędzy 350 a 450°, podczas gdy wydłużenie wykazuje dwa minima, a mianowicie około 400° i 500° dla pierwszego, zaś około 350° i 800° dla drugiego mosiądzu.

Huntington³⁾ ustalił wszystkie parametry wytrzymałości aż do około 450° dla mosiądzu o 40% cynku. Temperaturę mierzył on w karbach wykonanych w probierkach poza ich częścią zwężoną. Wyniki tych pomiarów są przedstawione na rys. 1.



Rys. 1.

Rys. 2.

Temperatura.

Rys. 1. R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 , E — granica sprężystości, $A\%$ — wydłużenie, $\varphi\%$ — przewężenie według Huntingtona dla mosiądzu o 40% cynku.

Rys. 2. R — wytrzymałość na rozerwanie, $\varphi\%$ — przewężenie, H — twardość Brinella, U — udarność dla mosiądzu o 40% cynku według Hansera.

Hanser⁴⁾ opublikował, w postaci wykresów, wartości na rozerwanie i przewężenia dla mosiądźców o 33 i 40% cynku (rys. 2). Pomiary wydłużenia wydały mu się zbyt niepewnymi, aby je podawać.

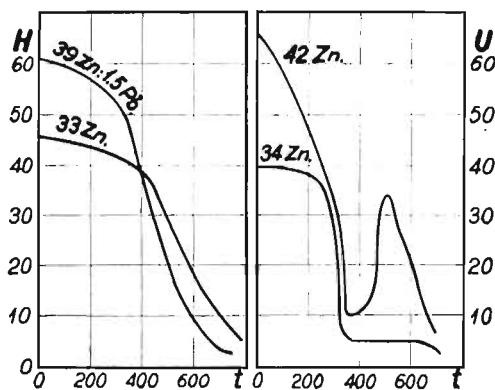
¹⁾ Bengough i Hudson, J. Inst. Met., 4, (1910), str. 92.

²⁾ Bengough, J. Inst. Met., 7, (1912), str. 123.

³⁾ Huntington, J. Inst. Met., 8, (1912), str. 126.

⁴⁾ Hanser, Zs. f. Metallkunde, 18, (1926), str. 247.

Badania twardości Brinella w niskich temperaturach przeprowadzili Guillet i Cournot¹⁾, w wysokich zaś Guillet²⁾. Dla pomiarów w niskich temperaturach próby wykonywano na probierkach zanurzonych w mieszaninach oziębiających, których temperatura dawała się z łatwością określić. Dla mosiądzu o 39% cynku i o 0,2% ołowiu nie zauważono aż do -80° żadnych zmian twardości, zaś przy -110° i -182° stwierdzono wzrost twardości o 20 względnie 30%. Pomiary w wysokich temperaturach były wykonywane przez wywarcie nacisku kulką nie ogrzaną na powierzchnię próbki ogrzewanej w piecu. Przyjmowano, że obniżenie temperatury powodowane takim postępowaniem wynosiło, zależnie od temperatury, 5 do 15° . Wyniki uzyskane dla mosiądzu do łusek nabojuowych i mosiądzu tokarskiego przedstawione są na rys. 3.



Rys. 3.

Rys. 4.

Temperatura.

Rys. 3. Twardość Brinella dla mosiądźców o 33 i 39% cynku i 1,5% ołowiu według Guilleta.

Rys. 4. Udarność mosiądźców o 34 i 42% cynku w funtach angielskich na cal kwadratowy, według Buntinga.

Wyniki uzyskane przez Hansera (H, rys. 2) dla mosiądzu o 40% cynku różnią się od wyników Guilleta zwłaszcza tem, że słabiej wykazują spadek twardości pomiędzy 300 a 400° .

Bassett i Davis³⁾ ustalają wykres twardości aż do 850° dla silnie zgniecionego mosiądzu o 30% cynku. Aż do 300° twardość

¹⁾ Guillet i Cournot, *Revue de Métall.*, 19, (1922), str. 215.

²⁾ Guillet, *Revue de Métall.*, 21, (1924), str. 295.

³⁾ Bassett i Davis, *Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ.*, N. 26, Sept., 1927.

utrzymuje się prawie na stałym poziomie, aby spaść następnie o 40% pomiędzy 300 a 350°.

Badania udarności w wysokich temperaturach podjęli po raz pierwszy dla stali Guillet i Revillon¹⁾. Próbkę, po ogrzaniu jej w piecu do żądanej temperatury, umieszczano na kowadle, oddzielając ją od niego tekturą azbestową. Temperaturę mierzono zapomocą termopary, której spoinę umieszczano w otworze wywierconym z jednej strony próbki.

Pomiary udarności mosiądzu o 38% cynku, wykonane przez Guilleta i Bernarda²⁾ wykazują spadek aż do 300°, poczem udarność aż do 600° pozostaje stałą, zaś około 700° wykazuje słabo zaznaczone maximum.

Bunting³⁾ wykonał badania udarności szeregu mosiądźców, ogrzewając probierkę Izoda, zaopatrzoną masą metaliczną, mającą za zadanie zmniejszać szybkość oziębiania, na kowadle. Temperaturę mierzył zapomocą termopary. Wyniki otrzymane przez Buntinga podaje rys. 4.

Widzimy tam, że mosiądz o 42% cynku, zawierający fazę β , okazuje około 500° maximum, którego mosiądz o 34% cynku, składający się jedynie z roztworu stałego α , jest pozbawiony.

Dla udarności mosiądzu o 40% cynku znajdujemy również wskazówki na wykresie Hansera (*U*, rys. 2).

Metoda pomiarów. Wyniki dotychczasowych pomiarów, dotyczących własności mechanicznych mosiądźców w zależności od temperatury nie zgadzają się dostatecznie pomiędzy sobą. Przyczyny tego stanu rzeczy należy się doszukiwać głównie w niedokładności określania temperatury probierki.

Przy rozrywaniu użycie próbki o dużym przekroju powoduje odprowadzanie ciepła ku zimnym szczekom maszyny, co utrudnia otrzymanie jednorodnej temperatury na długości pomiarowej.

Przy pomiarach twardości, skoro kulka i próbka posiadają temperatury różne, powstaje w chwili wywierania nacisku, dokoła miejsca zetknięcia, strefa o temperaturze niejednorodnej, wskutek czego dokładne określenie warunków, w jakich odbywa się próba, jest rzeczą trudną, lub zgoła niemożliwą.

¹⁾ Guillet i Revillon, *Revue de Métall.*, 6, (1909), str. 94.

²⁾ Guillet i Bernard, *C. R.*, 156, (1913), str. 1899.

³⁾ Bunting, *J. Inst. Met.*, 31, (1924), str. 47.



Dla wykonania pomiaru udarności, próbkę ogrzaną w piecu musi się pośpiesznie ułożyć na kowadło, które ją oziębia nieregularnie, tak, że termopara przymocowana do jednej strony próbki nie wskazuje temperatury jaka panuje w obrębie najważniejszym, t. zn. w pobliżu karbu.

Aby o ile możności usunąć powody tych błędów zastosowaliśmy do pomiarów wytrzymałości na rozerwanie cienkie probierki ($d = 5$ mm), przez co zmniejszyła się znacznie ilość odprowadzanego ciepła, a temperatura była tem równomierniejsza, że próbkę ogrzewano na długości trzykrotnie większej, niż długość pomiarowa. Ogrzewanie prowadzono w atmosferze dwutlenku węgla, jako gazu mało czynnego, a rozerwanie odbywało się ze stałą szybkością, aby zredukować zaburzający wpływ pełzania w wysokich temperaturach.

Odciski twardości wykonywano stożkiem, który ogrzewany był w piecu do tej samej temperatury co próbka, dzięki czemu temperatura dawała się ściśle wyznaczyć.

Udarność mierzono w ten sposób, że próbkę ogrzewano na kowadło, co pozwalało na staranne jej ułożenie. Temperaturę mierzono zapomocą termopary, której spoina znajdowała się w karbie próbki, co umożliwiało pomiar w chwili uderzenia.

Szczegóły tych urządzeń zostały opisane przez A. Krupkowskiego w jednej z poprzednich publikacji Zakładu Metalurgicznego¹⁾.

Zakres pomiarów. W naszych badaniach zostały zmierzone następujące parametry własności mechanicznych:

R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 określano na próbkach o średnicy 5 mm.

E — granicę sprężystości w kg/mm^2 odczytywano z wykresu rozerwania, zarejestrowanego automatycznie, odpowiadała ona więc faktycznie granicy proporcjonalności.

A — wydłużenie całkowite przy rozerwaniu określano w procentach na probierce międzynarodowej o długości pomiarowej równej dziesięciu średnicom. W celu przeliczenia wydłużenia dla probierki francuskiej lub krótkiej angielskiej, można się posługiwać wzorem Krupkowskiego²⁾ lub wzorem podanym w poprzedniej pracy³⁾.

¹⁾ Krupkowski, Własności mechaniczne miedzi. Prace Zakładu Metalurgicznego Pol. Warsz. Tom II, Warszawa, 1930.

²⁾ Krupkowski, l. cit., wzór 15.

³⁾ Broniewski i Trzebski, O mechanicznych własnościach stopów miedzi z cynkiem, str. 3.

a — wydłużenie równomierne przy rozerwaniu określano przez pomiary średnicy w pobliżu znaczków przed rozerwaniem (d_0) i po rozrywaniu (d_1). Wówczas:

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

b — wydłużenie przewężeniowe otrzymywano z różnicy:

$$b = A - a$$

φ — przewężenie, w procentach mierzono z dokładnością 0,005 mm przy pomocy mikroskopu ze śrubą mikrometryczną.

H — twardość określano metodą Rockwella przez wywarcie nacisku 25 kg w ciągu 5 minut zapomocą stożka stellitego lub ze stopu widia (sprasowane węgliki wolframu), o kącie 120°. Wstępny nacisk 10 kg wywierano również w ciągu 5 minut. Mierzono średnicę odcisku pod mikroskopem ze śrubą mikrometryczną, zaś liczbę twardości wyrażano stosunkiem ciśnienia do powierzchni odcisku.

U — udarność w kg/cm² mierzono na probierce wzoru niemieckiego 10 × 8 × 100 mm z karbem o głębokości 3 mm i kącie 45°. Probierka ta została wybrana wskutek wstępnych pomiarów, mających na celu zbadanie wpływu uderzenia na małe próbki rozmaitego typu (tablica I).

TABLICA I.

P r ó b k a	33% Zn		40% Zn		40% Zn i 1,3% Pb	
	wyżarzona	zgniec. do 12%	wyżarzona	zgniec. do 17%	wyżarzona	zgniec. do 12%
Francuska normalna 10 × 10 × 55	16,3*	9,8*	9,6	5,7	5,6	3,0
Francuska Mesnagera 10 × 10 × 55	23,1**	15,3*	13,0	6,8	8,7	3,0
Izoda 10 × 10 × 56	9,6**	11,0*	9,5*	5,9	5,7*	2,8
Niemiecka 10 × 8 × 100	14,3*	8,1	8,5	5,1	4,4	2,2

Cecha * oznacza próbkę zgiętą z pęknięciem, zaś ** próbkę zgiętą bez pęknięcia. Cyfry pozbawione gwiazdek odpowiadają normalnemu przełamaniu probierek.

Wszystkie pomiary wykonano dwukrotnie. W tablicach podajemy wartości średnie z cyfr uzyskanych w tych pomiarach.

Badania dotyczyły mosiądzów o następującym składzie:

33% cynku,

40% cynku,

40% cynku, i 1,3% ołowiu.

Resztę stanowiła miedź.

TABLICA II.

Mechaniczne własności 33% mosiądzu wyżarzzonego. t^0 — temperatura, R — wytrzymałość na rozerwanie, E — granica sprężystości, A — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a — wydłużenie równomierne, b — wydłużenie przewężeniowe, φ — przewężenie.

t^0	R	E	$A^0\%$	$a^0\%$	$b^0\%$	$\varphi^0\%$
—183	53,7	40,2	50,8	44,5	6,3	70,7
— 78	43,0	30,7	49,8	40,7	9,1	76,6
23	40,0	27,6	50,4	41,7	8,7	72,0
108	38,2	26,2	49,7	39,6	10,1	69,2
200	35,6	20,7	45,3	38,2	7,1	58,9
298	32,7	19,6	34,8	25,1	9,7	38,8
352	30,6	16,9	26,9	17,6	9,3	33,0
400	22,6	16,0	20,7	9,7	9,2	29,5
500	10,9	7,4	16,8	6,9	9,9	25,0
617	4,2	2,7	17,3	9,0	8,3	20,8
697	2,7	1,7	16,3	7,1	9,2	17,7

TABLICA III.

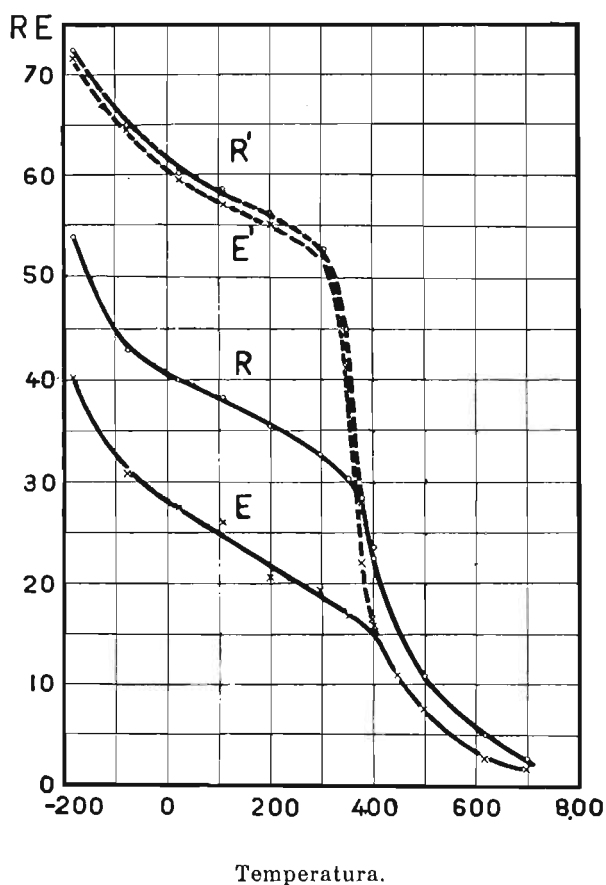
Mechaniczne własności 33% mosiądzu zgniecionego do 40%. t^0 — temperatura, R' — wytrzymałość na rozerwanie, E' — granica sprężystości, A' — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a' — wydłużenie równomierne, b' — wydłużenie przewężeniowe, φ' — przewężenie.

t^0	R'	E'	$A'^0\%$	$a'^0\%$	$b'^0\%$	$\varphi'^0\%$
—183	72,3	71,5	10,1	1,6	8,5	66,5
— 78	65,0	64,5	7,8	0,0	7,8	71,5
23	60,0	59,5	6,3	0,5	5,8	66,5
109	58,6	57,1	6,3	0,5	5,8	57,7
200	56,3	55,9	5,2	0,0	5,2	41,5
306	52,8	52,3	4,0	0,5	3,5	5,9
347	44,9	41,0	4,3	1,4	2,9	13,0
378	28,5	22,0	19,6	9,0	10,6	27,6
396	23,6	16,6	21,8	9,7	12,1	28,3

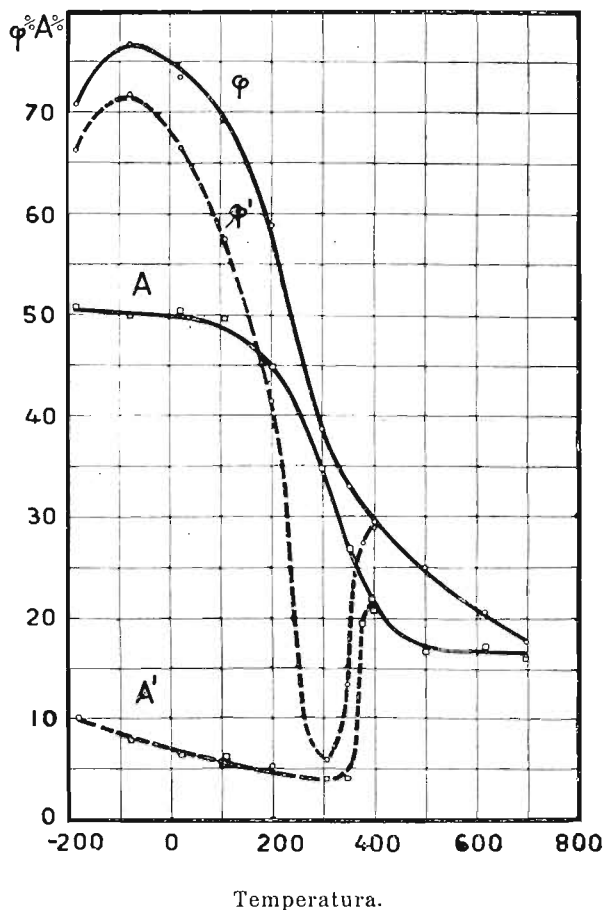
Pomiary były wykonywane równoległe na mosiądzach wyżarzonych i na mosiądzach zgniecionych. Wyżarzanie odbywało się przez 2 godziny przy 550° w atmosferze CO_2 . Zgniot wykonywano przy wyrobie probierek, a więc przez walcowanie lub przeciąganie.

Zakres naszych temperatur pomiarowych wynosił od wrzenia skroplonego powietrza do $+700^{\circ}$.

Mosiądz o 33% cynku. Wartości parametrów mechanicznych uzyskane dla tego mosiądzu zebrane są w tablicach II i III i na rys. 5, 6 i 7.



Rys. 5. R i E — wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości mosiądzu o 33% cynku wyżarzonego (linje ciągłe); R' i E' — wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości metalu zgniecionego do 40% (linje przerywane).



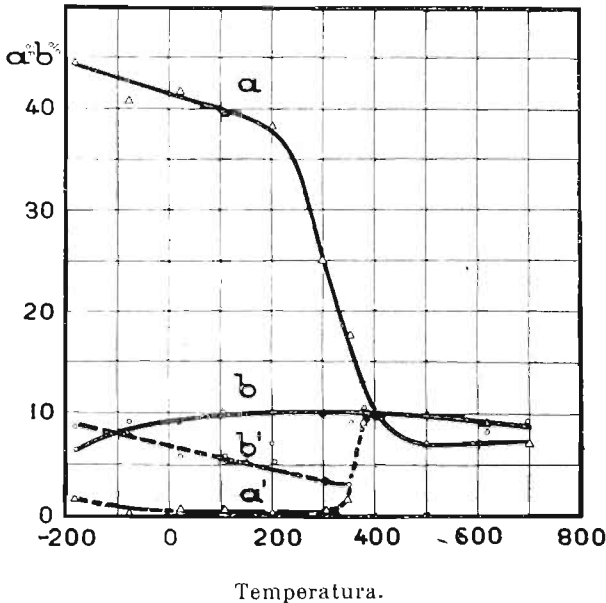
Rys. 6. A i φ — wydłużenie całkowite i przewężenie mosiądzu o 33% cynku wyżarzzonego (linje ciągłe); A' i φ' — wydłużenie całkowite i przewężenie metalu zgniecionego do 40% (linje przerywane).

Liczby twardości i udarności mosiądzu o 33% cynku podane są w tablicy IV i na rys. 8.

Widzimy, że spadek wytrzymałości na rozerwanie R i granicy sprężystości E (rys. 5) zaznacza się wyraźniej w niskich temperaturach i powyżej strefy rekrytalizacji, znajdującej się pomiędzy 350 i 400°. Poczawszy od 400° krzywe dla metalu zgniecionego zlewają się z krzywymi dla metalu wyżarzzonego.

Wydłużenie całkowite przy rozerwaniu A (rys. 6) spada gwałtownie pomiędzy 100 a 500°, zaś poza obrębem tych temperatur

prawie się nie zmienia. Przewężenie φ przechodzi przez maximum około -80° i wykazuje spadek szczególnie zaznaczony w tych samych granicach temperatur, co i wydłużenie. Krzywe dla metalu zgniecionego, zwłaszcza krzywa przewężenia, wykazują minimum około 300° , zaś przy 400° zbiegają się z wartościami dla metalu wyżarzonego.



Rys. 7. *a* i *b* — wydłużenie równierne i wydłużenie przewężeniowe mosiądzu o 33% cynku wyżarzonego (linje ciągłe); *a'* i *b'* — wydłużenie równierne i wydłużenie przewężeniowe mosiądzu zgniecionego do 40% (linje przerywane).

Co do krzywej przewężenia, to zachowuje się ona tak, jak gdyby dążyła do zera w pobliżu 300° i wznosiła się jedynie wskutek rekrytalizacji usuwającej wpływ zgniotu.

Podział całkowitego wydłużenia *A* na jego dwie składowe wykazuje nam rolę tych ostatnich (rys. 7).

Widzimy, że wydłużenie przewężeniowe *b* mało zmienia się z temperaturą, tak, że krzywizna linii wydłużenia całkowitego jest całkowicie spowodowana wydłużeniem równiermem *a*. Przeciwnie, dla metalu zgniecionego wydłużenie równierne jest bardzo małe i na przebieg krzywej wydłużenia całkowitego, wraz z jej minimum, wpływa jedynie wydłużenie przewężeniowe *b*.

TABLICA IV.

Twardość H i H' oraz udarność U i U' 33% mosiądzu. H i U odpowiadają mosiądzom wyżarzonym, zaś H' i U' zgniecionym do 12%, t° — oznacza temperaturę. Próbki nieprzetłamane oznaczone są znakiem *).

t°	H	t°	H'	t°	U	t°	U'
— 183	100,0	— 183	172,0	— 183	14,15	— 183	9,40
— 78	85,7	— 78	149,0	— 78	16,89*	— 78	9,20
19	77,1	18	142,4	20	14,35*	20	8,12
57	79,2	50	142,4	46	12,10	50	8,44
100	77,6	100	140,7	106	11,10	100	8,10
150	77,1	144	134,5	150	10,90	152	7,10
196	77,1	200	126,2	203	10,60	200	7,03
248	68,9	254	109,1	251	9,52	250	5,91
302	58,8	274	92,5	301	3,37	302	3,70
330	46,4	303	87,1	350	1,55	350	1,82
346	44,7	309	78,5	401	1,30	401	1,01
401	25,9	324	69,3	450	1,01	450	0,93
454	14,8	330	63,7	498	1,08	500	0,79
496	11,1	343	54,9	550	0,86	550	0,60
552	9,7	353	45,9	598	0,80	600	1,01
603	5,7	374	38,3	646	0,97	650	1,20
657	3,7	397	31,5	695	0,96	700	0,99
703	2,6	462	15,3				
		501	11,0				
		552	8,1				
		595	5,0				
		665	4,0				
		700	2,8				

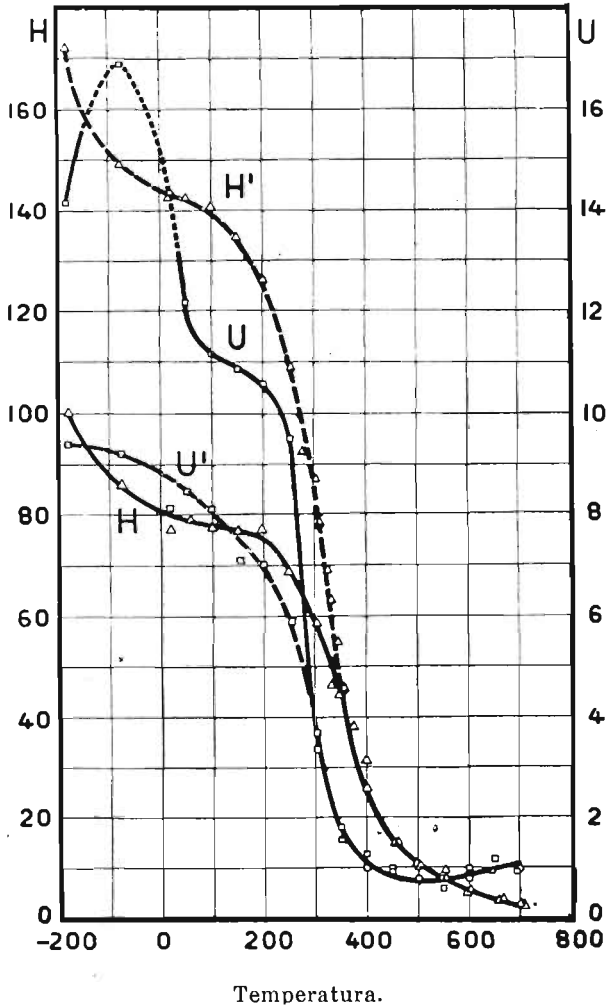
Krzywe twardości H i H' (rys. 8) są, w ogólnych zarysach, podobne do krzywych wytrzymałości na rozerwanie (rys. 5).

Udarność metalu wyżarzonego U (rys. 8) przechodzi przez maximum w pobliżu -80° , podobnie, jak to obserwowaliśmy dla przewężenia (rys. 6). Szybki spadek krzywej udarności daje się zauważyć w pobliżu strefy rekrytalizacji (jak na krzywej wydłużenia A rys. 6). Przed i po tym spadku krzywa przebiega prawie poziomo. Wpływ zgniotu na udarność, począwszy od 300° jest już nieznacznym, całkowicie zanika jednak dopiero powyżej 400° .

Porównując nasze wyniki z wynikami poprzednich prac możemy stwierdzić, że ogólny kształt krzywych uzyskanych przez Bengougha i Hudsona dla mosiądzu o 30% cynku i przez Hansera

dla mosiądzu o 33% cynku wskazuje na użycie do tych pomiarów metalu zgniecionego. Uwidacznia to zwłaszcza wykres wydłużenia, uzyskany przez Bengougha i Hudsona oraz wykres przewężenia w pracy Hansera.

Krzywa twardości według Guilleta (rys. 3) dla mosiądzu o 33% cynku różni się od naszej (H , rys. 8) tem, że spadek jej jest wolniejszy, podczas gdy krzywa otrzymana przez Bassetta i Devisa



Rys. 8. H i U — twardość i udarność mosiądzu o 33% cynku wyżarzonego (linje ciągłe); H' i U' — twardość i udarność metalu zgniecionego do 12%. Linja kropkowana podaje udarność próbek niezłamanych.

dla mosiądzu zgniecioneo o 30% cynku, wykazuje spadek spóźnio-ny, lecz pomiędzy 300 i 350° bardziej gwałtowny, niż nasza krzywa (*H*, rys. 8).

Przebieg udarnośći według Buntinga (rys. 4) dla mosiądzu o 34% cynku jest naogół zbliżony do naszej krzywej (*U*, rys. 8), lecz cyfrowo wyniki te nie dają się ze sobą porównać, ze względu na zupełnie inne warunki pomiarowe.

Mosiądz o 40% cynku. Tablice V, VI i VII i rysunki 9, 10, 11 i 12.

Krzywe wytrzymałości na rozerwanie i granicy sprężystości (rys. 9) mają dla mosiądzu o 40% cynku kształt podobny jak dla 33%-owego (rys. 5).

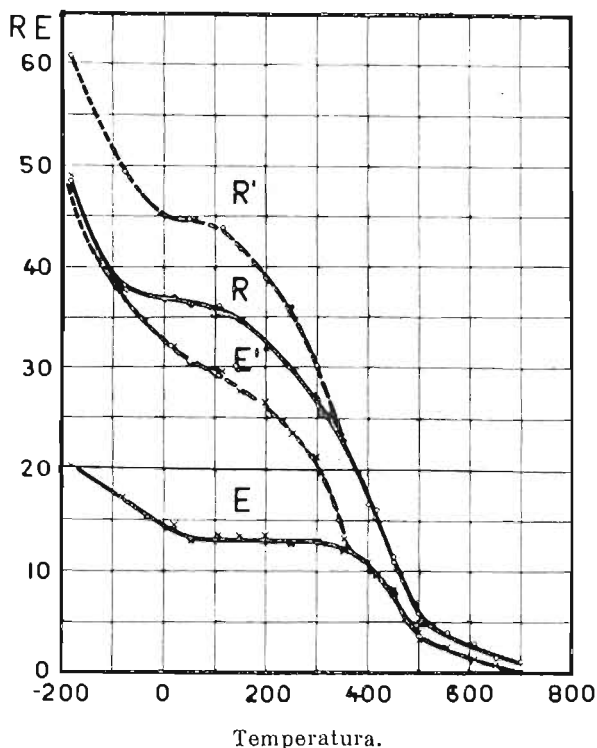
Przeciwnie, dość znaczne różnice wykazują te dwa gatunki mosiądzów pod względem wydłużenia i przewężenia. W mosiądzach

TABLICA V.

Mechaniczne własności 40% mosiądzu wyżarzzonego. t^0 — temperatura, R — wytrzymałość na rozerwanie, E — granica sprężystości, A — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a — wydłużenie równomierne, b — wydłużenie przewężeniowe, φ — przewężenie.

t^0	R	E	$A\%$	$a\%$	$b\%$	$\varphi\%$
—183	53,3	20,0	20,0	55,3	11,1	71,0
— 78	43,0	15,8	53,0	53,0	11,5	74,6
20	40,5	14,0	51,3	40,6	10,7	75,5
55	39,7	14,0	51,0	39,9	11,1	75,7
100	38,8	14,0	50,8	38,7	12,1	75,5
154	35,2	14,0	50,3	36,6	14,3	76,0
206	34,4	14,5	49,8	34,8	15,0	74,8
250	31,5	13,5	48,7	34,3	14,4	68,7
283	30,6	12,5	47,8	33,0	14,8	57,3
310	30,2	12,5	46,1	31,7	14,4	52,2
336	26,9	12,0	33,2	23,2	10,0	41,0
355	25,3	11,5	37,2	21,1	16,1	39,8
400	21,2	10,5	41,6	18,4	23,2	47,9
454	16,7	8,0	34,7	11,2	23,5	48,3
500	9,6	6,0	33,3	8,0	25,3	45,9
560	3,7	2,3	29,1	8,0	21,1	40,3
613	2,9	1,7	33,0	8,4	24,6	46,7
649	1,5	1,1	38,0	5,3	32,7	49,7
704	1,0	0,3	50,1	6,7	43,4	71,8

o 40% cynku (rys. 10) te dwa parametry wykazują, nawet w stanie wyżarzonym minimum w strefie rekrytalizacji, czyli około 350° i drugie około 550°, podczas gdy w mosiądzu o 33% cynku (rys. 6) widoczne było tylko jedno minimum w temperaturze rekrytalizacji i to jedynie na krzywej metalu zgniecionego.

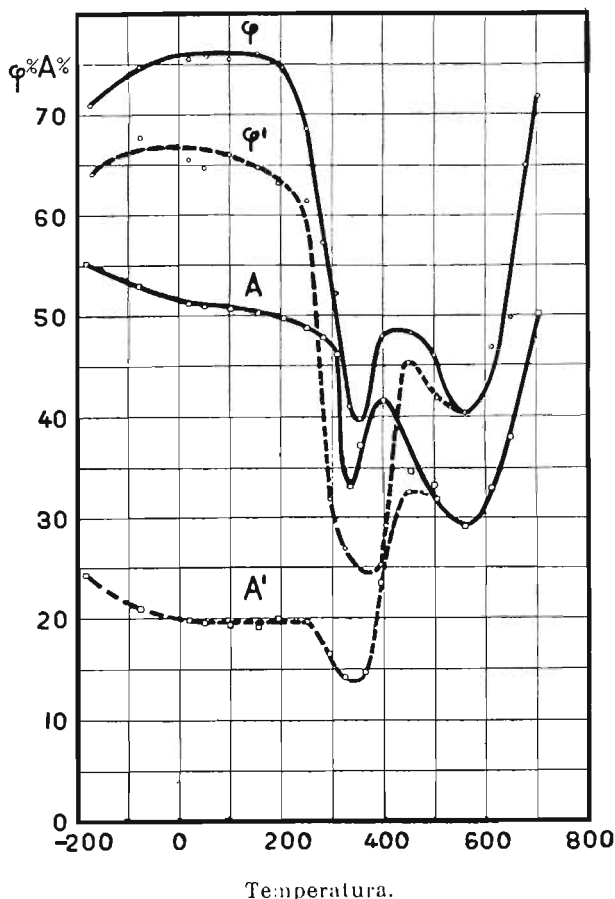


Rys. 9. R i E — wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości mosiądzu o 40% cynku; R' i E' — te same parametry dla metalu zgniecionego do 25%.

Podział wydłużenia całkowitego na jego składniki wykazuje (rys. 11), że punkty szczególne ujawniają się głównie na wydłużeniu przewężeniowym. Zejście się krzywych dla metalu zgniecionego z krzywymi dla wyżarzonego odbywa się dopiero około 500°, t. zn. w temperaturze o blisko 100° wyższej, niż to miało miejsce dla mosiądzu 33%-owego.

Twardość mosiądźców o 40% cynku (rys. 12) wykazuje przebieg podobny jak wytrzymałość na rozerwanie (rys. 9). Krzywa udarności mosiądzu 40%-owego (rys. 12) aż do temperatury rekry-

stalizacji jest podobna do krzywej udarności mosiądzu 33%-owego. Natomiast powyżej 400° podobieństwo to zanika i bardzo wyraźne maximum daje się zauważyć przy 650°. Ten wzrost udarności, któremu towarzyszy niełamanie się probierek, jest prawdopodobnie



Rys. 10. A i φ — wydłużenie przy rozerwaniu i przewężeniu mosiądzu o 40% cynku; A' i φ' — te same parametry dla metalu zgniecionego do 25%.

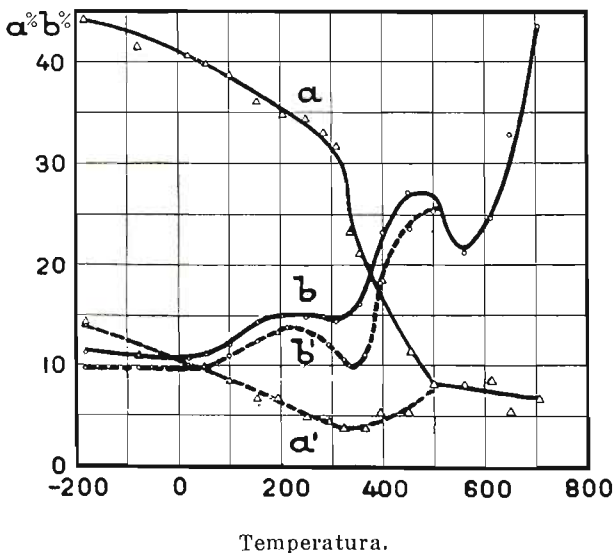
spowodowany wzrastającą rozpuszczalnością składnika α w składniku β , podlegającemu przemianie powyżej 460°.

Nasze wykresy (rys. 9) nie wykazują zauważonego przez Charpygo oraz przez Huntingtona (rys. 1) wzrostu granicy sprężystości pomiędzy 0 a 200°. Wydaje się raczej, że własność ta utrzymuje się w tych granicach temperatury na stałym poziomie.

TABLICA VI.

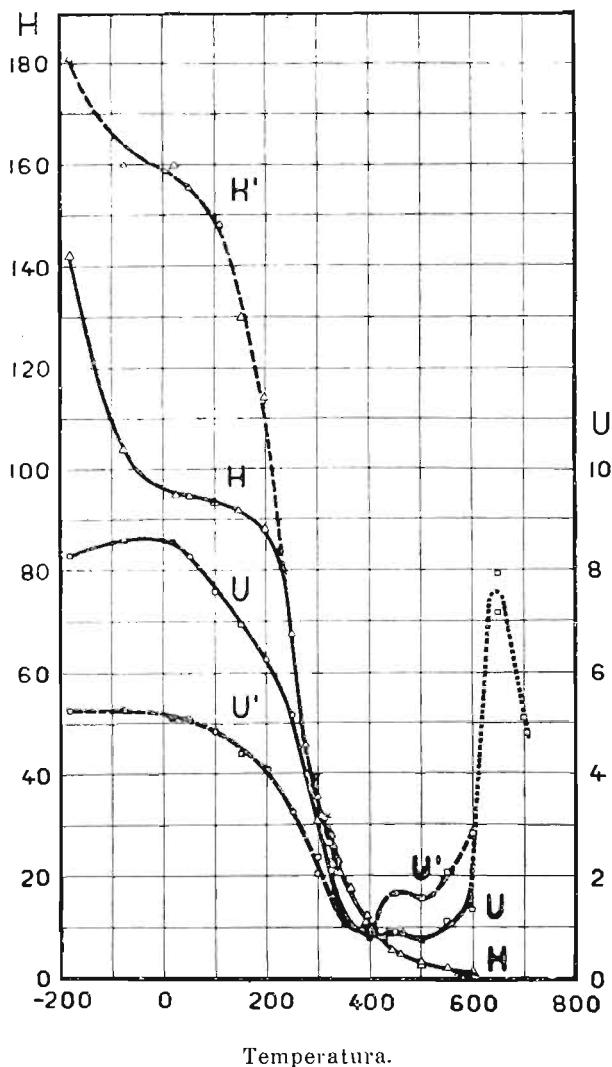
Mechaniczne własności 40% mosiądzu zgniecionego do 25%. t° — temperatura, R' — wytrzymałość na rozerwanie, E' — granica sprężystości, A' — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a' — wydłużenie równomierne, b' — wydłużenie przewężeniowe, ψ' — przewężenie.

t°	R'	E'	$A' \%$	$a' \%$	$b' \%$	$\psi' \%$
-183	69,2	56,3	24,4	14,5	9,9	64,1
- 78	58,3	42,1	21,0	11,1	9,9	67,7
21	56,0	40,0	19,8	9,8	10,0	65,5
50	54,2	39,0	19,6	9,8	9,8	64,7
100	53,0	37,0	19,4	8,4	11,0	66,0
156	49,3	34,0	19,2	6,7	12,5	64,7
194	45,1	31,5	20,0	6,7	13,3	63,1
253	43,2	28,0	19,6	4,9	14,7	61,1
296	38,4	26,0	16,5	4,5	12,0	31,8
325	36,7	20,0	14,2	3,7	10,5	26,8
365	22,7	12,0	14,7	3,7	11,0	34,1
396	20,7	11,5	23,4	5,3	18,2	25,1
450	13,6	9,0	32,5	5,3	27,2	45,2
505	5,5	3,0	31,8	4,5	27,3	41,7



Rys. 11. a i b — wydłużenie równomierne i wydłużenie przewężeniowe mosiądzu o 40% cynku; a' i b' — te same parametry dla metalu zgniecionego do 25%.

Zgodnie z wynikami Charpyego znajdujemy dla wydłużenia (rys. 10) stałe zmniejszanie się wartości od temperatury zwyczajnej do 250°, nie odnajdujemy zaś maximum w tej temperaturze, które otrzymał Huntington (rys. 1). Nasza krzywa przewężenia przebiega naogół podobnie jak krzywa uzyskana przez Huntingtona. Znaczne różnice natomiast wykazują nasze wyniki pomiarów przewężenia i twardo-



Rys. 12. H i U — twardość i udarność mosiądzu o 40% cynku; H' i U' — te same parametry dla metalu zgniecionego do 17%.

TABLICA VII.

Twardość H i H' oraz udarność U i U' 40% mosiądzu. H i U odpowiadają mosiądzom wyżarzonym, zaś H' i U' —zgniecionym do 17%. t° oznacza temperaturę. Próbki nieprzełamane oznacza się znakiem *).

t°	H	t°	H'	t°	U	t°	U'
—183	142,0	—183	181,0	—183	8,30	—183	5,27
— 78	104,0	— 78	159,8	— 78	8,57	— 78	5,29
23	95,0	23	159,8	19	8,55	19	5,08
50	94,6	50	155,4	51	8,26	53	5,09
98	93,3	109	148,1	100	7,56	100	4,85
145	91,7	149	129,6	151	6,94	152	4,41
196	88,0	196	114,1	200	6,27	201	4,11
257	56,4	252	67,9	250	5,17	250	3,27
280	40,1	277	45,6	300	2,38	301	2,06
300	31,0	300	35,8	327	2,13	351	1,06
325	27,8	310	31,5	351	1,08	400	0,96
338	23,2	322	26,6	400	0,81	450	1,68
396	12,2	330	26,0	450	0,92	500	1,59
449	5,6	340	20,4	500	0,77	550	2,07
500	2,7	360	17,5	550	1,14	600	2,84
550	2,3	396	11,1	599	1,37	650	7,93*
600	1,1	460	4,8	650	7,18*	700	5,10*
		500	3,1	704	4,82*		
		550	2,3				
		600	1,4				

dości w porównaniu do wyników Hansera (rys. 2). Badacz ten znalazł mianowicie przy 400° spadek twardości bliski 40%, podczas gdy u nas wynosi on około 90% (rys. 12). Przeciwnie, ogólny przebieg krzywej udarności według Hansera (rys. 2) zgadza się z wyglądem naszej krzywej (rys. 12), natomiast znalezione przez Buntinga (rys. 4) maximum udarności przy 500°, u nas występuje w znacznie wyższej temperaturze

Mosiądz tokarski o 40% cynku i 1,3% ołowiu.

Mosiądze drugiej próby zawierają częstokroć od 1 do 2% ołowiu, co ułatwia ich obróbkę mechaniczną.

Wyniki uzyskane dla mosiądzu o takim składzie podane są w tablicach VIII, IX i X oraz na rys. 13, 14, 15 i 16.

Porównyując wykresy dla mosiądzu czystego o 40% cynku z wykresami dla mosiądzu tej samej próby, lecz zawierającego ołów, widzimy, że ta domieszka powoduje, zwłaszcza powyżej 300°,

TABLICA VIII.

Mechaniczne własności wyżarzzonego mosiądzu o 40% cynku i 1,3% ołowiu. t° — temperatura, R — wytrzymałość na rozerwanie, E — granica sprężystości, A — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a — wydłużenie równomierne, b — wydłużenie przewężeniowe, φ — przewężenie.

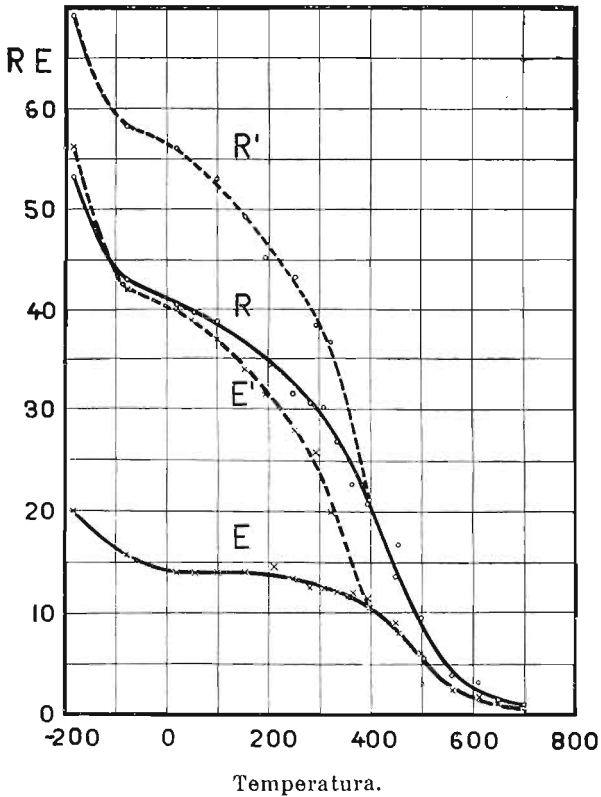
t°	R	E	A %	a %	b %	φ %
— 183	48,5	20,3	50,6	44,0	6,6	62,1
— 78	38,4	17,3	49,8	42,4	7,4	64,0
20	37,1	14,5	50,2	41,3	8,9	62,5
53	36,2	13,0	49,1	40,3	8,8	61,7
109	36,1	13,5	46,2	37,5	8,7	58,0
150	33,6	13,5	45,5	35,7	9,8	54,5
200	31,7	13,5	42,2	33,8	8,4	48,4
248	30,0	12,5	37,4	30,0	7,4	37,3
301	26,9	13,0	28,1	21,0	7,1	31,1
354	22,9	12,0	17,5	12,8	4,7	18,8
400	16,6	10,9	25,4	10,0	15,4	28,7
450	11,5	7,8	24,8	8,6	16,2	28,7
496	5,9	3,2	21,8	7,7	14,1	27,7
555	4,1	2,6	22,6	8,1	14,5	26,6
610	3,1	1,3	22,5	8,1	14,4	24,9
650	1,5	0,8	24,0	6,8	17,2	27,3
700	1,1	0,2	26,7	8,1	18,6	29,0

TABLICA IX.

Mechaniczne własności zgniecionego do 12% mosiądzu o 40% cynku i 1,3% ołowiu. t° — temperatura, R' — wytrzymałość na rozerwanie, E' — granica sprężystości, A' — całkowite wydłużenie przy rozerwaniu, a' — wydłużenie równomierne, b' — wydłużenie przewężeniowe, φ' — przewężenie.

t°	R'	E'	A' %	a' %	b' %	φ' %
— 183	60,8	49,1	30,8	22,9	7,9	57,0
— 78	49,5	38,0	27,0	20,8	6,2	59,0
22	44,8	32,2	28,2	21,0	7,2	57,0
51	44,8	30,2	27,1	20,4	6,7	54,7
116	43,9	29,6	24,5	16,8	7,7	48,8
150	41,8	27,6	22,0	13,8	8,2	45,7
200	39,2	26,5	17,6	9,4	8,2	33,1
250	36,1	23,4	8,5	3,6	4,9	14,4
301	30,4	21,3	5,2	2,5	2,7	11,7
354	22,8	13,3	5,3	2,0	3,3	9,8
416	16,1	9,6	10,9	3,3	7,6	14,4
450	10,9	8,3	21,7	7,7	13,4	24,3
504	5,8	3,9	22,1	6,8	15,3	26,3

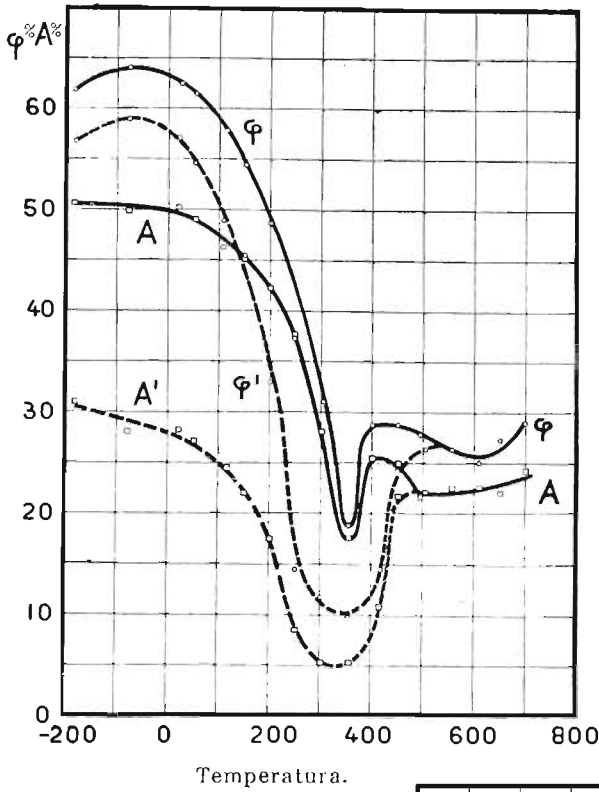
pogorszenie się wszystkich własności mechanicznych, nie zmieniając jednak ogólnego charakteru krzywych. Ołów wywiera mniejszy wpływ na wytrzymałość na rozerwanie i granicę sprężystości (rys. 13) niż na przewężenie i wydłużenie (rys. 14), zwłaszcza na wydłużenie przewężeniowe (rys. 15). Silniej niż na inne parametry



Rys. 13. R i E — wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości mosiądzu wyżarzonego o 40% cynku i 1,3% ołowiu; R' i E' — te same parametry dla metalu zgniecionego do 12%.

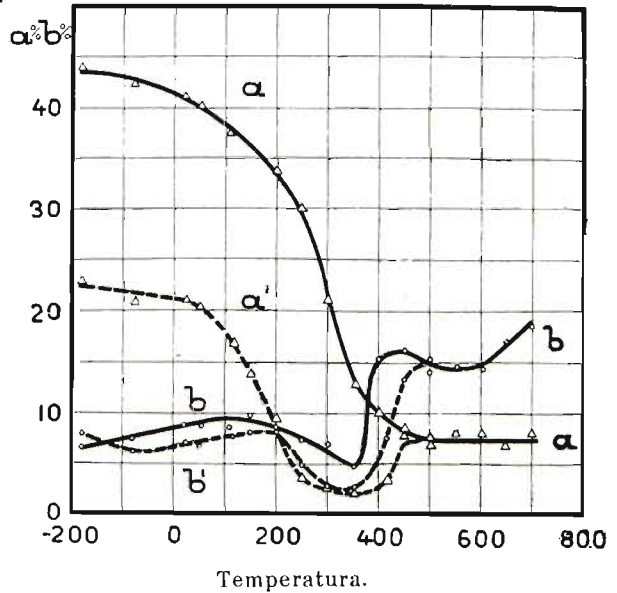
mechaniczne wpływa ołów na udarność (rys. 16), nie tylko bowiem wartość jej spada prawie do połowy, lecz zanika również charakterystyczne maximum około 650°.

Wykres wytrzymałości na rozerwanie mosiądzu tokarskiego o 0,4% ołowiu, badanego przez Bengougha, wykazuje przebieg podobny do naszej krzywej dla metalu zgniecionego, natomiast krzywa wydłużenia różni się od naszej znacznie, zwłaszcza powyżej 500°.



Rys. 14. A i φ — wydłużenie całkowite i przewężenie mosiądzu wyżarzzonego o 40% cynku i 1,3% ołowiu; A' i φ' — wydłużenie i przewężenie dla metalu zgniecionego do 12%.

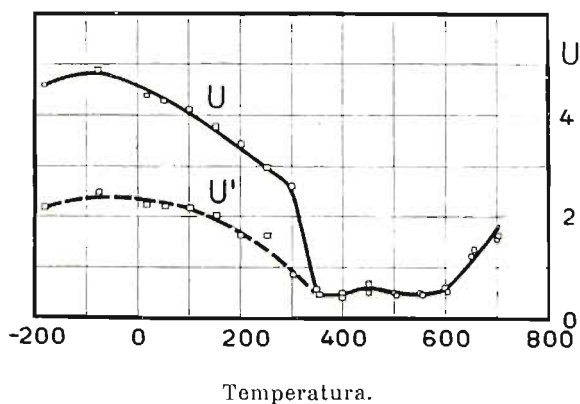
Rys. 15. a i b — wydłużenie równomierne i wydłużenie przewężeniowe mosiądzu wyżarzzonego o 40% cynku i 1,3% ołowiu; a' i b' — te same parametry dla mosiądzu zgniecionego do 12%.



TABLICA X.

Udarność mosiądzu o 40% cynku i 1,3% ołowiu. U — odnosi się do mosiądzu wyżarzzonego, U' — do zgniecionego do 12%, t° — oznacza temperaturę.

t°	U	t°	U'
-183	4,61	-183	2,19
-78	4,91	-78	2,48
19	4,40	18	2,23
51	4,30	54	2,21
100	4,12	102	2,18
152	3,78	152	2,02
201	3,44	200	1,65
251	2,98	252	1,64
301	2,13	301	0,86
349	0,58	353	0,45
397	0,42	397	0,50
450	0,50	450	0,69
504	0,45	500	0,49
555	0,47	550	0,49
604	0,54	600	0,59
655	1,38	650	1,25
703	1,63	700	1,57



Rys. 16. U — udarność dla mosiądzu wyżarzzonego o 40% cynku i 1,3% ołowiu; U' — udarność dla tego samego metalu zgniecionego do 12%.

To samo odnosi się do badań Bregowskiego i Springa dla mosiądzu o 35% cynku i 2,5% ołowiu, gdzie wytrzymałość na rozerwanie i granica sprężystości mają na wykresie przebieg po-

dobny do naszych wyników, lecz wydłużenie i przewężenie różnią się od nich znacznie, gdyż zamiast maximumów znalezionych przez tych badaczy na krzywych wydłużenia i przewężenia w pobliżu 150° odnajdujemy na naszym wykresie jedynie maximum przy -50° na krzywej przewężenia (rys. 14).

Streszczenie. 1. Wykonano pomiary własności mechanicznych mosiądzów czystych o 33 i 40% cynku i mosiądzu o 40% cynku i 1,3% ołowiu, w temperaturach pomiędzy -182° a $+700^{\circ}$.

2. Mierzono wytrzymałość na rozerwanie, granicę sprężystości, wydłużenie całkowite przy rozerwaniu, wydłużenie równomierne, wydłużenie przewężeniowe, twardość i udarność dla stopów wyżarzonych i dla zgniecionych.

3. Dla trzech gatunków badanych mosiądzów krzywe wytrzymałości na rozerwanie granicy sprężystości i twardości mają kształt podobny: szybki spadek w niskich temperaturach i w sferze rekrytalizacji, zaś poniżej i powyżej temperatury rekrytalizacji, przebieg prawie poziomy.

4. Przewężenie i wydłużenie mosiądzów o 40% cynku wykazują dwa minima, z których jedno w sferze rekrytalizacji, około 350° , drugie zaś pomiędzy 500 a 600° . Natomiast dla mosiądzu wyżarzonego o 33% cynku zachodzi ciągły spadek tych parametrów, gdy jedno minimum widoczne jest dla metalu zgniecionego w pobliżu 300° .

5. Minima widoczne na krzywych całkowitego wydłużenia mosiądzów o 40% cynku spowodowane są wydłużeniem przewężeniowym; wydłużenie równomierne spada dla wszystkich mosiądzów stale przy wzroście temperatury.

6. Udarność wykazuje dla mosiądzu 33%-owego maximum około -80° , część pozioma pomiędzy 100 a 200° , szybki spadek w pasie rekrytalizacji i minimum około 500° . Dla mosiądzu czystego o 40% cynku maximum w niskiej temperaturze spłaszcza się i rozszerza aż do temperatury zwyczajnej, poczem następuje spadek zwłaszcza w strefie rekrytalizacji, za nim szerokie minimum i ostre maximum przy 650° . Obecność ołowiu w mosiądzu powoduje zanik tego maximum.

7. W mosiądzach o 33% cynku wpływ zgniotu na własności mechaniczne nie daje się już odczuwać począwszy od 400° . W czystych mosiądzach o 40% cynku wpływ ten jest bardziej trwałym; na wykresie udarności zanika on dopiero przy 600° . Wprowadzenie ołowiu zdaje się obniżać tę granicę do około 500° .

R É S U M É.

*Influence de la température sur les propriétés mécaniques des laitons*¹⁾
par MM. W. Broniewski et K. Wesolowski.

1. L'étude des propriétés mécaniques entre -182° et 700° a été faite pour les laitons purs à 33 et 40% de zinc ainsi que pour le laiton à 40% de zinc et 1,3% de plomb.

2. Les mesures se rapportaient à la résistance à la traction, la limite élastique, la striction, l'allongement total à la rupture, l'allongement proportionnel, l'allongement de striction, la dureté et la résilience des alliages recuits et des alliages écrouis.

3. Pour les trois laitons étudiés, les courbes de la résistance à la traction, de la limite élastique et de la dureté ont une allure similaire: une descente plus rapide à basse température et dans la zone de recristallisation voisinent avec des paliers de variation moins accentuée précédant et suivant la zone de recristallisation (fig. 5, 8, 9, 12 et 13).

4. La striction et l'allongement à la rupture des laitons à 40% de zinc montrent deux minima, dont un dans la zone de recristallisation, vers 350° , et l'autre entre 500° et 600° . Par contre, les laitons à 33% de zinc recuits manifestent pour les mêmes paramètres une allure descendante d'une façon continue et ce n'est que pour les alliages écrouis qu'on remarque un minimum vers 300° (fig. 6, 10 et 14).

5. Les minima visibles sur les courbes d'allongement des laitons à 40% de zinc sont provoqués par l'allongement de striction, tandis que les courbes d'allongement uniforme ont pour tous les laitons étudiés une allure continuellement descendante (fig. 7, 11 et 16).

6. La résilience présente pour les laitons à 33% de zinc un maximum vers -80° , une descente rapide dans la zone de recristallisation, précédée d'un palier entre 100° et 200° et suivie d'un minimum vers 500° . Pour le laiton à 40% de zinc pur le maximum à basse température s'aplatit et s'étend jusqu'à la température ordinaire, la descente rapide dans la zone de recristallisation n'est plus précédée d'un palier, mais se trouve suivie d'un large minimum et d'un maximum accentué vers 650° . La présence du plomb dans le laiton fait disparaître ce maximum (fig. 8, 12 et 15).

¹⁾ Revue de Métall., 30, (1933), pp. 396 et 453.

7. Dans les laitons à 33% de zinc, l'effet de l'érouissage ne se fait plus sentir sur les propriétés mécaniques à partir de 400°. Dans les laitons purs à 40° de zinc l'effet de l'érouissage est plus tenace et ne disparaît sur le diagramme de la résilience qu'à partir de 600°. L'introduction du plomb dans le laiton paraît abaisser cette limite jusqu'à 500° environ.

Odtlenianie mosiądzów.

Podczas topienia mosiądzów na wolnym powietrzu, a tembardziej w piecach dmuchowych zachodzi utlenianie stopu. Metal staje się mniej płynny, gorzej wypełnia formy i daje na odlewach t. zw. „czarne punkty“. Odlewy z utlenionego mosiądzu trudniej się walcują.

Aby mieć pewność, że metal został całkowicie odtleniony, wprowadza się odtleniacz z pewnym nadmiarem, który zmienia nieco własności stopu.

Prace poprzednie. Opinie o stosowanych odtleniaczach mosiądzów są dosyć rozbieżne. Więc Smalley¹⁾ twierdzi, że krzem jest szkodliwy dla mosiądzów ponieważ w najmniejszych nawet ilościach nadaje im kruchość nie polepszając żadnej innej własności. Magnez działać ma podobnie, a fosfor wprowadzony w ilości większej od 0,15% czyni mosiądz nieużytecznym.

Ta ujemna opinia o krzemie znajduje się w sprzeczności z wynikami doświadczeń Guilleta²⁾, który znajduje, że mosiądz o 40% cynku przez dodatek 0,3% krzemu traci wprawdzie 35% wydłużenia, ale zyskuje 26% wytrzymałości na rozerwanie.

Portevin³⁾ uważał, że fosfor zaznacza swój szkodliwy wpływ na udarność już powyżej 0,05%, z powodu występowania związku Cu_3P , pomiędzy kryształami metalu.

Przeciwnie Nass⁴⁾ woli działanie fosforu niż magnezu.

Obermüller⁵⁾ poleca jako odtleniacze mosiądzów przede wszystkim mangan, a Vickers⁶⁾ miedzio-mangan i miedzio-fosfor. Rolę

¹⁾ Smalley, Zs. f. Metallk. 15, (1923), str. 48 i 80. Patrz str. 82.

²⁾ Guillet, Revue de Métall., 3, (1906), str. 243. Patrz str. 248 i 279.

³⁾ Portevin, Revue de Métall., 20, (1923), str. 155.

⁴⁾ Nass, Foundry 53, (1925), str. 527.

⁵⁾ Obermüller, Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, Berlin 1928 fasc. F. 4.

⁶⁾ Vickers, Foundry 61, (1933), str. 15.

węgla jako odtleniacza oceniano raczej empirycznie przez używanie do topienia mosiądzów tygli grafitowych i melasy do odtleniania.

Postawiliśmy sobie za zadanie porównanie własności mechanicznych mosiądzów o 33 i 40% cynku, utlenionych w piecu gazowym i odtlenionych przez wprowadzenie różnych substancyj, zawsze w tym samym stosunku, przed odlaniem.

Wskaźnik porównawczy. Działanie odtleniacza zmienia zwykle własności mechaniczne w ten sposób, że wydłużenie maleje, a wytrzymałość na zerwanie rośnie, co stwarza trudność w ocenie wartości otrzymanego stopu pod względem technicznym.

Aby tę wartość ocenić, jako jej miernik wprowadziliśmy pracę zerwania. Pracę tę możnaby znaleźć najprościej przez splanimetrowanie wykresu wytrzymałościowego z uwzględnieniem rzeczywistej długości próbki. Zdaje się jednak bardziej wskazanym sposób obliczania pracy posiłkując się wielkościami mierzonymi zwykle przy zerwaniu.

Kiedy nie dysponujemy żadnymi innymi własnościami jak tylko wytrzymałością na rozerwanie R i wydłużeniem A , w pierwszym przybliżeniu można porównać powierzchnię T wykresu rozerwania do ćwiartki elipsy, o osiach $2R$ i $2A$.

Więc:

$$T = \frac{\pi}{4} k R A \quad (1)$$

gdzie k jest współczynnikiem wyrównawczym, dla mosiądzów wyżarzonych bliskim 1,1. Praca zerwania byłaby więc proporcjonalna do iloczynu RA .

Jeżeli znamy ponadto granice sprężystości Q , możemy obliczyć pracę zerwania znacznie dokładniej, porównyując tylko górną część wykresu, powyżej granicy sprężystości, do ćwiartki elipsy o osiach $2(R - Q)$ i $2A$. Praca zerwania wyrazi się wtedy wzorem:

$$T = Q A + \frac{\pi}{4} (R - Q) A \quad (2)$$

Dla mosiądzów liczby otrzymane z tego wzoru zgadzają się z wynikami planimetrowania z dokładnością do 2%, a więc bliską dokładności samych pomiarów wytrzymałościowych. Możliwość starać się jeszcze o zwiększenie dokładności obrachunku przez użycie w obliczeniu wydłużenia równomiernego i przewężeniowego, lecz stosowanie wzoru (2) jako znacznie prostsze i dostatecznie dokładne wydaje się bardziej celowe.

Materiały. Do przygotowania probierek używany był mosiądz praktycznie biorąc, pozbawiony zanieczyszczeń.

Odtleniacze były wprowadzane do mosiądzu w formie metali lub stopów o składzie następującym:

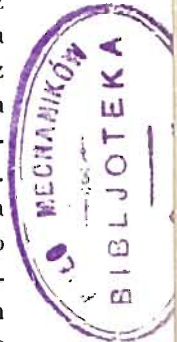
Znak	Odtleniacz	Skład	Znak	Odtleniacz	Skład
<i>Al</i>	<i>Al</i>	<i>Al</i> czysty	<i>Mg</i>	<i>Mg</i>	50 <i>Mg</i> , 50 <i>Cu</i>
<i>Sil</i>	<i>Al</i> i <i>Si</i>	87 <i>Al</i> , 13 <i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Mn</i>	31 <i>Mn</i> , 69 <i>Cu</i>
<i>AS</i>	<i>Al</i> i <i>Si</i>	50 <i>Al</i> , 50 <i>Si</i>	<i>V</i>	<i>V</i>	5 <i>V</i> , 95 <i>Cu</i>
<i>Si</i>	<i>Si</i>	9 <i>Si</i> , 91 <i>Cu</i>	<i>Be</i>	<i>Be</i>	3 <i>Be</i> , 97 <i>Cu</i>
<i>Ca</i>	<i>Ca</i>	30 <i>Ca</i> , 70 <i>Cu</i>	<i>Ti</i>	<i>Ti</i>	6 <i>Ti</i> , 94 <i>Cu</i>
<i>SC</i>	<i>Al</i> , <i>Si</i> , <i>Ca</i>	16 <i>Ca</i> , 28 <i>Al</i> , 4 <i>Si</i> , 52 <i>Cu</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	11 <i>B</i> , 89 <i>Cu</i>
			<i>P</i>	<i>P</i>	15 <i>P</i> , 85 <i>Cu</i>

Przygotowanie probierek. Mosiądz nieutleniony (znak *C*) był przygotowany przez stopienie miedzi i cynku w tyglu grafitowym, ogrzewanym w piecu indukcyjnym wysokiej częstotliwości. Mosiądz normalnie utleniony (znak *O*) stapiany był w piecu gazowym Mekera zasilanym powietrzem sprężonym. Odtlenianie otrzymywano przez wprowadzanie do metalu 0,3% odtleniacza. Miedź, jeżeli znajdowała się w stopie odtleniacza, traktowana była jako jego martwe obciążenie i uwzględniana była jedynie przy obliczaniu składu mosiądzu.

Operacja odtleniania, o ile możliwości, przeprowadzana była zawsze jednakowo. W minutę po stopieniu mosiądzu wprowadzano odtleniacz na dno tygla i mieszano pałeczką węglową. Kiedy odtleniacz rozpuścił się, oczekiwano 1/2 minuty aby pozwolić żużłom wypłynąć, poczem odlewano stop w stalowe kokile. Trudno topliwe odtleniacze (*B*, *V*, *Ti*) były topione w piecu sąsiednim i wlewane do mosiądzu; inne odtleniacze były wprowadzane w stanie stałym.

Odlewy o średnicy 18 mm walcowano, wyżarzano i przeciągano w ten sposób, by otrzymać pręty 8×10 mm przekroju i druty 5 mm średnicy o zgniocie 40%. Część próbek była później wyżarzana w ciągu 1 godz. przy 550° w piecu oporowym, aby usunąć zgniot.

Pomiary. Druty 5 mm służyły do otrzymania wskaźników wytrzymałościowych, branych przeciętnie z dwóch prób. Wytrzymałość na rozerwanie *R* mierzona była na 10 tonowej maszynie Amslera.



Granica sprężystości Q mierzona była z wykresu rozerwania (granica proporcjonalności).

Wydłużenie całkowite A mierzono, jak dla probierek międzynarodowych, na długości pomiarowej $l = 10 d$.

Wydłużenie równomierne było obliczane ze średnic początkowej (d_0) i po zerwaniu w pobliżu końców długości pomiarowej (d_1).

Otrzymywano wtedy:

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

Wydłużenia przewężeniowe b znajdowano z różnicy $b = A - a$.

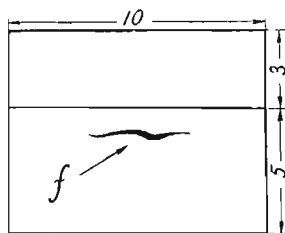
Przewężenie było mierzone z dokładnością do 0,005 mm na zerwanych probierekach przy pomocy mikroskopu ze śrubą mikrometryczną.

Liczba twardości H była otrzymana przez odciski kulką 3 mm pod obciążeniem 12 kg. W tym celu kawałek drutu służącego do prób na rozerwanie inkludowano w szellaku i polerowano, jak do badań mikrograficznych poczem wykonywano na nim 3 odciski, które mierzono pod mikroskopem z dokładnością 0,002 mm. Spółczynnik sprowadzający nasze wyniki do twardości Brinella otrzymano przez pomiar twardości mosiądzów kulką 10 mm pod obciążeniem 500 kg.

Pręty o przekroju prostokątnym służyły do wykonania probierek na udarność.

Przyjęliśmy niemiecki kształt probierek ($8 \times 10 \times 100$ mm, karb 3 mm o kącie 45°), jako dający większą pewność złamania niż francuski, a więc zapewniający większą dokładność.

W tych próbach trafiliśmy na ciekawe zjawisko mogące wprowadzić błędy. Mianowicie, dokładne naogół pomiary udarność dawała czasami wyniki znacznie wyższe od średnich. To miało



Rys. 1. Schemat pęknięcia pod karbem próbki na udarność. f — pęknięcie wytworzone przez walcowanie.

miejsce wtedy, gdy zbyt gwałtowne walcowanie dawało w środku pręta pęknięcie przechodzące pod karbem, jak wskazuje rys. 1.

W chwili uderzenia pęknięcie próbki zaczęte od karbu rozszerza się tylko do szczeliny, dalej zaś probierka zgina się, jak pozbawiona karbu, co zwiększa pracę zarejestrowaną przy pomiarze.

Pomiary udarności przeprowadzane były zawsze na dwóch próbkach.

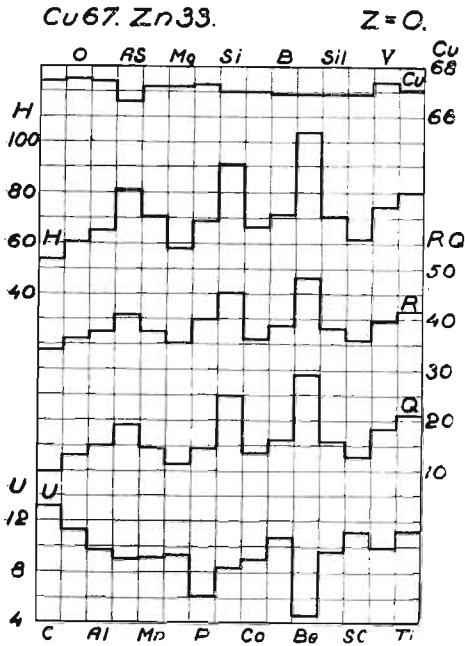
Mosiądze 33%. Wyniki pomiarów są zestawione w tablicach I i II-ej i wykreślone na rys. 2, 3, 4 i 5.

TABLICA I.

Odtlenianie 33% mosiądzu wyżarzonego.

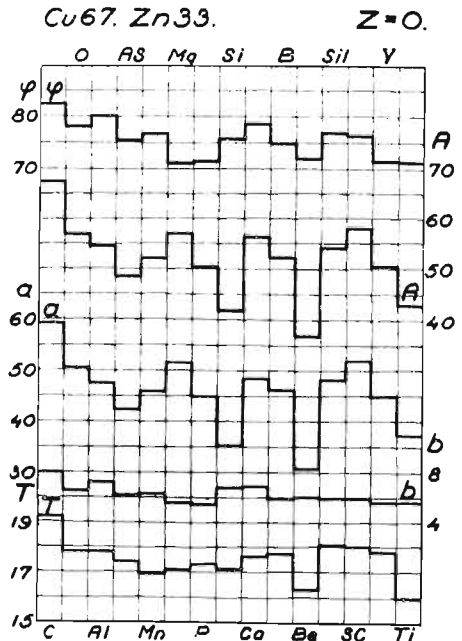
D — znak odtleniacza wprowadzonego w ilości 0,3%, *Cu* — zawartość miedzi w procentach, *R* — wytrzymałość na rozerwanie, *Q* — granica sprężystości, *U* — udarność, *H* — twardość Brinella, *A* — wydłużenie całkowite, *a* — wydłużenie równomierne, *b* — wydłużenie przewężeniowe, φ — przewężenie, $T = QA + \frac{\pi}{4}(R - Q)A$ — wskaźnik proporcjonalny do pracy zerwania.

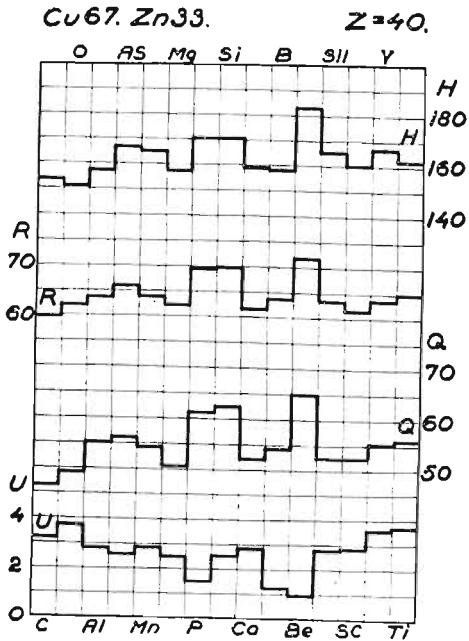
<i>D</i>	<i>Cu</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>U</i>	<i>H</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	φ	<i>T</i>	Uwagi
<i>C</i>	67,4	33,7	9,6	13,1	53,6	67,4	59,3	8,0	82,2	19,2	
<i>O</i>	67,5	36,0	12,9	11,3	60,5	57,0	50,5	6,5	78,1	17,8	
<i>Al</i>	67,4	37,3	14,9	9,7	64,9	54,6	47,4	7,2	80,2	17,8	
<i>AS</i>	66,6	40,7	18,9	9,0	81,0	48,4	42,2	6,2	75,5	17,4	
<i>Mn</i>	67,2	37,3	14,4	9,1	70,5	52,1	45,8	6,3	76,7	16,9	
<i>Mg</i>	67,2	35,1	11,2	9,3	57,9	57,1	51,5	5,6	71,0	17,1	met. porowaty
<i>P</i>	67,3	39,9	14,4	6,1	68,8	50,4	44,9	5,5	71,4	17,3	
<i>Si</i>	67,0	45,2	24,9	8,3	91,1	42,0	35,2	6,8	75,8	17,1	
<i>Ca</i>	67,0	36,0	13,4	9,0	66,2	56,4	49,6	6,9	78,7	17,6	
<i>B</i>	66,9	38,7	16,1	10,7	71,2	52,3	46,3	6,0	74,9	17,7	pęknięcia zgniotowe (udarność)
<i>Be</i>	66,9	48,2	29,0	4,6	104,0	36,9	30,8	6,1	72,0	16,3	
<i>Sil</i>	66,9	38,1	15,7	9,6	70,5	54,2	48,2	6,0	77,0	18,1	
<i>SC</i>	66,9	35,9	12,6	11,1	61,8	58,1	52,1	6,0	76,4	18,0	pęknięcia zgniotowe (udarność)
<i>V</i>	67,4	39,7	18,3	9,9	74,4	50,6	44,9	5,7	71,6	17,8	} met. porowaty . pęknięcia zgniotowe (udarność)
<i>Ti</i>	67,1	41,6	21,1	11,2	79,9	43,1	37,4	5,7	71,4	16,0	



Rys. 2.
Własności 33% mosiądzu wyżarzzonego. *Cu* — procent miedzi, *H* — twardość, *R* — wytrzymałość na rozwaranie, *Q* — granica sprężystości, *U* — udarność. Nad i pod rysunkiem oznaczenia odtleniacza.

Rys. 3.
Własności 33% mosiądzu wyżarzzonego. φ — przewężenie, *A* — wydłużenie całkowite, *a* — wydłużenie równomierne, *b* — wydłużenie przewężeniowe, *T* — wskaźnik proporcjonalny do pracy zerwania.

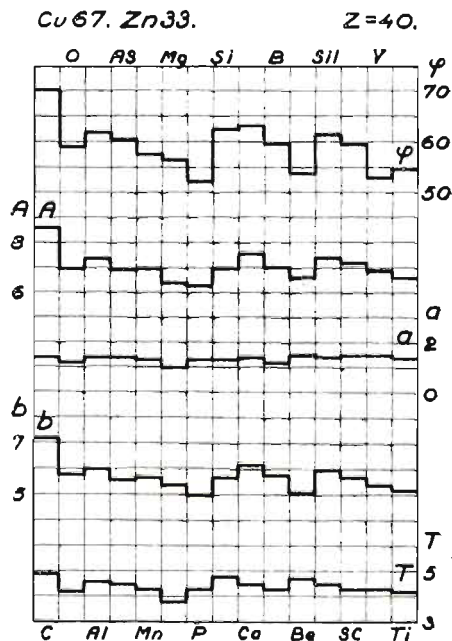




Rys. 4.

Właściwości 33% mosiądzu zgniecione-
go. *H*—twardość, *R*—wytrzymałość
na rozerwanie, *Q*—granica sprę-
żystości, *U*—udarność. Nad i pod
rysunkiem oznaczenia odtleniacza.

Rys. 5.
Właściwości 33% mosiądzu zgnie-
czonego. φ —przewężenie, *A*—wy-
dłużenie całkowite, *a*—wydłuże-
nie równomierne, *b*—wydłużenie
przewężeniowe *T*—wskaźnik pro-
porcjonalny do pracy rozerwania.



TABLICA II.
Odtlenianie 33%₀ mosiądzu o zgnioście 40%₀,
Oznaczenia jak w tablicy I.

D	Cu	R	Q	U	H	A	a	b	φ	T	Uwagi
C	67,4	59,7	46,5	3,2	153,5	8,6	7,2	1,4	70,2	4,9	
O	67,5	62,1	49,2	3,7	151,0	7,0	5,8	1,2	59,0	4,2	
Al	67,4	63,6	55,2	2,8	158,6	7,4	6,0	1,4	61,8	4,6	
AS	66,6	66,0	56,2	2,5	166,6	7,0	5,6	1,4	60,4	4,5	
Mn	67,2	63,8	54,2	2,8	165,0	7,0	5,7	1,3	57,5	4,3	
Mg	67,2	62,2	50,6	2,5	157,1	6,4	5,4	1,0	56,4	3,8	met. porowaty
P	67,3	69,5	61,2	1,5	170,4	6,3	5,0	1,3	52,2	4,3	
Si	67,0	69,7	64,5	2,5	170,3	7,0	5,7	1,3	62,4	4,8	
Ca	67,0	61,6	52,2	2,8	159,0	7,6	6,2	1,4	63,1	4,5	
B	66,9	63,6	54,2	2,1	158,0	7,0	5,8	1,2	59,5	4,3	pęknięcia zgniotowe (udarność)
Be	66,9	73,3	65,9	0,9	183,0	6,6	5,1	1,5	53,8	4,7	
Sil	66,9	63,4	52,4	2,8	165,3	7,4	6,0	1,4	61,3	4,5	
SC	66,9	61,6	52,5	2,8	160,1	7,2	5,7	1,5	59,5	4,3	pęknięcia zgniotowe (udarność)
V	67,4	63,5	55,3	3,6	166,6	6,9	5,4	1,5	53,0	4,3	} met. porowaty pęknięcia zgniotowe (udarność)
Ti	67,1	64,9	56,0	3,7	162,0	6,6	5,2	1,4	54,7	4,2	

Dla mosiądzów wyżarzonych najlepsze własności mechaniczne otrzymano przez stopienie czystych metali w tyglu grafitowym (C. rys. 2 i 3).

Utlenienie przez stopienie w piecu gazowym zmniejsza dosyć znacznie zalety techniczne stopu zwłaszcza jego wydłużenie, bez dostatecznej kompensacji przez zwiększenie wytrzymałości na rozerwanie i granicy sprężystości, co widać ze wskaźnika pracy zerwania *T* (rys. 3).

Kiedy własności mosiądzu zostaną obniżone przez utlenienie trudno jest przywrócić mu jego zalety przez użycie odtleniacza. Jeszcze substancje zawierające glin (*Al*, *Sil*, *SC*) działają dosyć korzystnie, zwłaszcza alpac (*Sil*) łatwy do wprowadzenia z powodu niskiej temperatury topienia wyrównuje słaby spadek wydłużenia przez znaczne zwiększenie wytrzymałości na rozerwanie.

Korzystniejsze działanie alpaxu niż glinu czystego można wytłómaczyć łatwiejszym wydzieleniem żużli pod postacią krzemianów niż tlenków glinu.

Przeciwnie, odtleniacze najczęściej stosowane, mianowicie mangan, a zwłaszcza fosfor, dały wyraźnie ujemne wyniki.

Także niekorzystnym okazał się magnez, który daje stop porowaty, co było już dawniej znane.

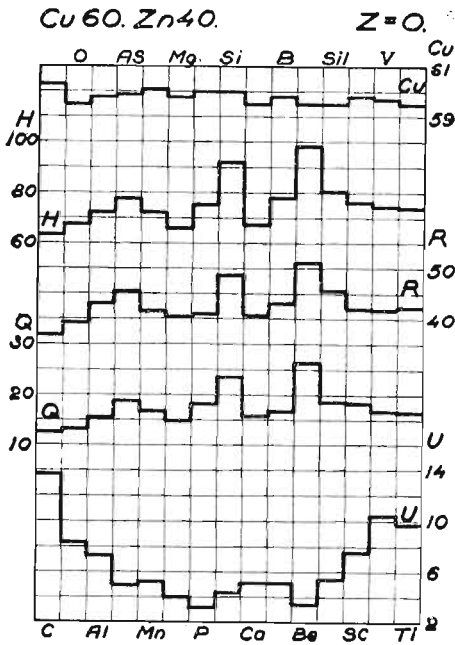
Trzeba zauważyć, że ani beryl, ani wanad nie dały zadawalających wyników, których wolno było po nich się spodziewać.

Dla stopów zgniecionych działanie odtleniaczy nie zaznacza się w taki sam sposób, jak dla wyżarzonych, gdyż wydłużenie równomierne zanika prawie zupełnie i nie może już służyć do oznaczenia wartości odtleniacza.

Mimo tego mosiądz czysty (*C*, rys. 4 i 5) zachowuje jeszcze pierwsze miejsce. Wartość alpaxu, jako odtleniacza jest także potwierdzona, a można uważać za zadawalające odtlenianie krzemem (*Si*), berylem (*Be*) i wapniem (*Ca*), które zaznacza się mniej korzystnie w mosiądzach wyżarzonych. Najbardziej ujemne wyniki dał magnez i fosfor.

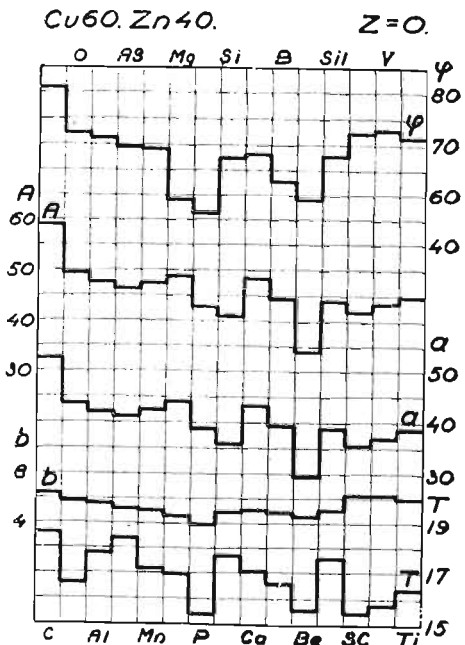
TABLICA III.
Odtlenianie 40% mosiądzu wyżarzonego.
Oznaczenia jak w tablicy I.

<i>D</i>	<i>Cu</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>U</i>	<i>H</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	φ	<i>T</i>	Uwagi.
<i>C</i>	60,3	36,8	12,6	13,7	63,6	58,9	52,5	6,4	81,0	18,6	
<i>O</i>	59,5	39,2	13,3	8,3	67,7	49,4	43,6	5,8	72,3	16,6	
<i>Al</i>	59,8	43,0	15,6	7,3	72,5	47,6	42,0	5,6	71,4	17,8	
<i>AS</i>	59,9	45,5	18,8	4,9	77,9	46,3	41,1	5,2	69,6	18,4	
<i>Mn</i>	60,1	41,5	16,8	5,2	72,5	47,4	42,4	5,0	69,2	17,2	
<i>Mq</i>	59,8	40,4	14,9	4,0	66,0	48,7	44,1	4,6	59,0	17,0	met. porowaty
<i>P</i>	60,0	41,0	18,3	3,2	75,5	42,7	38,8	3,9	56,4	15,4	
<i>Si</i>	60,0	48,6	23,7	4,4	92,2	40,9	35,9	5,0	67,5	17,7	
<i>Ca</i>	59,5	40,6	15,8	5,1	67,4	48,4	43,3	5,1	68,3	17,1	met. porowaty
<i>B</i>	59,8	43,0	16,9	5,1	78,1	44,4	39,5	4,9	62,8	16,6	
<i>Be</i>	59,5	51,1	26,5	3,4	98,5	34,1	29,5	4,6	59,1	15,6	
<i>Sil</i>	59,5	45,7	18,7	5,4	80,6	44,0	38,9	5,1	67,9	17,6	
<i>SC</i>	59,8	41,9	18,5	7,5	76,3	42,0	35,6	6,4	72,4	15,5	pęknięcia zgniotowe (udarność)
<i>V</i>	59,7	41,7	16,9	10,4	74,8	43,5	37,1	6,4	73,0	15,8	} met. porowaty
<i>Ti</i>	59,5	42,2	16,6	9,7	74,2	44,8	38,8	6,0	71,5	16,4	



Rys. 6.

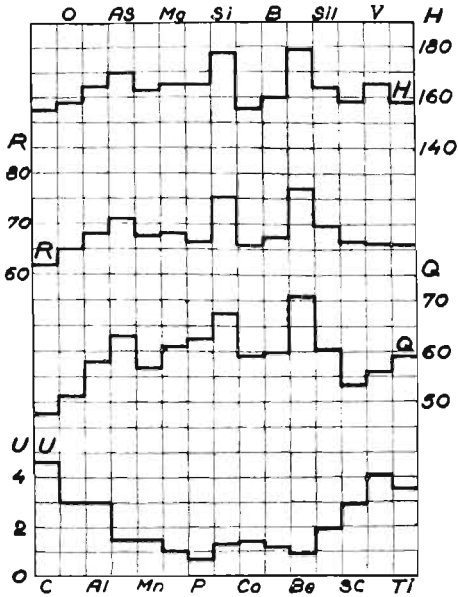
Własności 40% mosiądzu wyżarzonego. *Cu* — procent miedzi, *H* — twardość, *R* — wytrzymałość na rozzerwanie, *Q* — granica sprężystości, *U* — udarność. Nad i pod rysunkiem oznaczenia odtleniacza.



Rys. 7.

Własności 40% mosiądzu wyżarzonego. φ — przewężenie, *A* — wydłużenie całkowite, *a* — wydłużenie proporcjonalne, *b* — wydłużenie przewężeniowe, *T* — wskaźnik proporcjonalny do pracy rozzerwania.

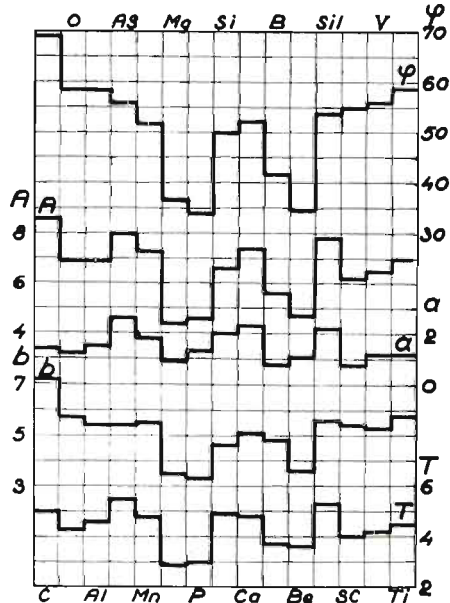
Cu60. Zn40. Z=40



Rys. 8.

Własności 40% mosiądzu zgniecione-go. H — twardość, R — wytrzymałość na rozzerwanie, Q — granica sprężystości, U — udarność. Nad i pod rysunkiem oznaczenia odtlenciacza.

Cu60. Zn40. Z=40.



Rys. 9.

Własności 40% mosiądzu zgniecione-go. ψ — przewężenie, A — wydłużenie całkowite, a — wydłużenie proporcjonalne, b — wydłużenie przewężeniowe, T — wskaźnik proporcjonalny do pracy rozzerwania.

Mosiądz 40%. Wyniki pomiarów są zestawione w tablicach III i IV i podane na wykresach 6, 7, 8 i 9.

Dla mosiądzu 40% stop otrzymany przez stopienie czystych metali w tyglu grafitowym daje także najlepsze własności (znak *C*, rys. 6 i 7).

Wpływ utlenienia jest bardziej szkodliwy dla mosiądźców 40% niż dla 33% (znak *O*).

Jeżeli przyjąć jako kryterjum pracę rozerwania (*T*, rys. 7), najlepsze wyniki otrzymujemy przy odtleniaczach zawierających krzem (*AS*, *Si*, *Sil*). Odtleniacze te podnoszą w większym stopniu wytrzymałość na rozerwanie i granicę sprężystości, niż obniżają wydłużenie mosiądzu utlenionego.

TABLICA IV.

Odtlenianie 40% mosiądzu o zgnioście 40%.

Oznaczenia jak w tablicy I.

<i>D</i>	<i>Cu</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>U</i>	<i>H</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	φ	<i>T</i>	Uwagi
<i>C</i>	60,3	61,7	47,7	5,2	154,8	8,6	7,2	1,4	69,0	5,0	
<i>O</i>	59,5	64,8	51,1	3,0	158,0	6,9	5,7	1,2	58,6	4,3	
<i>Al</i>	59,8	68,0	58,5	3,0	164,2	6,9	5,4	1,5	58,5	4,6	
<i>AS</i>	59,9	70,9	63,0	1,5	170,0	8,0	5,4	2,6	56,0	5,5	
<i>Mn</i>	60,1	67,5	56,8	1,5	163,0	7,3	5,5	1,8	51,8	4,8	
<i>Mg</i>	59,8	68,1	61,1	1,0	165,0	4,4	3,5	0,9	36,8	2,9	met. porowaty
<i>P</i>	60,0	66,5	62,6	0,7	165,0	4,6	3,3	1,3	34,1	3,0	
<i>Si</i>	60,0	75,3	67,5	1,3	177,7	6,6	4,6	2,0	50,0	4,9	
<i>Ca</i>	59,5	65,8	59,2	1,4	155,6	7,4	5,1	2,3	52,2	4,8	met. porowaty
<i>B</i>	59,8	67,5	59,8	1,2	160,0	5,6	4,8	0,8	41,7	3,7	
<i>Be</i>	59,5	77,0	71,0	0,9	178,9	4,7	3,6	1,1	34,7	3,6	
<i>Sil</i>	59,5	69,7	60,5	1,9	163,9	7,8	5,6	2,2	53,8	5,3	
<i>SC</i>	59,8	66,5	53,4	2,9	158,4	6,2	5,4	0,8	55,0	4,0	pęknięcia zgniotowe (udarność)
<i>V</i>	59,7	66,1	56,1	4,1	165,3	6,5	5,3	1,2	56,1	4,2	} met. porowaty
<i>Ti</i>	59,5	66,0	59,0	3,5	158,4	7,0	5,8	1,2	58,9	4,5	

Poprawienie udarności otrzymujemy przez użycie wanadu (V) i tytanu (Ti) z małym obniżeniem pracy zerwania. Wyraźnie szkodliwy wpływ wywiera fosfor (P), zwłaszcza na udarność.

Mangan (Mn) wpływa nieznacznie, nie polepszając wyraźnie żadnej własności mosiądzu utlenionego.

Dla mosiądzów zgniecionych, wpływ odtleniaczy kształtuje się podobnie jak dla wyżarzonych.

Pierwsze miejsce mają tu odtleniacze zawierające krzem (As , Sil , Si), pozwalające nawet otrzymać większą pracę rozerwania od pracy mosiądzu czystego.

Zwiększenie udarności wywołują wanad (V) i tytan (Ti) nie zmieniając znacznie innych własności. Jest to jednak, być może, jedynie pozorny wynik spowodowany przez drobne pęknięcia przy walcowaniu (rys. 1).

Znaczna kruchość jest wywołana magnezem (Mg) i fosforem (P).

Streszczenie. 1. Badanie odtleniania mosiądzu 33 i 40% przeprowadzono przez porównanie własności mechanicznych mosiądzu utlenionego, z własnościami nieutlenionego i własnościami mosiądzów poddanych działaniu odtleniaczy (Al , B , Be , Ca , Mn , Mg , P , Si , Ti , V , dwa stopy $Al-Si$ i jeden $Al-Ca-Si$). Wszystkie odtleniacze używane były w ilości 0,3%.

2. Mierzono dla stopów wyżarzonych i dla stopów zgniecionych twardość, wytrzymałość na rozerwanie, granicę sprężystości, przewężenie, wydłużenie całkowite, równomierne i przewężeniowe oraz udarność i obliczono wskaźnik proporcjonalny do pracy rozerwania.

3. Dla mosiądzu 33% najlepsze wyniki dał stop nieutleniony podczas topienia. Między odtleniaczami najlepszymi okazały się stopy zawierające glin, zwłaszcza alpax (87% Al , 13% Si). Wyraźnie szkodliwie działają magnez, mangan i zwłaszcza fosfor.

4. Dla mosiądzów 40% najlepsze wyniki dał stop nieutleniony. Między odtleniaczami okazały się najlepszymi zawierające krzem, a zwłaszcza stop zawierający pozatem 50% Al . Pod pewnymi względami korzystnymi okazały się wanad i tytan. Fosfor wpływa zawsze szkodliwie.

5. Najlepszy mosiądz otrzymywano, gdy utlenianie jego podczas topienia uniemożliwiało środowisko silnie redukujące, np. węgiel. Działanie odtleniaczy na mosiądze utlenione dawało słabsze wyniki. Najlepszymi okazały się stopy $Al-Si$.

R É S U M É.

Sur la désoxydation des laitons¹⁾
par M.M. W. Broniewski et W. Lewandowski.

1. La désoxydation des laitons à 33 et à 40 p. 100 de zinc a été étudiée en comparant les propriétés mécaniques de l'alliage ayant subi l'oxydation, avec les propriétés de l'alliage non oxydé, fondu dans des creusets de graphite, ou ayant subi la désoxydation par l'effet de treize désoxydants (*A, B, Be, Ca, Mn, Mg, P, Si, Ti, V*, deux alliages *Al-Si* et un alliage *Al-Ca-Si*). Tous les désoxydants étaient introduits dans la proportion de 0,3 p. 100.

2. Ont été mesurés pour chaque alliage à l'état recuit et à l'état écroui, la dureté, la résistance à la traction, la limite élastique, la striction, l'allongement du à la striction, la résilience et un facteur proportionnel au travail de rupture à la traction.

3. Pour les laitons à 33 p. 100 de zinc les meilleurs résultats sont observés lorsque l'alliage n'avait pas été oxydé. Entre les désoxydants, le meilleur effet produisaient les alliages contenant l'aluminium, surtout l'alpax (87 *Al*, 13 *Si*), un état nettement défavorable était produit par le magnésium le manganèse et surtout par le phosphore (fig. 2—5).

4. Pour les laitons à 40 p. 100 de zinc les meilleurs résultats étaient obtenus pour l'alliage pur et par l'effet désoxydant des alliages contenant le silicium, surtout alliage à 50 p. 100 d'aluminium. Un résultat favorable sous certains rapports était produit par le titane et le vanadium. Le phosphore se montre très nuisible (fig. 6—9).

5. D'une façon générale, le meilleur laiton est obtenu lorsque l'oxydation se trouve empêchée par la fusion des métaux constituants dans un milieu fortement réducteur par la présence de carbone.

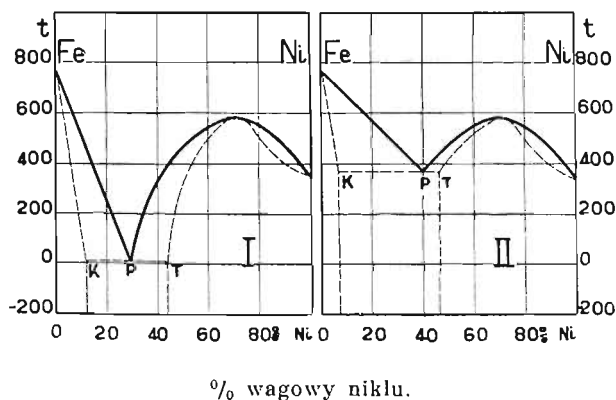
L'action des désoxydants sur les laitons oxydés donne toujours un effet moins favorable. Les meilleurs résultats sont encore obtenus par l'emploi d'alliages aluminium-silicium.

¹⁾ Revue de Fonderie Moderne, 27, (1933), p. 175.

O budowie stopów żelaza z niklem.

Zarys historyczny. Stopy żelaza z niklem stanowią główny składnik ważnych dla przemysłu stali niklowych. W przyrodzie wchodzi one w skład meteorytów, w których odróżnić można¹⁾ trzy składniki: jednorodny *kamacyt*, zawierający poniżej 7% niklu, jednorodny *tenit* zawierający powyżej 30% niklu i niejednorodny *plesyt* o składzie pośrednim.

Budowę tę starali się wyjaśnić Osmond i Cartaud²⁾, podając przedstawione na rys. 1 wykresy prawdopodobnych przemian w stopach żelaza z niklem.



Rys. 1. Wykres przemian stopów żelaza z niklem przy oziębianiu (I) i przy ogrzewaniu (II) według Osmonda i Cartauda.

Według tych wykresów kamacyt (*K*) i tenit (*T*) odpowiadają roztworom stałym granicznym, zaś plesyt (*P*) eutektoidowi. Zazna-

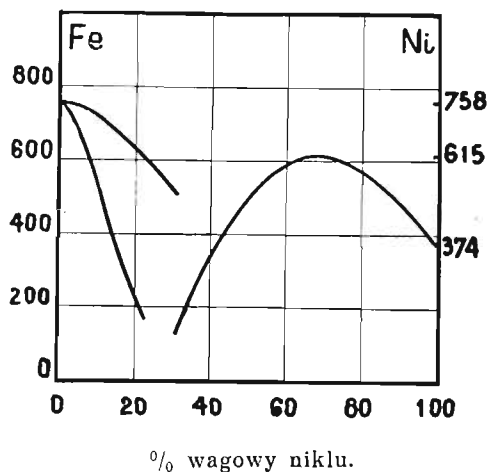
¹⁾ v. Reichenbach, Pogg. Ann. 114, (1861).

²⁾ Osmond i Cartaud, Revue de Métall., 1, (1904), str. 69.

czyć jednak należy, że budowę właściwą meteorytom otrzymać można dla stopów żelaza z niklem tylko w wyjątkowych warunkach¹⁾.

Sprawie budowy stopów żelaza z niklem poświęcono dość liczne badania, z których podamy tylko kilka najważniejszych.

Praca Hegga²⁾ nad magnetycznymi własnościami (rys. 2) potwierdza naogół dane Osmonda, ale autor nie wyciąga żadnych wniosków dotyczących budowy stopów. Natomiast Weiss i Foex³⁾ na podstawie analogicznej pracy przyjmują istnienie związku Fe_2Ni .



Rys. 2. Wykres przemiany magnetycznej stopów żelaza z niklem według Hegga.

Guillaume⁴⁾ w swych klasycznych badaniach nad rozszerzalnością stopów żelaza z niklem twierdzi, że „stopy wykazujące najwyraźniejsze zjawiska odpowiadają w przybliżeniu wzorom Fe_2Ni i Fe_3Ni ”. Pomiary nad rozszerzalnością w zależności od temperatury przeprowadza Chevenard⁵⁾, otrzymując dla współczynników rozszerzalności wyniki podane na rys. 3.

¹⁾ Benedicks, *Revue de Métall.*, 8, (1911), str. 85.

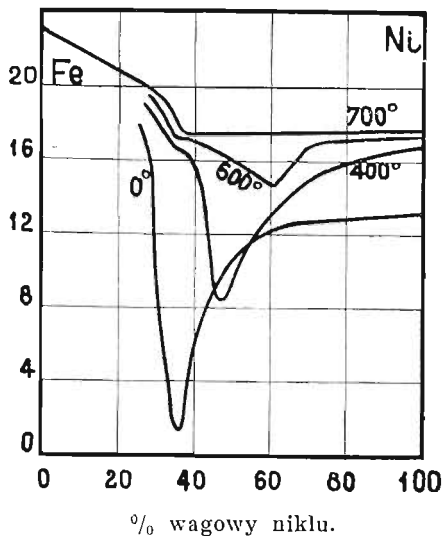
²⁾ Hegg, *Arch. de Genève*, 29, (1910), str. 592; 30, (1910), str. 15.

³⁾ Weiss i Foex, *Arch. de Genève*, 31, (1911), str. 5 i 89; *Journ. de Phys.*, 1, (1911), str. 745.

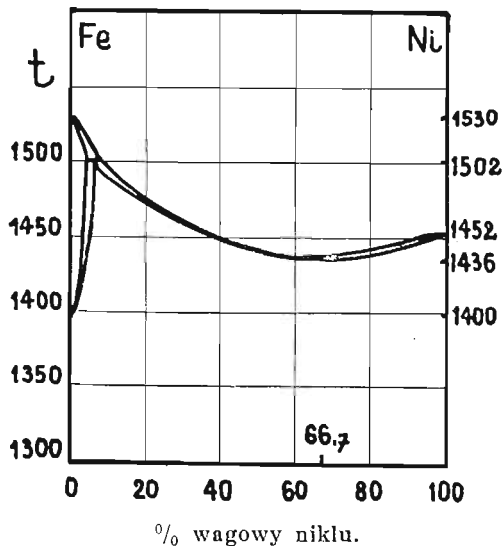
⁴⁾ Guillaume, *Contribution à l'étude des alliages*. Paris, 1901, str. 459.

⁵⁾ Chevenard C. R., 159, (1914), str. 175; *Revue de Métall.*, 11, (1914), str. 841.

Krzywa topliwości wykazuje minimum w pobliżu składu $FeNi_2$ jak to widać na wykresie Hansona i Freemana¹⁾ przedstawionym na rys. 4.



Rys. 3. Spółczynniki rozszerzalności stopów żelaza z niklem przy 0°, 400°, 600° i 700° według Chevenarda.



Rys. 4. Krzywa topliwości stopów żelaza z niklem według Hansona i Freemana.

¹⁾ Hanson i Freeman, Journ. Iron a. Steel Inst., 107, (1923), str. 302.

Własności elektryczne stopów żelaza z niklem badali zwłaszcza Ruer i Schüz¹⁾, Chevenard²⁾, Schulze³⁾ oraz Sizoo i Zwikker⁴⁾. Badania te nie dają jednak dostatecznie zgodnych wyników, co w pewnym stopniu może być wytłumaczone zanieczyszczeniami (*C*, *Mn*, *Si*), których łączna zawartość w badanych stopach wahała się od 0,5 do 1%.

Analiza rentgenograficzna wskazuje, według Andrews⁵⁾ do 25% niklu układ siatki przestrzennie centryczny, zaś powyżej 30% układ płaskocentryczny. Pomiędzy 25 i 30% niklu daje się zauważyć mieszanina obu układów.

Przygotowanie próbek. Jako metali wyjściowych użyliśmy w naszych badaniach żelaza i niklu elektrolitycznego. Metale stapiano w próżni pieca indukcyjnego wysokiej częstotliwości. Gdy przywracano w piecu ciśnienie atmosferyczne wznosił się stop do rurki kwarcowej, zatopionej na jednym końcu jak do rurki barometrycznej.

W ten sposób przygotowane próbki o 5 mm średnicy i 115 mm długości podlegały ujednorodnieniu przez wyżarzanie w próżni w ciągu 100 godzin przy 950°. Po tej obróbce termicznej stopy wykazywały pod mikroskopem jednorodną budowę z wyjątkiem próbek zawierających od 28 do 32% niklu, które składały się z mieszaniny dwóch faz.

Szczupły zakres mieszanin spowodowany był przez wysoką temperaturę obróbki, gdyż przy wyżarzaniu przez taki sam okres czasu przy 700°, dolna granica mieszanin rozpoczynała się już w pobliżu 5% niklu, przy niezmiennym położeniu granicy górnej.

Pomiary. Opór elektryczny, zdolność termoelektryczna, rozszerzalność i twardość mierzone były metodami wskazanymi w jednej z poprzednich prac⁶⁾.

Pomiar napięcia elektrolitycznego odbywał się w normalnym roztworze azotanu amonowego z dodatkiem 1% azotanu żelaza i 1% azotanu niklu. Anodę stanowiła elektroda rtęciowo-kalomełowa oddzielona normalnym roztworem chlorku potasu. Pomiaro-

1) Ruer i Schüz, *Métallurgie*, 7, (1910), str. 415.

2) Chevenard, C. R., 182, (1926), str. 1338; *Revue du Nickel* t. 3 Nr. 2.

3) Schulze, *Z. f. Phys.*, 50, (1928), str. 448.

4) Sizoo i Zwikker, *Zs. f. Metallk.*, 21, (1929), str. 125.

5) Andrews, *Phys. Review*, 17, (1921), str. 261; 18, (1921), str. 245.

6) Broniewski i Strasburger. O budowie stopów miedzi z cynkiem, *Prace Zakładu Metalurgicznego Pol. Warsz.* t. III, 1933, str. 3.

wym aparatem był elektrometr kwadrantowy, zaś jednostką porównawczą ogniwo Westona.

Podatność magnetyczną mierzono za pomocą magnetometru: *Cambridge magnetic bridge permeameter*. Przyrząd ten pozwalał na badanie własności magnetycznych stosunkowo małych próbek ($d=5$ mm, $l=115$ mm) używanych do innych naszych pomiarów. Dokładne wyniki były otrzymywane przez możliwość skompensowania zapomocą dodatkowej cewki oporu magnetycznego warstewki powietrza pomiędzy biegunami jarzma i końcami próbki. Próbki podlegające badaniu zaopatrywano w 100 zwojów drutu miedzianego o średnicy 0,2 mm.

Zarówno permeametr jak i należny do niego galwanometr balistyczny były przez nas kalibrowane przed rozpoczęciem pomiarów.

Bezpośrednio określona zapomocą magnetometru przenikalność magnetyczna pozwalała na obliczenie podatności magnetycznej K oraz innych współczynników magnetycznych zapomocą znanych wzorów

$$K = \frac{\mu - 1}{4\pi} = \frac{J}{h} = \chi d$$

gdzie J oznacza stopień namagnetyzowania, h — natężenie pola magnetycznego, χ — współczynnik namagnesowania i d gęstość próbki.

Straty energii w cyklu histerezy wyznaczono przez pomiar tego cyklu w granicach 150 gaussów i przez planimetrowanie jego pola.

Wyniki badań. Wyniki naszych pomiarów nad własnościami elektrycznymi stopów żelaza z niklem zostały przedstawione w tabelicy I-szej i na rys. 5 i 6.

Wykresy przewodnictwa elektrycznego przy 0 i 100° (C_0 i C_{100} , rys. 5) wykazują znaczny spadek pomiędzy 25 i 35% niklu. Krzywa zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (α , rys. 5) osiąga pierwsze swe maximum w zakresie tego spadku, przy 27% niklu, drugie zaś maximum znajduje się w pobliżu składu $FeNi_2$.

Krzywe średniej zdolności termoelektrycznej pomiędzy 0 i -78° oraz pomiędzy 0 i 100° (p , rys. 6) osiągają wspólne minimum w pobliżu 27% niklu. Natomiast następne maximum i minimum tych krzywych nie zachodzą przy tych samych składach stopów.

Zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą może być poprawnie wykreślona tylko w tym zakresie, gdzie żaden punkt



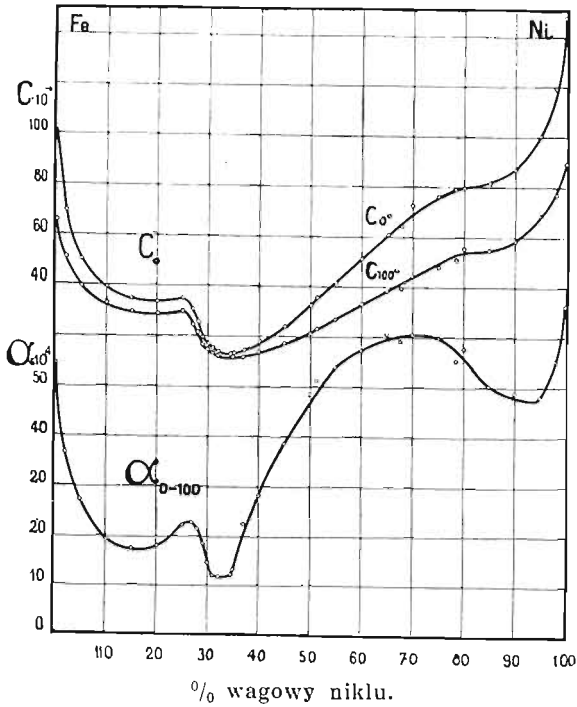
TABLICA 1.

Własności elektryczne.

$\% Ni$ — procenty ciężarowe niklu, C_0 — przewodnictwo elektryczne właściwe przy 0° , C_{100} — przewodnictwo elektryczne przy 100° , α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° , p_1 — średnia zdolność termoelektryczna pomiędzy -78° i 0° , p_2 — średnia zdolność termoelektryczna pomiędzy $+100^\circ$ i 0° , E — napięcie elektrolityczne maksymalne i minimalne w voltach.

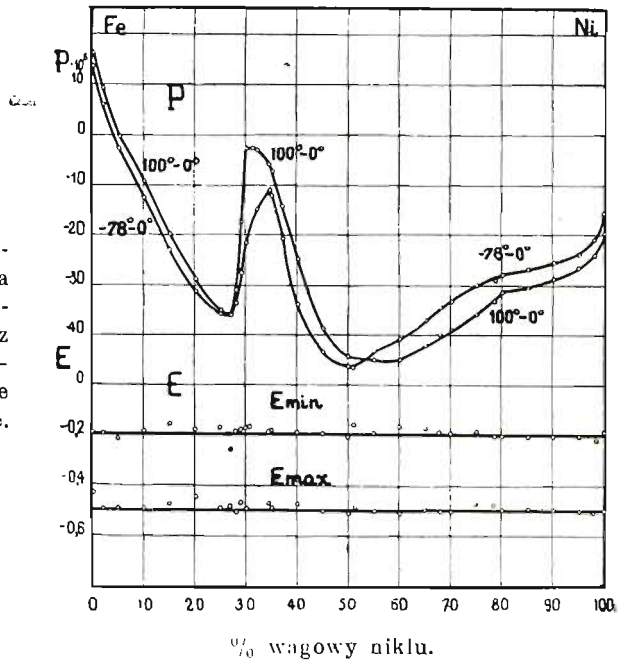
$\% Ni$	$C_0 \cdot 10^{-4}$	$C_{100} \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^4$	$p_1 \cdot 10^6$	$p_2 \cdot 10^6$	$E \text{ max.}$	$E \text{ min.}$
0	102,50	65,73	54,55	16,3	13,7	-0,192	-0,436
2	69,65	51,08	36,45	9,1	6,2	-0,198	-0,495
5	50,05	39,37	27,10	-0,4	-2,8	-0,223	-0,493
10	39,07	32,79	19,20	-9,4	-12,4	-0,192	-0,495
15	34,65	29,55	17,35	-20,0	-23,1	-0,160	-0,477
20	33,65	28,54	17,75	-29,1	-31,3	-0,183	-0,449
25	34,75	28,47	22,15	-35,3	-35,8	-0,175	-0,493
27	30,25	24,67	22,51	-36,3	-36,4	-0,180	-0,501
28	25,65	21,18	21,32	-33,7	-31,6	-0,191	-0,489
29	19,20	16,38	18,49	-27,6	-17,4	-0,176	-0,479
30	16,47	14,39	14,57	-21,8	-2,7*	-0,176	-0,495
31	15,05	13,36	11,62	-29,8	-2,7*	-0,181	-0,490
32	13,66	12,27	11,38	-14,9	-3,3*	-0,179	-0,494
34,5	12,87	11,52	11,75	-11,2	-6,4	-0,192	-0,474
35	13,06	11,56	13,02	-12,3	-7,3	-0,189	-0,495
37	14,22	11,64	22,25	-20,9	-14,0		
40	17,92	14,01	27,90	-33,9	-25,0	-0,195	-0,477
45	23,75	17,17	38,50	-45,8	-38,9	-0,198	-0,509
50	32,04	21,56	48,55	-46,5	-44,5	-0,211	-0,516
51,2	35,22	23,19	51,32	-46,7	-46,1	-0,163	-0,487
55	41,15	26,74	53,95	-43,3	-45,1	-0,195	-0,506
60	51,00	33,13	57,35	-41,0	-45,1	-0,169	-0,516
65	60,45	38,12	60,50	-37,3	-42,3	-0,175	-0,496
67,8	63,55	39,25	59,10	-34,5	-39,9	-0,192	-0,506
70	72,45	44,41	60,60	-35,5	-38,9	-0,198	-0,506
75	76,20	47,80	59,65	-30,1	-35,9	-0,188	-0,471
78,5	79,03	50,96	55,10	-29,3	-33,4	-0,206	-0,480
80	79,40	55,35	57,65	-28,1	-31,6	-0,204	-0,500
85	81,80	54,30	50,15	-27,6	-30,6	-0,210	-0,496
90	86,90	58,36	48,85	-25,7	-28,5	-0,207	-0,500
95	100,20	68,90	48,05	-24,0	-26,8	-0,204	-0,506
98	119,60	76,92	55,45	-21,1	-24,2	-0,220	-0,510
100	148,20	89,30	65,92	-15,2	-19,5	-0,191	-0,500

Znak * oznacza pomiary niepewne wobec przemian zachodzących w stopach w granicach temperatur pomiarowych.



Rys. 5. C_0 — przewodnictwo elektryczne przy 0° , C_{100} — przewodnictwo przy 100° , α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° .

Rys. 6. p — średnia zdolność termoelektryczna odniesiona do ołowiu pomiędzy 0 i 100° oraz pomiędzy 0 i -78° , E — napięcie elektrolityczne maksymalne i minimalne.



przełomowy nie zachodzi w zakresie stosowanych temperatur. Dla stopów zawierających powyżej 40% niklu własność ta obliczona na podstawie przytoczonych w tablicy I danych wykazuje minimum w pobliżu składu $FeNi_2$.

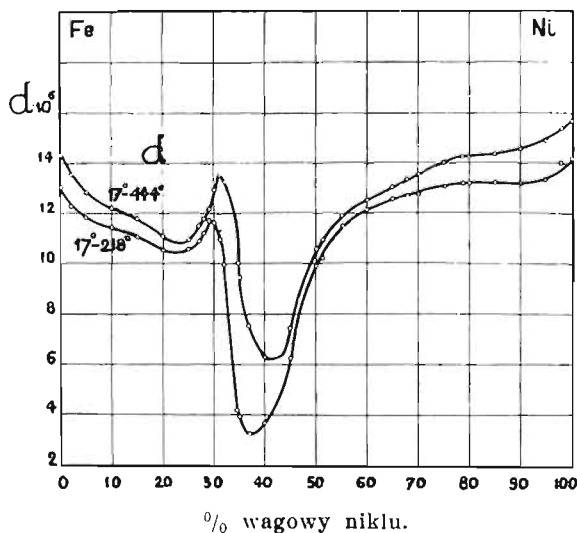
Napięcie elektrolityczne (E , rys. 6) nie daje poznać żadnych punktów szczególnych ani przez maxima ani przez minima swych wartości, gdyż punkty doświadczalne rozrzucone są dokoła linii prostych w granicach błędów doświadczalnych.

Dane dotyczące rozszerzalności, twardości i straty energii w zmiennem polu magnetycznym wskazane zostały w tablicy II i na rysunkach 7, 8 i 9.

Na rys. 7 widzimy, że średnie współczynniki rozszerzalności pomiędzy 17 i 218° (temperatura wrzenia naftaliny) oraz pomiędzy 17 i 444° (temperatura wrzenia siarki), przechodzą kolejno przez maximum i przez minimum, które przesuwają się w kierunku niklu, w miarę wzrostu temperatury.

Na krzywej twardości (rys. 8) zauważyć się daje maximum dochodące do 242 jednostek dla stopu o 25% niklu, poczem twardość szybko spada do 116 jednostek przy 35% niklu i już powoli się zmniejsza aż do czystego niklu ($H=75$).

Wykres strat energii w cyklu histerezy (rys. 9) ma przebieg analogiczny do wykresu twardości.



Rys. 7. Średni współczynnik rozszerzalności pomiędzy 17 i 218° oraz pomiędzy 17 i 444°.

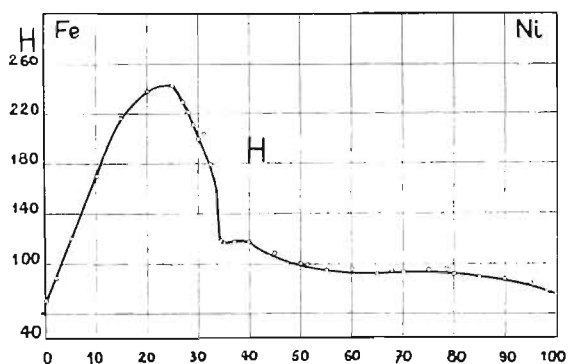
TABLICA II.

$\% Ni$ — procenty ciężarowe niklu, d_1 — średni współczynnik rozszerzalności linjowej pomiędzy 17 i 218°, d_2 — średni współczynnik rozszerzalności pomiędzy 17 i 444°, H — twardość Brinella, W — praca cyklu histerezy w polu ± 150 gaussów odniesiona do 1 cm³ i wyrażona w ergach.

$\% Ni$	$d_1 \cdot 10^6$	$d_2 \cdot 10^6$	H	$W \cdot 10^{-3}$
0	13,05	14,35	70	8,2
2	12,27	13,50	88	10,0
5	11,80	12,82	120	12,0
10	11,42	12,21	169	20,8
15	11,08	11,78	216	48,0
20	10,56	11,10	237	51,6
25	10,57	10,93	242	60,0
27	10,87	11,48	229	42,0
28	11,20	11,75	221	31,6
29	11,70	12,15	210	18,4
30	11,58	12,89	199	10,6
31	10,96	13,47	203	8,6
32	9,66	13,23	178	4,2
34,5	4,13	10,02	117	2,0
35	3,92	9,44	116	2,0
37	3,22	7,55	118	4,4
40	3,68	6,29	117	6,8
45	6,25	7,44	109	4,0
50	9,92	10,55	100	4,8
51,2	10,19	10,92	99	6,0
55	11,50	11,90	94	5,2
60	12,13	12,53	96	3,8
65	12,58	13,03	92	4,8
67,8	12,70	13,35	94	4,1
70	12,76	13,55	93	3,2
75	13,05	14,01	95	3,8
78,5	13,18	14,27	95	3,6
80	13,10	14,25	92	3,0
85	13,25	14,34	89	3,2
90	13,20	14,55	87	3,4
95	13,55	14,95	83	4,8
98	14,05	15,38	76	7,4
100	14,20	15,70	75	7,2

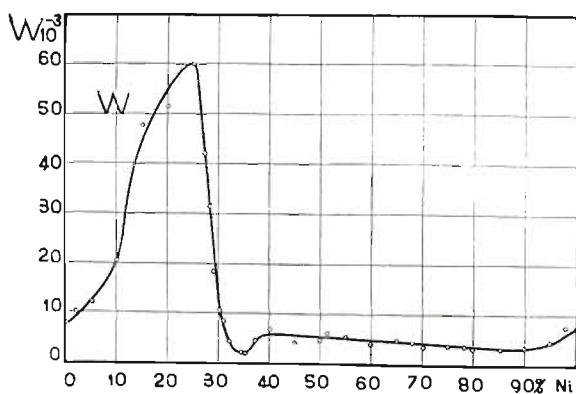
Osiąga on znaczne maximum dla stopu o 25% niklu, szybko spada do 32% i mało się zmienia następnie. Godnym uwagi jest fakt że dla stopów zawierających od 32 do 90% niklu straty przez histerezę są przeciętnie dwukrotnie mniejsze niż dla czystego żelaza, zaś w pobliżu stopu o 35% niklu straty te są nawet czterokrotnie mniejsze niż w żelazie.

Tablica III wskazuje podatność magnetyczną w polach 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500 i 800 gaussów.



% wagowy niklu.

Rys. 8. Twardość Brinella.



% wagowy niklu.

Rys. 9. Straty energii w cyklu histerezy w polu ± 150 gaussów.

TABLICA III.

Podatność magnetyczna.

$\% Ni$ — procenty ciężarowe niklu, h — pola magnetyczne w gaussach,
 K — podatność magnetyczna.

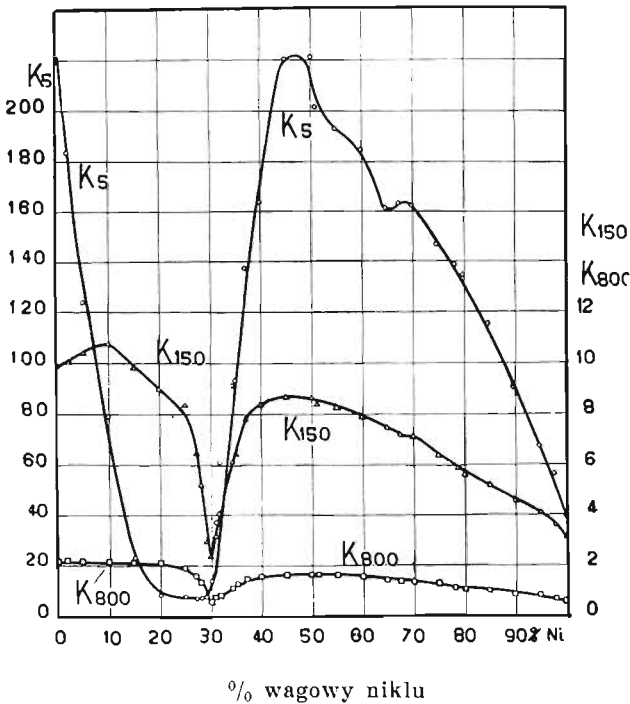
$\% Ni \backslash h$	5	10	25	50	100	150	200	300	500	800
0	223,4	126,8	52,0	27,1	14,3	9,96	7,72	5,38	3,37	2,16
2	184,0	117,7	53,7	28,4	14,5	10,1	7,86	5,50	3,44	2,18
5	124,6	112,5	52,2	28,0	15,0	10,4	8,10	5,65	3,49	2,20
10	78,8	67,7	43,7	24,0	15,1	10,9	8,20	5,62	3,44	2,16
15	23,3	30,6	26,1	19,6	13,2	9,85	7,78	5,45	3,37	2,13
20	9,00	11,5	20,0	16,9	11,9	9,05	7,36	5,21	3,26	2,07
25	8,24	9,35	17,0	15,8	11,1	8,31	6,55	4,75	3,00	1,92
27	7,20	8,40	14,3	13,0	8,77	6,56	5,41	3,85	2,50	1,62
28	7,40	9,00	13,1	10,8	7,00	5,16	4,03	2,93	1,89	1,27
29	8,84	9,63	9,36	6,84	4,16	3,05	2,35	1,65	1,13	0,85
30	14,3	11,4	7,64	5,24	3,35	2,41	1,89	1,35	0,86	0,57
31	37,6	28,1	13,9	7,97	4,44	3,22	2,48	1,76	1,09	0,69
32	61,8	41,4	20,8	11,3	5,96	4,02	3,02	2,03	1,24	0,79
34,5	91,2	60,7	32,6	18,0	9,28	6,23	4,69	3,13	1,88	1,18
35	92,6	66,4	33,9	18,4	9,47	6,35	4,78	3,19	1,92	1,20
37	137,2	87,9	42,2	21,9	11,2	7,79	5,85	3,92	2,35	1,47
40	163,6	102,1	47,6	24,8	12,6	8,40	6,33	4,23	2,54	1,60
45	220,0	120,8	51,6	26,0	13,0	8,72	6,54	4,36	2,6	1,64
50	220,6	119,9	51,0	25,7	12,8	8,59	6,45	4,30	2,58	1,62
51,2	201,4	115,9	49,8	25,2	12,6	8,45	6,34	4,24	2,55	1,60
55	193,2	111,5	49,4	24,8	12,4	8,31	6,24	4,17	2,51	1,57
60	185,0	107,5	46,9	23,7	11,9	7,93	5,95	3,98	2,39	1,50
65	160,6	97,6	44,3	22,4	11,2	7,49	5,63	3,76	2,26	1,42
67,8	163,6	96,4	42,7	21,6	10,8	7,21	5,40	3,61	2,17	1,36
70	162,4	92,8	41,6	21,2	10,6	7,08	5,31	3,55	2,13	1,33
75	146,2	83,7	37,4	19,0	9,54	6,37	4,80	3,20	1,92	1,21
78,5	138,6	79,2	35,3	17,8	8,93	5,95	4,46	2,98	1,79	1,12
80	134,6	75,7	33,4	16,7	8,38	5,58	4,19	2,80	1,68	1,05
85	115,6	67,7	31,1	15,6	7,82	5,22	3,91	2,61	1,56	0,98
90	89,8	51,2	24,1	13,3	6,84	4,57	3,44	2,29	1,38	0,86
95	67,2	40,7	19,8	11,1	6,03	4,06	3,06	2,04	1,24	0,78
98	56,4	33,7	17,0	9,70	5,21	3,55	2,69	1,48	1,09	0,71
100	38,8	24,8	13,8	8,02	4,43	3,10	2,38	1,62	0,98	0,60
P o d a t n o ś ć m a g n e t y c z n a K										

Podatności odpowiadające 5, 150 i 800 gaussom wyobrażone zostały na rys. 10.

Podatność magnetyczna w polu 5 gaussów (K_5) wykazuje płaskie minimum w pobliżu 27% niklu, wydatne maximum w pobliżu 50% niklu i znacznie mniejsze maximum w okolicy składu $FeNi_2$.

W miarę wzrostu pola podatność magnetyczna silnie spada, tak że skala wykresu K_{150} i K_{800} jest dziesięciokrotnie większa niż dla K_5 .

Podatność magnetyczna przy 150 gaussach (K_{150}) przechodzi przez maximum przy 10% niklu, którego nie wykazuje wykres K_5 . Minimum staje się ostrem i przesuwa się do 30% niklu; maximum przy 50% staje się płaskim, zaś w pobliżu składu $FeNi_2$ daje się zauważyć jedynie słabe przegięcie krzywej.



Rys. 10. Podatność magnetyczna K w polu 5, 150 i 800 gaussów.

Na krzywej podatności magnetycznej przy 800 gaussach (K_{800}) daje się zauważyć jako punkt szczególny jedynie minimum przy 30% niklu.

Wnioski. Na wykresach zbadanych przez nas własności fizycznych stopów żelaza z niklem najwyraźniej zaznaczają się punkty szczególne pomiędzy 25 a 35% niklu, nie odpowiadają one jednak określonym związkom chemicznym, gdyż, jak to już stwierdził Chevenard (rys. 3), położenie ich zmienia się z temperaturą. Tak, minimum współczynnika rozszerzalności, bliskie 35% niklu w temperaturze zwyczajnej występuje w 600° w pobliżu 60% *Ni*. Wytlumaczenie tych zjawisk obniżeniem przemiany A_3 żelaza aż do temperatury otoczenia wydaje się całkowicie wystarczającym.

W granicy tego obniżania punktów przełomowych niektóre krzywe na wykresach mogą mieć przebieg anormalny, jeśli zmiana stopu, zajdzie przy pomiarze.

Natomiast pewne fakty zmuszają nas do przyjęcia istnienia związku $FeNi_2$. Stopy o tym składzie bowiem: a) krzepną w stałej temperaturze (rys. 4); b) odpowiadają maximum krzywej, punktów Curie'ego (rys. 2); c) odpowiadają maximum krzywej współczynnika temperaturowego oporu elektrycznego (α , rys. 5); d) odpowiadają minimum krzywej zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą.

Inne krzywe ani potwierdzają ani zaprzeczają istnieniu tego związku. Przypuściwszy istnienie związku $FeNi_2$, który wydaje się posiadać tę samą siatkę przestrzenną co nikiel, możemy w sposób następujący interpretować budowę stopów żelaza z niklem:

- od 28% *Ni* roztwór stały $FeNi_2$ (lub *Ni*) w żelazie;
- od 28 „ 32% *Ni* mieszanina dwóch roztworów stałych granicznych;
- „ 32 „ 67,8% *Ni* roztwór stały żelaza w związku $FeNi_2$;
- „ 67,8 „ 100% *Ni* roztwór stały niklu w $FeNi_2$.

Kilka punktów szczególnych zauważonych w pobliżu składu Fe_2Ni można wytłumaczyć tem, że tej wartości odpowiada w przybliżeniu granica roztworu stałego żelaza w związku $FeNi_2$.

R É S U M É.

Sur la structure des alliages fer-nickel¹⁾
par MM. W. Broniewski et J. Smolinski.

Les alliages du fer avec le nickel ont été l'objet de nombreuses études concernant surtout la dilatation et les propriétés magnétiques. Leur structure paraît moins bien connue.

¹⁾ C. R. 196, (1933), p. 1793.

Dans notre étude, comme dans les précédentes, nous nous sommes astreints à mesurer un certain nombre de paramètres sur les mêmes échantillons. Comme métaux constituants nous avons employé le fer et le nickel électrolytiques. L'alliage fondu dans le vide d'un four à haute fréquence, montait dans un tube de silice de 5 mm, comme dans un tube barométrique, lorsque la pression atmosphérique se trouvait rétablie dans le four.

Les échantillons ainsi préparés subissaient une homogénéisation par recuit de 100 heures à 950° dans le vide et un refroidissement lent, en 24 heures, jusqu'à la température ordinaire. Les alliages après traitement montraient, à l'étude micrographique, une seule phase, exception faite des compositions entre 28 et 32 pour 100 de nickel où un mélange de deux phases fut mis en évidence.

Le résultat de notre étude est indiqué sur les figures reproduisant la conductivité électrique et le coefficient de température de la résistance électrique (fig. 5), le pouvoir thermoélectrique et la force électromotrice de dissolution (fig. 6), le coefficient de dilatation (fig. 7), la dureté (fig. 8), les pertes par cycle d'hystérésis (fig. 9) et la susceptibilité magnétique (fig. 10).

La dureté (fig. 8) et les pertes par hystérésis (fig. 9) n'avaient pas encore été étudiées, à notre connaissance, pour l'ensemble des alliages fer-nickel. Les courbes de ces deux paramètres ont une allure sensiblement analogue qui paraît autoriser l'hypothèse d'une dépendance mutuelle de ces deux propriétés. Il est aussi à remarquer que tous les alliages de 33 à 90 pour 100 de nickel ont une hystérésis très faible, inférieure à celle du fer et du nickel.

Les points singuliers les plus importants se manifestent entre 25 et 35 pour 100 de nickel, mais ne paraissent pas correspondre à des composés définis, n'étant pas liés à des compositions fixes, mais se déplaçant avec la température comme l'avait déjà montré M. Chevenard (fig. 3). Ainsi, le minimum du coefficient de dilatation, voisin de 35 pour 100 de nickel à la température ordinaire se manifesterait aux environs de 60 pour 100 de nickel à 600° . Du reste, l'interprétation de ces phénomènes, par l'abaissement des points de transformation du fer jusqu'à la température ordinaire paraît être amplement suffisante.

Par contre, certains faits forcent d'admettre la présence du composé $FeNi^2$. Ainsi les alliages de cette composition: *a*, se solidifient à température constante (fig. 4); *b*, correspondent au maxi-

mum de la courbe des points de Curie (fig. 2); *c*, correspondent au maximum de la courbe du coefficient de température de la résistance électrique (*a*, fig. 5); *d*, correspondent au minimum de la courbe de variation du pouvoir thermoélectrique avec la température.

Les autres courbes n'indiquent pas ce composé, mais n'excluent pas, non plus, sa présence.

En admettant l'existence de la combinaison $FeNi^2$, qui paraît avoir le même réseau que le nickel, la structure des alliages fer-nickel recevrait à la température ordinaire l'interprétation suivante:

Jusqu'à 28 pour 100 de *Ni*, solution solide de $FeNi^2$ dans le fer;

De 28 à 32 pour 100 de *Ni*, mélange de deux solutions solides limites;

De 32 à 67,8 pour 100 de *Ni*, solution solide du fer dans le $FeNi^2$;

A partir de 67,8 pour 100 de *Ni*, solution solide continue du nickel et du $FeNi^2$.

Les points singuliers remarqués au voisinage de la composition Fe^2Ni trouvent leur explication par le fait qu'à cette teneur correspondrait approximativement la limite de la solution solide du fer dans le composé $FeNi^2$.

M. ŚMIAŁOWSKI.

Pomiary napięcia elektrolitycznego w zależności od temperatury, jako metoda wykrywania przemian metali i stopów.

Wstęp. Praca W , którą możemy odebrać z ogniwa galwanicznego, odwracalnego, wyraża się według obu zasad termodynamiki wzorem (Gibbs¹⁾ Helmholtz²⁾):

$$W = U + T \frac{dW}{dT} \quad (1)$$

lub, ogólniej, wzorem doświadczalnym (Broniewski³⁾):

$$W = U + T \frac{dW}{dT} - \frac{T^2}{2!} \frac{d^2W}{dT^2} + \frac{T^3}{3!} \frac{d^3W}{dT^3} - \dots + \frac{T^n}{n!} \frac{d^n W}{dT^n} \quad (2)$$

gdzie U jest przejawem cieplnym reakcji czynnej w ogniwie, a T —temperaturą absolutną:

Ponieważ praca elektryczna:

$$W = n F E \quad (3)$$

(gdzie n oznacza wartościowość jonu, F —stałą Faraday'a, E —napięcie ogniwa), przeto wzór (1) otrzymać może również postać:

$$E = \frac{U}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (4)$$

¹⁾ W. Gibbs, Trans. Connect. Acad. 3, (1878), str. 509.

²⁾ H. v. Helmholtz, Berl. Akad. Sitzungsber. 1882, str. 22 i 825.

³⁾ W. Broniewski, J. phys. (4), 7, (1908), str. 934; Prace mat. - fiz. 20, (1909), str. 189.

Zależnie od wartości współczynnika $\frac{dW}{dT}$ we wzorze (1) W może być większe lub mniejsze od U . Dla ogniwa Daniell'a w przybliżeniu $W = U^1$), gdyż $\frac{dW}{dT}$ jest bliskie zera.

W chwili kiedy jeden ze składników ogniwa przechodzi przemianę, przy której wydziela się lub pochłania ciepło (topnienie, przemiana alotropowa), zmienia się przejaw cieplny reakcji, możemy więc oczekiwać również zmiany pracy elektrycznej (napięcia). Gdyby jednak nieskończenie drobna zmiana temperatury, powodująca całkowite przejście składnika z jednego stanu do drugiego i uwolnienie całkowitego ciepła utajonego odnośnej przemiany, pociągała za sobą skończone zwiększenie napięcia ogniwa, to mielibyśmy układ, który w stałej temperaturze mógłby zamieniać dowolne ilości ciepła w pracę elektryczną, który stanowiłby zatem perpetuum mobile drugiego rodzaju. Należy więc raczej oczekiwać, że, w chwili przemiany jednego ze składników układu, praca elektryczna nie zmieni swej wartości skokiem, lecz nastąpi jedynie zmiana wartości współczynnika $\frac{dW}{dT}$. Na krzywej $W = f(T)$, względnie $F = f(T)$, ukaże się więc załamanie (zmiana kierunku) tem ostrzejsze, im większe jest ciepło utajone przemiany. Ogólnie wyrazi się ono wzorem:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE'}{dT} + \frac{q}{0,239 nFT}$$

skąd:

$$q = \left(\frac{dE'}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) 0,239 nFT \quad (5)$$

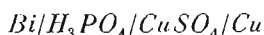
gdzie $\frac{dE}{dT}$ i $\frac{dE'}{dT}$ oznaczają współczynniki temperaturowe napięcia przed i po przemianie (w voltach na stopień), a q jest ciepłem utajonym przemiany (w kalorjach gramowych na gram-atom).

Powyższe rozważania odnoszą się jedynie do układów, znajdujących się w stanie równowagi. Jeżeli przy zdejmowaniu krzywej $E = f(t)$ na badanej elektrodzie zajdzie np. zjawisko przegrzania, to załamanie albo zupełnie nie wystąpi, albo też, przy nagłym powrocie elektrody do stanu równowagi, otrzymamy skok napięcia

¹⁾ W. Thomson, Phil. Mag., (4), 2, (1851), str. 429.

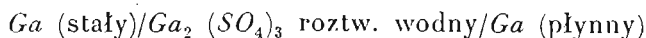
w temperaturze tem wyższej od temperatury przemiany, im większym był stopień przegrzania. Naogół jednak można przypuścić, że przy pomiarach napięć elektrolitycznych przechłodzenia i przegrzania będą zachodzić w mniejszym stopniu, niż w warunkach niektórych innych pomiarów, gdyż obecność elektrolitu, a zatem jonów badanego metalu, jednoznaczna z obecnością cząsteczek metalu trwałego w danej temperaturze¹⁾, musi przyspieszać proces przemiany podobnie, jak np. dodanie fazy krystalicznej do przesyconego roztworu, przyspiesza rozpoczęcie krystalizacji

Zarys historyczny. Raoult²⁾ mierzył napięcie ogniwa:



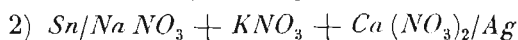
w zależności od temperatury (przy ostygnięciu), przyczem stwierdził, że w chwili krzepnięcia bizmutu nie występuje taki skok wartości napięcia, jakiego możnaby oczekiwać w myśl zasady Thomson'a, lecz tylko nader drobna zmiana, wyrażająca się w miliwoltach. Podobnie zachowały się: ołów i cyna.

Regnault³⁾ stwierdził, że układ:



posiada w temperaturze topliwości galu (30°) pewne napięcie, przyczem stały gal jest biegunem dodatnim ogniwa. Wielkości tego napięcia Regnault nie podaje.

Miller⁴⁾ badał napięcia ogniw:



w zależności od temperatury. Uzyskane przez niego wyniki dla ogniw 1 i 3 podają rys. 1 i 2.

Jak widać, punkt krzepnięcia ołowiu występuje na krzywej $E = f(t)$ w formie maximum (około 316°, rys. 1); punkt topienia rtęci zaś, w postaci załamania (około — 40°, rys. 2). Ogniwo 2 miało stałe napięcie 0,290 wolta od 200° aż do 268°.

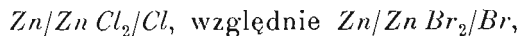
¹⁾ E. Cohen, Z. physik. Chem., 33, (1900), str. 57; 35, (1900), str. 588.

²⁾ F. M. Raoult, C. R., 68, (1869), str. 643.

³⁾ J. Regnault, C. R., 86, (1878), str. 1457.

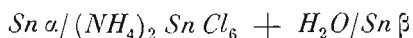
⁴⁾ L. Miller, Z. physik. Chem., 10, (1892), str. 459.

Czepiński¹⁾ podaje, że napięcie polaryzacji w czasie elektrolizy stopionego chlorku lub bromku cynkowego, jednoznacznie z napięciem ogniwa:

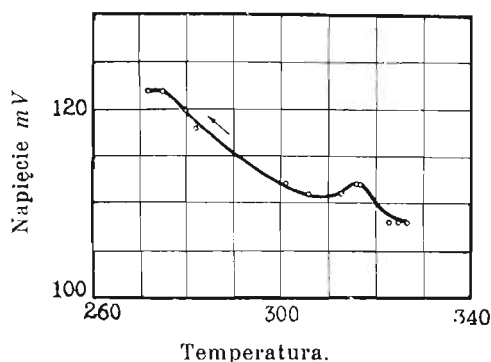


zmienia swój współczynnik temperaturowy w punkcie topnienia cynku zgodnie z wzorem (5).

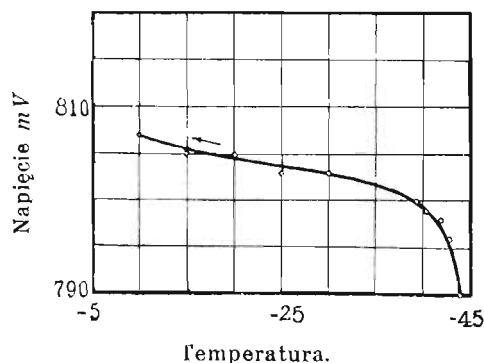
Cohen i Eijk²⁾ oznaczyli zapomocą pomiarów napięcia ogniwa:



w temperaturach stałych: 5, 10, 15, 20 i 25°, punkt przemiany cyny szarej w białą. Stwierdzili oni w ten sposób, że poniżej 20° więk-



Rys. 1. Napięcie ogniwa: $\text{Pb}/\text{ZnCl}_2 + \text{KCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ w zależności od temperatury, według Millera.



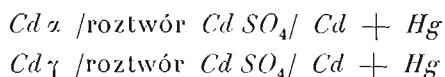
Rys. 2. Napięcie ogniwa: $\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{Cd} + \text{Hg}$ w zależności od temperatury, według Millera.

¹⁾ V. Czepiński, Z. anorg. allg. Chem., 19, (1899), str. 208.

²⁾ E. Cohen i C. van Eijk, Z. physik. Chem., 30, (1899), str. 601.

szą prężność roztwórczą ma cyna tetragonalna, powyżej zaś tej temperatury, cyna szara. Przy 20°, jako temperaturze równowagi obu odmian, różnica prężności roztwórczych, a zatem i różnica potencjałów¹⁾, jest równa zeru.

W podobny sposób Cohen i Helderman²⁾ określili temperaturę i ciepło przemiany kadmu α (trwałego w niskich temperaturach) w kadm γ (trwały w wyższych temperaturach). Ponieważ dzięki zjawisku przechłodzenia, względnie przegrzania, oba te rodzaje kadmu mogą współistnieć ze sobą, więc umożliwiło to autorom zestawienie w temperaturze pokojowej następujących układów:



Zmierzywszy napięcia E_α i E_γ tych ogniw przy 15, 20 i 25°, Cohen i Helderman obliczyli z wzoru (5) ciepło przemiany $Cd\alpha \rightarrow Cd\gamma$ jako równe 739 cal/gr. atom., a temperaturę równowagi obu odmian, w której byłoby $E_\alpha = E_\gamma$ (interpolacja), jako równą 95,8°.

Stockdale³⁾ usiłował zastosować następującą metodę do badania punktu przemiany cynku: Dwa ramiona rurki szklanej w kształcie litery U, napełnionej mieszaniną chlorku i tlenochlorku cynkowego z dodatkiem 10% bromku cynkowego (temperatura topliwości tej mieszaniny wynosiła około 280°), zawierały 2 pałeczki cynku elektrolitycznego, połączone zapomocą drutu miedzianego z zaciskami galvanometru zwierciadłowego. Jedno z ramion rurki było ogrzewane dodatkowo spiralą nichromową, całość zaś umieszczona w piecu elektrycznym. Utrzymując różnicę temperatur pomiędzy obu ramionami rurki na poziomie około 10°, autor mierzył napięcie uzyskanego w ten sposób ogniwa, przy równoczesnem ogrzewaniu lub ostygnięciu w granicach od 300 do 330°. Krzywe zależności napięcia od temperatury wykazały szereg punktów szczególnych (załamanie lub maximum) w pobliżu 315°. Wynik swój jednak, jako obciążony poważnym błędem, leżącym przedewszystkiem w nieustaleniu różnicy temperatur pomiędzy obydwoma elektrodami, Stockdale uważa za niepewny.

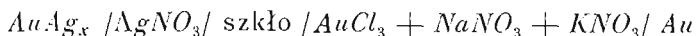
Nakoniec wspomnieć należy o dość licznych pomiarach napięć ogniw ze stopionymi elektrolitami w stałej temperaturze. Począt-

¹⁾ E. Cohen, Z. physik. Chem., 30, (1899), str. 623.

²⁾ E. Cohen i W. D. Helderman, Z. physik. Chem., 89, (1915) str. 728.

³⁾ D. Stockdale, J. Chem. Soc., 127, (1925), str. 2951.

kowe prace (Mc. Cheyne-Gordon¹⁾, Suchy²⁾ i in.) miały głównie za cel sprawdzenie stosowalności w tych warunkach wzorów Gibbs'a-Helmholtz'a oraz Nernst'a³⁾. Iune znaczenie natomiast nadał tym badaniom Reinders⁴⁾. Opracowując teorię potencjałów stopów z punktu widzenia reguły faz, zwrócił on uwagę na to, że teoretycznie konieczny warunek jednorodności elektrody przy pomiarach w zwyczajnej temperaturze nie zawsze bywa osiągnięty wskutek zbyt powolnego wyrównywania koncentracji w stopie. Zalecił więc stosowanie w tych wypadkach wyższych temperatur i stopionych soli jako elektrolitów. Do tego tematu powrócił następnie Tammann⁵⁾. Zestawiał on ogniwa:



przyczem stwierdził, że w temperaturach 220—320° napięcia tych układów wzrastają silnie, wskutek ustalania się równowagi w stopach złota ze srebrem. W ten sposób można otrzymać wyniki typowe dla roztworów ciągłych, podczas gdy wyniki pomiarów w zwyczajnych temperaturach, zwłaszcza dla stopów metali szlachetnych z mniej szlachetnymi, przedstawiają zwykle znaczne anormalności.

Za przykładem Tammiann'a Sauerwald⁶⁾ badał potencjały stopów miedzi z cynkiem w 100 i 380° względem chlorku cynkowego, zaś Ölander określiła napięcia stopów srebra ze złotem przy 400—625° i 840—940°⁷⁾, złota z kadmem przy 340, 500 i 700°⁸⁾, oraz srebra z kadmem przy 330—355°⁹⁾.

Cel i zakres pracy. Już pierwsze doświadczenia wykazały, że napięcia ogniw o stopionych elektrolitach ulegają, w chwili przemiany jednej z elektrod, znacznie silniejszym zmianom niż te, które przewiduje podany wyżej wzór (5), zwłaszcza, jeśli ogrzewanie lub ostygnięcie prowadzi się z dość znaczną szybkością. Dzieje się to prawdopodobnie wskutek występowania różnic temperatur pomiędzy poszczególnymi punktami próbki, ulegającej przemianie¹⁰⁾.

¹⁾ C. Mc. Cheyne Gordon, Z. physik. Chem., 28, (1899), str. 302.

²⁾ R. Suchy, Z. anorg. allg. Chem., 27, (1901), str. 152.

³⁾ R. Lorenz u. F. Kaufler: Elektrochemie geschmolzener Salze, Leipzig, (1909), str. 39—49.

⁴⁾ W. Reinders, Z. physik. Chem., 42, (1903), str. 225.

⁵⁾ G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem., 107, (1919), str. 1—239.

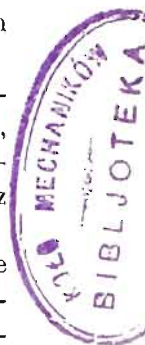
⁶⁾ F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem., 111, (1920), str. 243.

⁷⁾ A. Ölander, J. Amer. Chem. Soc., 53, (1931), str. 3577.

⁸⁾ A. Ölander, J. Amer. Chem. Soc., 54, (1932), str. 3819.

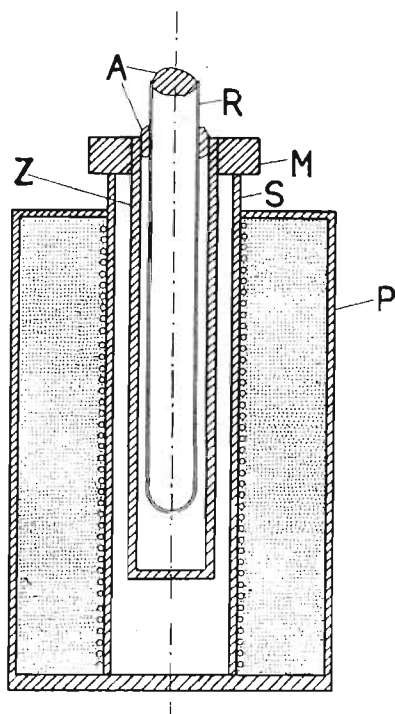
⁹⁾ A. Ölander, Z. physik. Chem., (A), 163, (1933), str. 107.

¹⁰⁾ Porówn. O. Boudouard, Revue de Métall., 1, (1904), str. 80.



Stosunki te skłoniły nas do przeprowadzenia badań celem stwierdzenia, w jakim stopniu pomiary potencjałów elektrolitycznych w zależności od temperatury nadawać się mogą do wykrywania przemian metali i stopów. Postanowiono oprzeć się tu na dobrze znanych przykładach przemian w stanie stałym, nie zaś na przejściach ze stanu stałego w płynny. W tym ostatnim wypadku bowiem jest możliwe znacznie energiczniejsze wyrównywanie ciepła, z drugiej zaś strony mogą zachodzić tego rodzaju zmiany w układzie powierzchni topniejącej elektrody, że już one same mogłyby powodować chwilowe zmiany napięcia ogniwa.

Wybór elektrolitu. Największa trudność pomiarów leżała w dobraniu dla każdego z badanych metali odpowiedniego elektrolitu. Musiał on czynić zadość następującym warunkom:

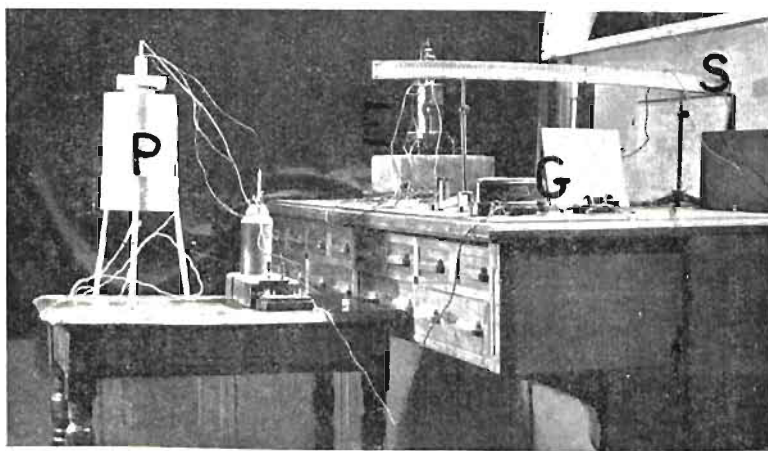


Rys. 3. Schemat urządzenia do ogrzewania badanych ogniw, dla metali innych niż żelazo. *P*—piec elektryczny oporowy; *S*—rura z masy Pitagorasa o średn. wewn. 60 mm, długości 275 mm; *Z*—rura żelazna z przypojonem dnem, średn. wewn. 38 mm, zewn. 46 mm, długość 240 mm; *M*—płyta marmurowa z otworem o średnicy 46 mm; *R*—probówka pyreksova, średn. wewn. 26, długość 200—250 mm; *A*—azbest.

- 1) posiadać dostatecznie niski punkt topliwości;
- 2) posiadać dostatecznie wysoki punkt wrzenia (nie sublimować);
- 3) nie rozkładać się, ani nie przechodzić żadnej innej przemiany w danych granicach temperatur;
- 4) nie działać zbyt energicznie na materiały elektrod i naczyń;
- 5) nie tworzyć na próbce nierozpuszczalnych osadów (w przeciwnym razie ogniwo wykazywało ciągły spadek napięcia w stałej temperaturze);
- 6) stanowić ośrodek elektrochemicznie czynny.

Powyższe warunki uniemożliwiły, w większości wypadków, zestawianie ogniw pod względem teoretycznym prawidłowych, t. zn. z elektrolitem, który a priori zawierałby jony badanego metalu.

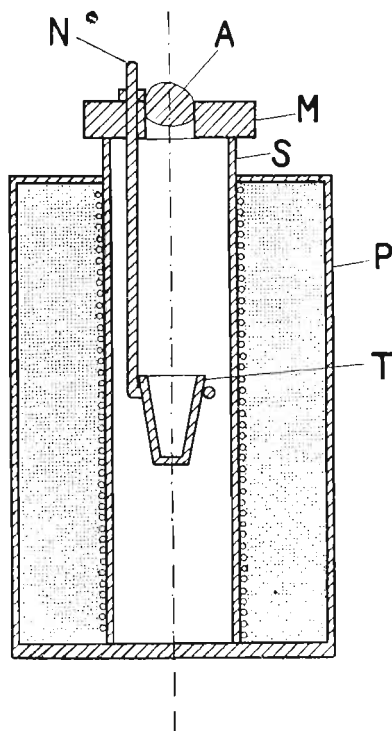
Opis aparatury. W większości doświadczeń posługiwano się urządzeniem, które przedstawione jest na schemacie (rys. 3) i na fotografii (rys. 4).



Rys. 4. Ogólny widok aparatury do badania wpływu temperatury na napięcia ogniw galwanicznych. *E* — elektrometr kwadrantowy; *S* — skala elektrometru; *P* — piec; *G* — galwanometr do pomiarów temperatury.

Do próbki *R*, zawierającej stopioną sól w warstwie wysokości około 40 mm, zanurzano elektrody oraz termoparę, umieszczoną w rurce ochronnej z pyreksu lub kwarcu. Wylot próbki uszczelniano azbestem.

Przy badaniu przemian żelaza, rurę żelazną *Z* usuwano, ogniwo zaś umieszczano w drobnoziarnistym tyglu szamotowym, zawieszonym w piecu na pręcie stalowym, jak to schematycznie uwiadcza rys. 5.



Rys. 5. Schemat urządzenia do ogrzewania ogniw z żelazem jako badaną elektrodą. *N* — pręt ze stali chromowo-niklowej o średn. 5 mm; *T* — tygiel (średn. wewn. u wylotu 28 mm, wysokość wewn. 45 mm). Inne wymiary i oznaczenia jak na rys. 3.

Elektrody miały zazwyczaj kształt prętów o średnicy 5 mm, długości 100 mm. Jeden koniec każdej z elektrod posiadał wywiercony otworek, w który zaklepywano koniec drutu nichromowego o średnicy 0,6 mm. Drut ten łączył elektrodę z zaciskiem elektrometru kwadrantowego typu Curie'ego¹⁾. Druty były izolowane

¹⁾ Opis metody mierzenia napięć elektrolitycznych zapomocą elektrometru Curie'ego znajduje się w podręczniku prof. Dr. W. Broniewskiego: „Zasady metalografji”, Lwów-Warszawa, (1921), str. 141.

pomiędzy sobą rurkami szamotowemi i kauczukowemi lub paciorkami szklanemi. Bliższe szczegóły, tyżące się składu ogniwi, podaję niżej przy opisach poszczególnych doświadczeń.

Jak widać z rys. 3 i 5, unikano zetknięcia części ogniwa z gorącemi częściami pieca. Czyniono to, aby się uwolnić od wpływu elektrycznych prądów błędzących z cewki ogrzewającej pieca. Porowate materiały ogniotrwałe (masa Pitagorasa, szamota, krzemionka) ulegały bowiem nasyceniu parami solnemi i traciły w krótkim czasie swe własności izolujące; marmur, w zimniejszych częściach pieca, spełniał swą rolę izolatora w sposób zadowalający.

Nikiel. Przemianie magnetycznej niklu¹⁾ towarzyszy przejaw cieplny i zmiana innych parametrów fizycznych. W tablicy I podaję położenie punktu przemiany według różnych badaczy i rozmaitych metod, z pominięciem metody magnetometrycznej. Nowsze badania wskazały, że zanikanie feromagnetyzmu nie odbywa się w stałej temperaturze. Forrer²⁾ przypuszcza istnienie dwóch punktów Curie'ego, z których jeden, główny, występuje około 361°, a drugi w temperaturze o kilka do kilkunastu stopni wyższej, zależnie od histerezy próbki. Co się tyczy ciepła przemiany niklu, wyniki, uzyskane przez poszczególnych autorów, są bardzo rozbieżne (patrz „uwagi” w tab. I).

Moje pomiary wykonałem na niklu elektrolitycznym, dla którego prof. Krupkowski³⁾ znalazł punkt przemiany magnetycznej = 368,3°, załamanie na krzywej oporu elektrycznego przy 367°, a na krzywej rozszerzalności około 370°. Jako elektrolit, po licznych próbach, wybrałem mieszaninę bezwodnych octanów: potasowego (CH_3COOK) i sodowego (CH_3COONa). Według Baskowa⁴⁾ sole te tworzą ciągle roztwory stałe z minimum punktu topliwości przy 233° i 46% molarnych octanu sodowego. Elektrode dodatnią ogniwa stanowił pręt srebrny, zanurzony w mieszaninie eutektycznej chlorku srebrowego i chlorku potasowego, która, według Żemczużnego⁵⁾, topi się w 306°, przy składzie 30% molarnych KCl i 70% $AgCl$. Srebro, wraz z otaczającym je elektrolitem, było umieszczone w cienkościennej próbówce

¹⁾ J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc., 45, (1889), str. 318; P. Curie, C. R., 118, (1890), str. 1134; K. Honda, Ann. Physik., 32, (1910), str. 1003 i w. in.

²⁾ R. Forrer i A. Hoffmann, C. R. 191, (1930), str. 1046.

³⁾ A. Krupkowski, Badania nad stopami niklu z miedzią, Warszawa, (1928); Revue de Métall., 26, (1929), str. 131 i 193.

⁴⁾ A. Baskow, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz., 47, (1915), str. 1533.

⁵⁾ S. Żemczużny, Z. anorg. allg. Chem., 57, (1908), str. 267.

TABLICA I.
Przemiana niklu z w nikiel β według różnych autorów.

Autor, czasopismo, tom, rok, strona	Metoda	Temp. przem. °C	U w a g i
P. G. Tait, Trans. Edinb. Soc., 27, (1872/73), str. 125.	Termoelektryczność	350—356	Ciepło przemiany wynosi 4,6 cal/gram.
H. Le Chatelier, C. R., 110, (1890), str. 283.	Opór elektryczny	ok. 340	
S. A. Harrison, Phil. Mag., (6), 3, (1902), str. 177.	Opór elektryczny	ok. 370	
B. Hill, Verh. phys. Ges., (4), 15, (1902), str. 194.	Ciepło właściwe	ok. 340	
I. I. Szukow, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz., 40, (1908), str. 1748.	Termoelektryczność	ok. 340	
A. Dumas, Arch. sc. phys. nat. Genève, (4), 27, (1909), str. 352, 453.	Ciepło właściwe	375	
A. Baikow, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz., 42, (1910), str. 1380.	Analiza termiczna	360,8	
W. F. Colby, Phys. Rev., 30, (1910) str. 506.	Rozszerzalność	370—380	Ni elektrolityczny
M. Werner, Z. anorg. allg. Chem., 83, (1913), str. 275.	Analiza termiczna	352	Ciepło przemiany wynosi 0,013 cal/gram
P. N. Laszczenko, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz. 46, (1914), str. 311.	Termoelektryczność	ok. 355—365	Ciepło przemiany wynosi 311 cal/gr. atom
P. Schübel, Z. anorg. allgem. Chem., 87, (1914), str. 81.	Opór elektryczny	356—380	
P. Weiss, A. Piccard i A. Carrard, Arch. sc. phys. nat. Genève, 43, (1917), str. 113.	Ciepło właściwe	363	
E. Jänecke, Z. Elektrochem., 25, (1919), str. 9.	Ciepło właściwe	355—365	
W. del Regno, Atti. R. Accad. Lincei, Roma, (6), 1, (1925), str. 179.	Rozszerzalność	320—356	
P. Cheveau, J. Inst. Metals, 36, (1926), str. 39.	Opór elektryczny	ok. 360	Ni Kahlbauma
S. Umino, Sci. Rep. Tôhoku Univ., (1), 16, (1927), str. 583.	Rozszerzalność	360	Ciepło przemiany wynosi 2,02 cal/gram
C. Lapp, C. R., 186, (1928), str. 1104.	Ciepło właściwe	353	Ciepło przemiany wynosi 0,037 cal/gram
A. Krupkowski, Revue de Métall., 26, (1929), str. 193.	Opór elektryczny	ok. 370	
S. Arzibyschew i W. J. U. Juschkow, Z. Phys., 64, (1930), str. 405.	Termoelektryczność	ok. 353	Ni 99%
L. Jordan i W. H. Swanger, U. S. Bur. Stand., Journ. Res., 5, (1930), str. 1291.	Rozszerzalność	ok. 352	
W. H. Swanger, Symposium on effect of temp. on the prop. of Metals. Held at joint Meeting of Am. Soc. Mech. Eng. a. Am. Soc. Test. Mat., (1931), str. 730, (J. Inst. Metals, 50, (1932), str. 533).	Opór elektryczny rozciąganego drutu	350	
	Analiza termiczna		
	Termoelektryczność		
	Przewodnictwo cieplne	370	

szklanej. Jak się okazało i zgodnie z zapatrywaniem Mc. Cheyne Gordon'a¹⁾ oraz Tammann'a¹⁾, tego rodzaju przepona, w wyższych temperaturach, posiada zupełnie wystarczające przewodnictwo elektryczne i nie powoduje różnic w odczytach napięcia przy pomocy elektrometru.

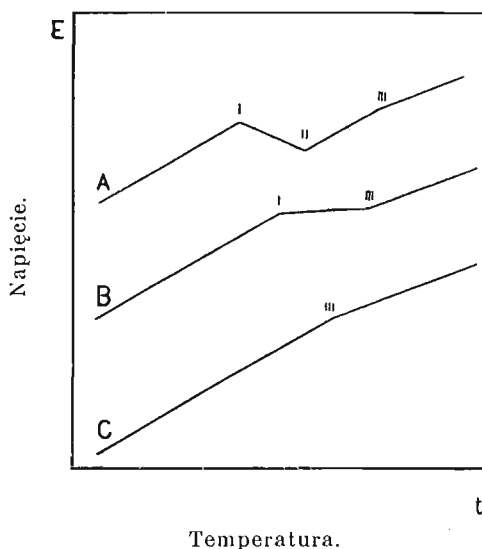
Postępowanie: do pieca *P* (rys. 3), ogrzanego do temperatury około 300°, wkładano próbkę *R*, zawierającą octan sodowy i potasowy. Po stopieniu się tej mieszaniny, zanurzano w niej termoparę, osłoniętą rurką pyreksową, i próbkę z elektrodą srebrną. Próbkę niklu oczyszczano każdorazowo papierem szmerglowym i wprowadzano do elektrolitu zazwyczaj tuż przed właściwym pomiarem. Z punktu widzenia reprodukcijności wyników, korzystnem okazało się umieszczanie próbki niklu w rurce pyreksowej o średnicy wewn. około 8 mm, zatopionej u dołu, a posiadającej z boku otworek, który łączył przestrzeń elektrody z resztą elektrolitu. Po 10 — 15 minutach utrzymywania ogniwa w stałej temperaturze około 300°, co wystarczało do ustalenia się wartości napięcia, rozpoczynano ogrzewanie, notując wychylenia elektrometru w odstępach co 3 — 6 stopni. Po dojściu do około 400°, utrzymywano ogniwo w tej temperaturze znów przez czas 10 — 15 minut, poczem następowało ostygnięcie.

Jak się okazało, na kształt uzyskiwanych w ten sposób krzywych $E = f(t)$, wpływają następujące czynniki: a) szybkość ogrzewania (ostygnięcia), b) wielkość próbki niklu, c) głębokość zanurzenia próbki niklu w elektrolicie. Zależnie od tych czynników otrzymywano 3 rodzaje krzywych (rys. 6): Krzywa *A* odpowiada szybkości ogrzewania (ostygnięcia) około 3° na minutę, głębokości zanurzenia około 30 mm i długości próbki 100 mm, średnicy 5 mm. Przy stopniowo coraz wolniejszym ogrzewaniu (ostygnięciu), względnie przy stosowaniu krótszych próbek i mniejszych objętości elektrolitu, krzywe przybierają kształt *B*, różniący się od *A* brakiem minimum II i wzajemnem zbliżeniem się punktów I i III. W granicznym wypadku otrzymuje się krzywe *C*, posiadające jedynie załamanie III.

Oczywistem jest, że przy szybkim ogrzewaniu długiej próbki, ta ostatnia musi posiadać w poszczególnych punktach temperaturę niejednakową i różną od wskazywanej przez termoparę. Prawdopodobnie przemiana rozpoczyna się w tym wypadku już w punkcie I

¹⁾ L. cit.

(krzywa A, rys. 6), kończy się zaś w punkcie III. Minimum przy II jest, zapewne, powodowane wystąpieniem różnicy temperatur pomiędzy elektrodą a elektrolitem, pochłaniania ciepła przemiany.



Rys. 6. Ogólny kształt krzywych zależności napięcia od temperatury w granicach 280 — 420° dla niklu.

Wykonałem w sumie około 20 pomiarów wpływu temperatury (przy ogrzewaniu i ostyganiu z różną szybkością) na potencjał niklu w mieszaninie octanów. Podaję na tem miejscu 2 przykłady krzywych typu A (Tabl. II, rys. 7 i 8), jeden typu B (Tabl. III, rys. 9) i jeden typu C (Tabl. III, rys. 10). Dość znaczne różnice w wartościach liczbowych napięć w tablicach II i III tłumaczę tem, że pomiary te były wykonane na innych egzemplarzach niklu elektrolitycznego i w mieszaninie octanów różnego pochodzenia.

Na krzywych A położenia poszczególnych punktów były: I = ok. 330°, II = ok. 350°, III = ok. 380°, zaś na krzywych B: I = ok. 340°, III = ok. 370°. Krzywe C dały się uzyskać jedynie przy zastosowaniu krótkich próbek niklu, np. 40 mm długości, zanurzonych w elektrolicie do około 10 mm. Załamanie III na krzywych tego typu, odpowiadające właściwej temperaturze przemiany niklu, otrzymywałem przy $360^{\circ} \pm 5^{\circ}$, podczas gdy prof. Krupkowski¹⁾ znalazł dla tego samego gatunku niklu punkt

¹⁾ L. cit.

TABLICA II.

Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl/szkło / CH_3COOK + CH_3COONa/ Ni$
w zależności od temperatury.

(Ogrzewanie i stygnięcie z szybkością ok. 3 stopni na min.)

Temper. °C	Napięcie mV	Temper. °C	Napięcie mV	Temper. °C	Napięcie mV
280	1084	359	1057	375	1079
286	1093	354	1051	380	1079
292	1099	348	1046	386	1079
297	1105	343	1042	391	1079
303	1108	337	1045	396	1079
309	1111	332	1054		
315	1115	326	1064	396	1071
321	1115	321	1057	393	1069
326	1115	315	1051	391	1066
332	1111	309	1042	388	1063
337	1102	303	1032	386	1061
343	1099	297	1015	383	1058
348	1099	292	1009	380	1052
354	1097	286	999	377	1045
359	1099	280	989	375	1042
365	1101			372	1035
370	1102	274	1061	370	1029
375	1105	280	1067	367	1025
380	1105	286	1069	365	1018
386	1105	292	1072	362	1013
391	1105	297	1076	359	1008
396	1105	303	1081	356	1005
402	1104	309	1082	354	1001
406	1104	315	1085	351	1001
		321	1088	348	1001
406	1099	326	1090	345	999
402	1096	332	1087	343	1001
396	1093	337	1084	340	1005
391	1090	343	1081	337	1015
386	1087	348	1079	335	1025
380	1084	354	1078	332	1027
375	1077	359	1078	329	1018
370	1070	365	1078	326	1008
365	1065	370	1079	321	988
				309	960
				303	950

TABLICA III.

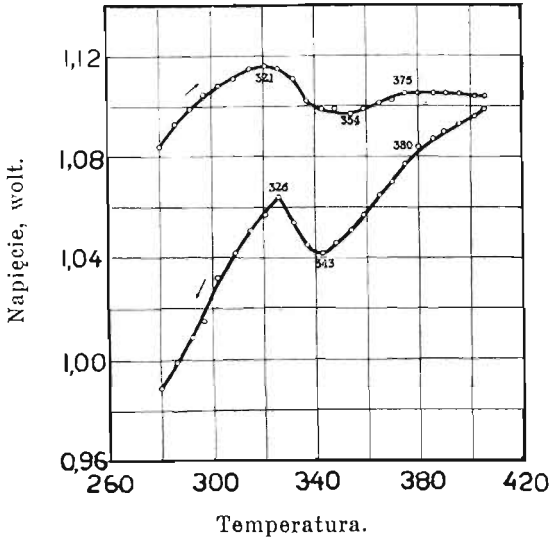
Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl/$ szkło $/CH_3COOK + CH_3COONa/ Ni$
w zależności od temperatury.

(Ogrzewanie i stygnięcie z szybkością około 1 stopnia na minutę).

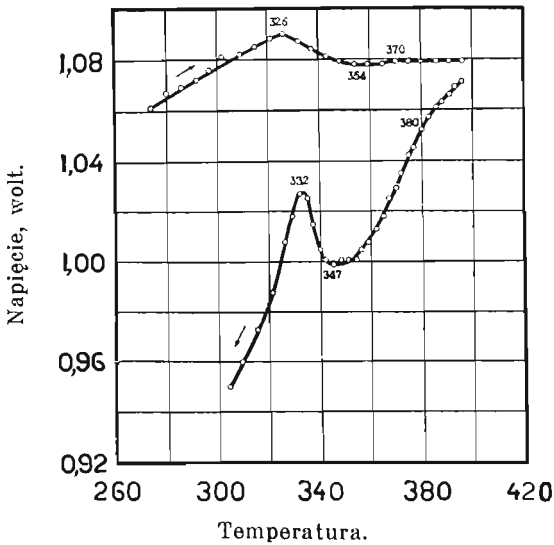
Długa próbka niklu (100 mm)				Krótka próbka niklu (30 mm)			
Ogrzewanie		Ostygnięcie		Ogrzewanie		Ostygnięcie	
Temper. °C	Napięcie mV	Temper. °C	Napięcie mV	Temper. °C	Napięcie mV	Temper. °C	Napięcie mV
280	662	407	825	315	622	407	864
285	664	402	824	321	651	402	864
292	675	396	821	323	657	396	863
297	684	391	816	326	667	391	862
303	691	386	810	329	677	388	861
309	700	383	807	332	687	385	861
315	707	380	803	335	700	383	861
321	717	377	798	337	707	380	860
326	723	375	795	340	717	377	859
329	732	372	795	343	730	375	860
332	737	370	792	345	736	372	860
335	742	365	790	348	750	370	858
338	748	360	788	351	759	367	857
340	749	357	785	354	768	362	854
343	748	354	780	357	779	359	851
348	750	351	773	359	788	357	848
354	752	348	770	362	797	354	841
359	753	345	765	365	805	351	828
365	755	343	761	367	808	348	815
370	756	340	756	370	811	345	802
375	765	337	753	372	814	343	788
377	769	331	742	375	818	340	775
380	774	326	734	377	821	335	752
383	779	321	728	380	824	332	736
386	784	315	718	385	831	326	707
391	794	309	708	391	841	321	683
396	802	303	699	396	847	315	654
402	813	297	690	402	854	309	628

Curie'ego w temperaturze 368,3°. Zmiana współczynnika $\frac{dE}{dT}$ w punkcie przemiany była jednak we wszystkich wypadkach znacznie wyższą od tej, która wynika z wzoru 5 (str. 101), co nasuwa wniosek,

że nawet przy stosowaniu krótkich próbek i powolnego ogrzewania, moje ogniwa nie znajdowały się w stanie równowagi.



Rys. 7.



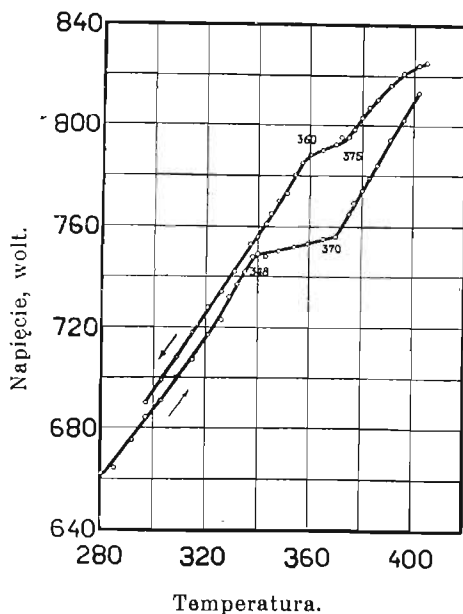
Rys. 8.

Rys. 7 i 8. Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl/szkl\acute{o}/CH_3COOK + CH_3COONa/Ni$ jako funkcja temperatury. Ogrzewanie i ostygnięcie z szybkością około 3 stop/minute. Strzałki wskazują kierunek zmian temperatury.

Nakoniec warto podkreślić, że potencjał niklu względem mieszaniny octanów alkalicznych, w temperaturze około 300°, wykazywał wartości, ustalające się po upływie dość krótkiego czasu (kilku minut) i nie ulegające już większym zmianom. Tak np. napięcie ogniwa $Ag/AgCl + KCl/szkło/CH_3COOK + CH_3COONa/Ni$ w temperaturze $270^\circ \pm 5^\circ$ miało wartość:

Natychmiast po włożeniu niklu	0,589 wolta
„ 5 minutach	0,658 „
„ 10 „	0,698 „
„ 15 „	0,702 „
„ 1 godzinie	0,705 „
„ 19 godzinach	0,718 „

Żelazo. Czyste żelazo istnieje, jak wiadomo, w kilku fazach, różniących się pomiędzy sobą własnościami fizycznymi, jak: pojemność cieplna, objętość właściwa, przewodnictwo elektryczne, zdolność termoelektryczna i t. p.¹⁾

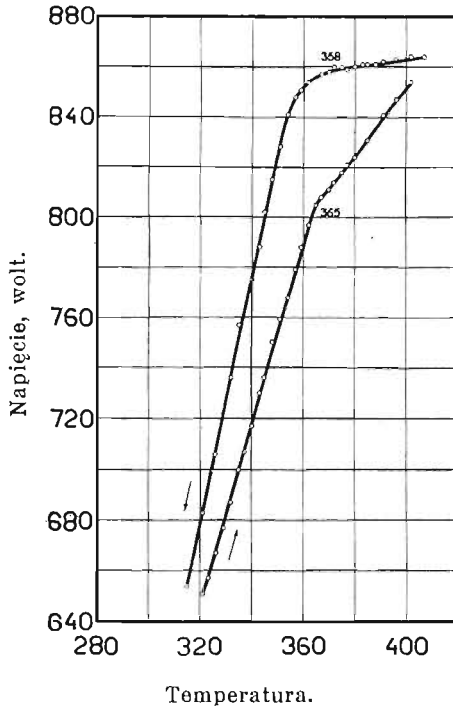


Rys. 9. Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl/szkło/CH_3COOK + CH_3COONa/Ni$ jako funkcja temperatury. Ogrzewanie i stygnięcie z szybkością około 1° na minutę. Strzałki wskazują kierunek zmian temperatury.

¹⁾ W. Broniewski, Zasady metalografii, str. 147; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Auflage. System—Nr. 59. Eisen. Teil A. Lieferung 2, str. 230.

W celu stwierdzenia, czy przemiany żelaza wpływają na przebieg krzywych $E = f(t)$, wykonałem około 200 pomiarów, zmieniając kolejno warunki doświadczeń.

Najlepsze wyniki otrzymałem przy zastosowaniu, jako elektrolitu, mieszaniny eutektycznej siarczanów sodu i litu, o składzie 60% mol. Li_2SO_4 , topniejącej przy 601° ¹⁾. Elektrode pomocniczą



Rys. 10. Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl/szkło/CH_3COOK + CH_3COONa/Ni$ jako funkcja temperatury. Ogrzewanie i stygnięcie z szybkością około $1^{\circ}/minutę$. Krótka próbka Ni .

stanowiło albo srebro (zanurzone w oddzielnej probówce z niepolowanej porcelany, w mieszaninie eutektycznej siarczanów sodu i litu z dodatkiem 10% siarczanu srebrowego), albo drut platynowy. Ogrzewanie ogniwa odbywało się za pomocą urządzenia przedstawionego na rys. 5. Napięcie mierzyłem elektrometrem kwadrantowym, lub galwanometrem. W tym ostatnim wypadku jednak, mimo włączenia w obwód oporów rzędu 200 do 300 tysięcy

¹⁾ R. Nacken, Zentrbl. Min. Geol., (1907), str. 329.

ohmów, zachodziła polaryzacja, utrudniająca otrzymanie korzystnych wyników.

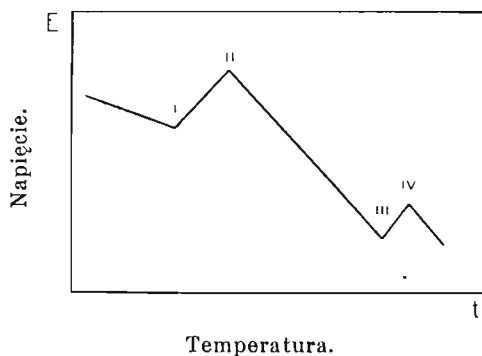
Pomiary wykonałem na próbkach: a) żelaza elektrolitycznego, odlanego w próżni, b) stali perlitycznej. Skład tych próbek był następujący ¹⁾:

	C	Si	Mn	S	P
a)	0,00	0,00	0,00	0,013	0,012
b)	0,82	0,19	0,36	0,013	0,016

Analiza termiczna różnicowa (zapomocą aparatu Le Chatelier'a i Broniewskiego) wykazała następujące punkty przełomowe (wyniki średnie z 2 pomiarów):

	Ac_1	Ac_2	Ac_3	Ar_1	Ar_2	Ar_3
a)	—	776	922	—	765	915
b)	747	—	—	701	—	842

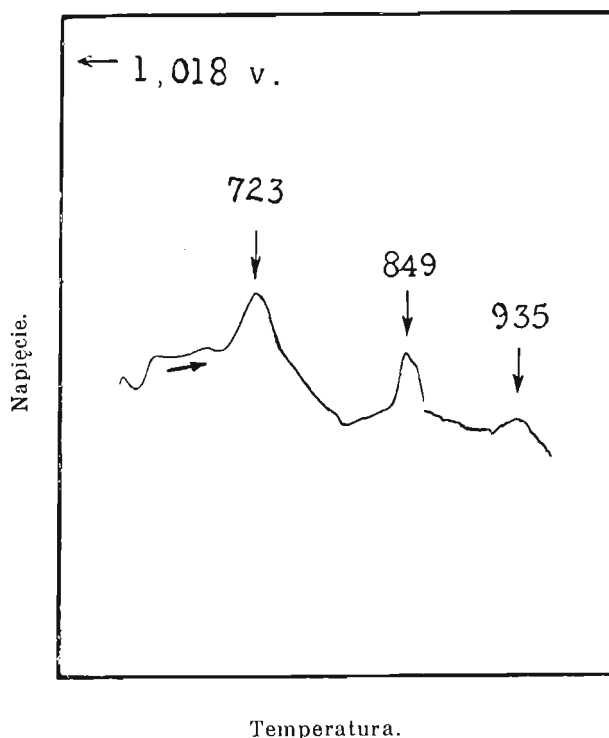
Napięcia układów: $Pt/Na_2SO_4 + Li_2SO_4/Fe$ miały wartości liczbowe zależne od warunków doświadczenia, w pierwszym rzędzie od czasu pozostawiania próbki w elektrolicie. W stałej temperaturze napięcie ogniów spadało, wskutek pokrywania się żelaza grubą warstwą osadu. Mimo to jednak krzywe $E = f(t)$ wykazały, przy ogrzewaniu z szybkością 5 — 10 stopni na minutę, szereg punktów szczególnych w pobliżu temperatur przełomowych (rys. 11). Położenie tych punktów, dla żelaza elektrolitycznego, było: I = 650—700°, II = 720 — 780°, III = 880 — 910°, IV = 910 — 940°.



Rys. 11. Ogólny kształt krzywych $E = f(t)$ dla ogniwa $Pt/Na_2SO_4 + Li_2SO_4/Fe$ lub $Ag/Ag_2SO_4 + Na_2SO_4 + Li_2SO_4/Na_2SO_4 + Li_2SO_4/Fe$ (żelazo elektrolityczne), w zakresie 600 — 1000°.

¹⁾ Wszystkie analizy chemiczne zostały wykonane przez p. Inż. Pokrasena.

Dla stali b) otrzymywano krzywe podobne, posiadające jednak jeszcze trzecie maximum około 850° (rys. 12). Obecność załamania w pobliżu 930° , odpowiadającego widocznemu przemianom A_3 czystego żelaza, wskazuje, że w warunkach doświadczeń następowało powierzchniowe odwęglenie próbki stali.



Rys. 12. Napięcie ogniwa: $Pt/Li_2SO_4 + Na_2SO_4/Fe$ (stal perlityczna) w zależności od temperatury. Krzywa otrzymana przez automatyczne zarejestrowanie zapomocą aparatu Le Chatelier'a i Broniewskiego, przy szybkości ogrzewania około 6 stopni na minutę.

Tal wykazuje przemianę alotropową, po raz pierwszy spostrzeżoną przez Werigin'a, Lewkojeff'a i Tammann'a¹⁾ pod ciśnieniem 500 kg/cm^2 , w temperaturze 180° , zaś przez Levin'a²⁾ pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze 225° . Późniejsi badacze potwier-

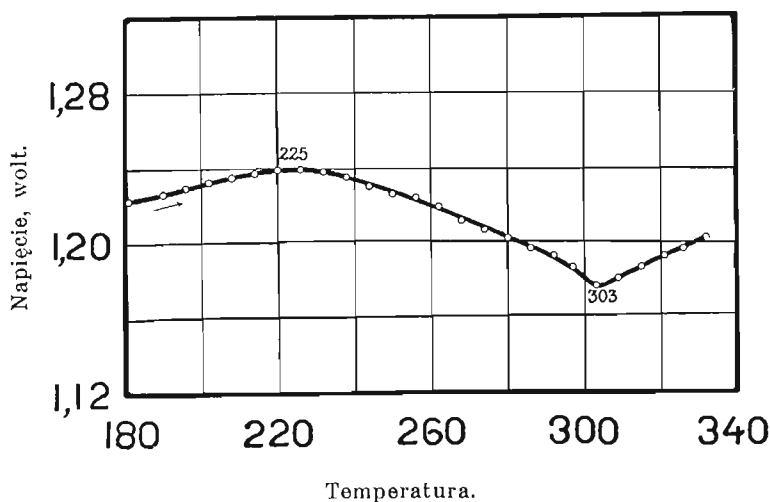
¹⁾ N. Werigin, J. Lewkojeff i G. Tammann, *Ann. Physik.*, (4), 10, (1903), str. 647.

²⁾ M. Levin, *Z. anorg. allg. Chem.*, 45, (1905), str. 31.

dzili ten ostatni wynik różnorodnymi metodami¹⁾. Według Seekamp'a²⁾, ciepło przemiany talu (w temperaturze 226,7°) wynosi 98 cal/gr/atom.

Do moich pomiarów użyłem chemicznie czysty tal, dostarczony przez firmę Rhône-Poulenc w Paryżu.

Pomiary napięcia talu w wyższych temperaturach utrudnia wysoka reaktywność tego pierwiastka. Przy użyciu siarkocyjanku potasowego jako elektrolitu, udało się jednak otrzymać dość korzystne wyniki. Punkt przemiany występował wówczas w postaci łagodnego maksimum przy $225^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Drugi pomiar na tej samej próbce nie wykazywał już przemiany, z powodu pokrycia się metalu warstwą osadu. Po oczyszczeniu powierzchni próbki można było jednak znów zaobserwować maximum.



Rys. 13. Napięcie ogniwa: $Ag / AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3 / szkło / KCNS / Tl$ w zależności od temperatury. Ogrzewanie z szybkością około 2 stopni na minutę.

W doświadczeniu, którego wynik przedstawia rys. 13 i tablica IV, przekroczono ponadto punkt topliwości talu. W tym wypadku metal był odlany w porowatej próbówce szamotowej o średnicy wewnętrznej 6 mm i razem z tą próbówką zanurzony w elektro-

¹⁾ M. Werner, Z. anorg. allg. Chem., 83, (1913), str. 275; S. Nishikawa i G. Asahara, Phys. Rev., (2), 15, (1920), str. 38; A. Schulze, Z. Metallk., 22, (1930), str. 194, 308 i in.

²⁾ H. Seekamp, Z. anorg. allg. Chem., 195, (1931), str. 345.

licie. Dzięki temu kształt próbki przy topieniu nie ulegał zmianie. Jak widać, krzywa napięcia wykazuje, oprócz maximum około 225°, ostre minimum w pobliżu punktu topliwości (303°).

TABLICA IV.

Napięcie ogniwa: $Ag / AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3 / KCNS / Ti$
w zależności od temperatury.

(Ogrzewanie z szybkością 2 stopni na minutę).

Temper. °C	Napięcie miliwolt	Temper. °C	Napięcie miliwolt
181	1222	262	1219
190	1226	268	1211
196	1229	274	1206
202	1232	280	1202
208	1235	286	1196
214	1237	292	1192
220	1239	297	1186
226	1239	303	1176
232	1238	309	1180
238	1235	315	1186
244	1230	321	1192
250	1226	326	1196
256	1222	332	1202

Cyna istnieje w dwóch dokładnie znanych odmianach alotropowych: cyny α , regularnej czyli szarej, oraz cyny β , białej, tetragonalnej. Temperatura równowagi stałej pomiędzy temi formami wynosi 20°, co w sposób niewątpliwy zostało stwierdzone klasycznymi badaniami Cohen'a i współpracowników¹⁾. Natomiast sprawa istnienia trzeciej postaci alotropowej, cyny γ , nie została jednoznacznie rozwiązana.

Po raz pierwszy donieśli o niej Trechmann²⁾ oraz Foullon³⁾ stwierdziwszy, przy bardzo powolnem studzeniu cyny stopionej, po-

¹⁾ E. Cohen i C. van Eijk, l. cit,

²⁾ Trechmann, The min. Mag. a Journ. of the min. Soc., 3, (1880), str. 186.

³⁾ H. von Foullon, Verhandl. d. k. k. geologischen Reichsanst., 1881, str. 237. Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanst., 34, (1884), str. 367.

TABLICA V.
Przemiana cyny β w cynę γ według różnych autorów.

Autor, czasopismo, tom, rok, strona	Metoda	Temp. przem. °C	U w a g i
N. Werigin, J. Lewkojett i G. Tamman, Ann. Physik., (4), 10, (1903), str. 647.	Szybkość wpływu pod ciśn. 500 atm.	203	Tłumaczą przechłodzeniem.
E. Cohen i E. Goldschmidt, Z. physik. Chem., 50, (1905), str. 225.	Rozszerzalność	brak	Przemiana nie zawsze zachodziła na tej samej próbce.
P. N. Degens, Z. anorg. allg. Chem., 63, (1909), str. 207.	Rozszerzalność	161	
M. Werner, Z. anorg. allg. Chem., 83, (1913), str. 275.	Termoelektryczność	160	
E. Jänecke, Z. physik. Chem., 90, (1915), str. 257 i 313.	Opór elektryczny	161(?)	
P. N. Łaszczenko, S. F. Bykow i S. W. Efreimow, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz., 48, (1916), str. 279.	Analiza termiczna	brak	
S. Nishikawa i G. Asahara, Phys. Rev., (2), 15, (1920), str. 38.	Rozszerzalność	ok. 190	
A. Smits i J. Spuyman, Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., 29, (1920), str. 327.	Termoelektryczność	160—165	
A. Travers i Houot, Revue de Métall., 24, (1927), str. 541.	Analiza rentgenograficzna	brak	
W. E. Goodrich, Trans. Faraday Soc., 25, (1929), str. 541.	Rozszerzalność amalgamu, termoelektryczność	200	
A. Goetz, Z. Physik., 53, (1929), str. 494.	Ciepło właściwe	170—171	Przemiana występowała jedynie dla cyny ogrzewanej poprzednio powyżej 500°.
P. Saldau, J. Inst. Metals., 41, (1929), str. 289.	Rozszerzalność objętościowa	161	Zmiana objętości wynosi 0,34%.
Y. Matuyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ., (1), 20, (1931), str. 649.	Efekt fotoelektryczny	110—200	
	Opór elektryczny	160—162	
	Opór elektryczny, rozszerzalność, analiza termiczna, termoelektryczność, analiza rentgenograficzna.	brak	Sn Kahlbauma.

wstawanie kryształów rombowych, w zwykłej temperaturze nie-trwałych, lecz dających się częściowo zachować przez zahartowanie. Gęstość otrzymanego w ten sposób metalu miała wynosić 6,5 przy 16°.

Spostrzeżenia te były pobudką dla licznych prac, których wyniki, jak to widać z podanej powyżej tablicy V, nie były ze sobą dość zgodne.

Naogół można przypuścić, że, albo zaobserwowana przez niektórych badaczy przemiana cyny $\beta \rightarrow \gamma$ jest nietylko wywoływana ale i powodowana zanieczyszczeniami, jak to np. usiłuje tłumaczyć Matuyama¹⁾, lub, że przemiana ta, leżąca istotnie w naturze cyny, jest jedynie wywoływana obecnością pewnych ciał obcych, zapobiegających występowaniu przegrzań lub przechłodzeń. Do tej ostatniej hipotezy zdaje się przechylać większość badaczy (Cohen²⁾, Smits^{2,3)}, Travers²⁾). Puschin⁴⁾ zapomocą badań mikrograficznych, a w nowszych czasach Simson⁵⁾ drogą analizy rentgenograficznej, stwierdzili, że amalgamy cyny istnieją w dwu rodzajach kryształów: tetragonalnych oraz heksagonalnych i przypisali to zjawisko $\beta - \gamma$ alotropji cyny.

Własne pomiary nad cyną. Do badań użyłem cynę:

- a) chemicznie czystą, Merck'a;
- b) handlową, Banka;
- c) handlową, Banka, ogrzewaną w ciągu 2 godzin do 600°;
- d) oczyszczoną przez elektrolizę metodą analityczną Classen'a⁶⁾.

Wykonałem pomiary:

- 1) rozszerzalności liniowej metodą Chevenard'a⁷⁾;
- 2) analizy termicznej metodą różnicową (zapomocą aparatu Le Chatelier'a i Broniewskiego);
- 3) przewodnictwa elektrycznego metodą Broniewskiego⁸⁾;

1) Y. Matuyama, cyt. w tabl. V.

2) Cohen i Goldschmidt, Smits i Spuyman, Travers i Houot, cyt. w tabl. V.

3) A. Smits i H. L. de Leeuw, Proc. Acad. Amsterdam, 15, (1912), str. 676.

4) N. A. Puschin, Z. anorg. allg. Chem., 36, (1903), str. 201.

5) C. von Simson, Z. physik. Chem., 109, (1924), str. 183.

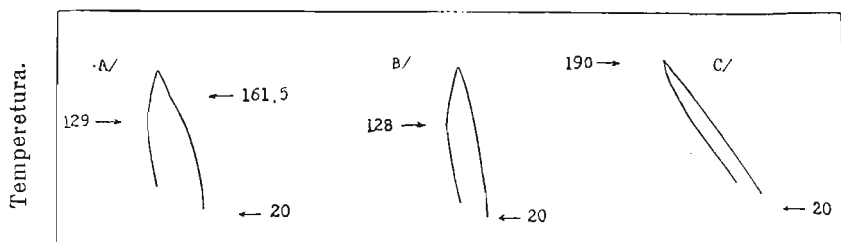
6) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin, 1897, str. 196

7) P. Chevenard, Analyse dilatométrique des matériaux, Paris, 1929.

8) W. Broniewski, Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium. Thèse. Paris, 1911, str. 114; Zasady metalografji, str. 184.

- 4) gęstości w zależności od temperatury hartowania;
- 5) napięcia elektrolitycznego w zależności od temperatury.

Rozszerzalność wykazała dla cyny Banka, w pojedynczym wypadku, przy ogrzewaniu, załamanie w temperaturze $161,5^{\circ}$ (rys. 14 A). Przy ostygnięciu i przy następnych pomiarach na tej samej próbce przemiana ta nie występowała, a ukazywało się jedynie załamanie około 129° , prawdopodobnie powodowane zanieczyszczeniami kadmem¹⁾. Cyna wyżarzana przy 600° (rys. 14 B), wbrew twierdzeniu



Różnica rozszerzalności.

Rys. 14. Rozszerzalność cyny metodą różnicową (względem glinu): A — cyna Banka, B—cyna Banka ogrzewana w ciągu 2 godz. przy 600° , następnie odlana w kokile; C—cyna oczyszczona elektrolitycznie.

Travers'a i Houot'a²⁾, dała te same wyniki, co cyna niewyżarzana. Cyna Merck'a i cyna elektrolityczna (rys. 14 C) nie wykazały żadnych przemian.

Metoda analizy termicznej różnicowej oraz przewodnictwa elektrycznego w zależności od temperatury, nie uwidoczniły żadnych przemian.

Pomiary gęstości wykonałem zapomocą piknometru. Próbki cyny Mercka wyżarzałem w ciągu 24 godzin w rozmaitych temperaturach od 140 do 250° i hartowałem w wodzie. Wszystkie próbki, niezależnie od temperatury hartowania, wykazały jednakowy ciężar właściwy, średnio $7,213 \text{ g/cm}^3$.

Napięcie elektrolityczne cyny w zależności od temperatury mierzyłem względem całego szeregu związków nieorganicznych

¹⁾ Y. Matuyama, l. cit.

²⁾ A. Travers i Houot. *Revue de Métall.*, 24 (1927), str. 541; *C. R.*, 186, 9127), str. 152.

i organicznych, nie otrzymując jednoznacznych wyników. Nie udało mi się znaleźć elektrolitu, któryby w całej pełni odpowiadał warunkom wymienionym na str. 107.

Cynk. Rozmaici autorowie znaleźli dla cynku 2 załamania na krzywych jego własności fizycznych w funkcji temperatury: około 170° i pomiędzy 300 a 350° (tablica VI). Załamania te jednak, zanikające dla cynku zupełnie czystego, prawdopodobnie nie są powodowane przemianami alotropowymi w ścisłym tego słowa znaczeniu.

Moje pomiary wykonałem na cynku: a) chemicznie czystym „do analizy”, Kahlbauma; b) technicznym, rafinowanym, zawierającym następujące zanieczyszczenia: $0,022\%$ *Sn*, $1,25\%$ *Pb*, $0,018\%$ *Fe* i ślady *Cd*.

Analiza dilatometryczna (aparatus Chevenard'a, względem glinu), wykazała dla próbek cynku a, przy ogrzewaniu, nieznaczną zmianę kierunku około 310 — 320° , która jednak nie powtarzała się za każdym pomiarem. Cynk b dawał ponadto ostre załamanie około 276 — 278° . W czasie stygnięcia załamania te występowały w znacznie łagodniejszej formie.

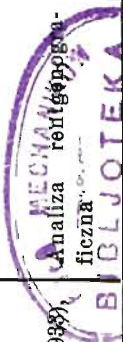
Pomiary napięcia cynku wykonałem tym samym sposobem, który został opisany przy niklu. Jako elektrolit służyła mieszanina eutektyczna octanów sodu i potasu (dodatek octanu cynku nie okazał się korzystnym; związek ten rozkłada się w temperaturach nie wiele wyższych od punktu topliwości (242°)). Biegunem dodatnim ogniwa było srebro, zanurzone w stopionym azotanie srebrowym.

W tych warunkach potencjał cynku ustalał się dość szybko i, podobnie jak potencjał niklu, mało zmieniał swą wartość z biegiem czasu (w stałej temperaturze). Przy ogrzewaniu, prawie niezależnie od szybkości zmian temperatury i od innych warunków, krzywe $E = f(t)$, dla cynku Kahlbauma, wykazywały przebieg prawie poziomy, aż do temperatury $320^{\circ} \pm 10^{\circ}$, poczem następował gwałtowny spadek. Przy ostygnięciu krzywa wznosiła się bardziej regularnie, wykazując słabo zaznaczone załamanie około $320^{\circ} \pm 10^{\circ}$ (tabl. VII i rys. 14). Cynk techniczny dawał wyniki podobne, z tą jedynie różnicą, że, po gwałtownym spadku pomiędzy 310° a 340° , następowała znów mniej pochylona część krzywej (tabl. VII i rys. 15).

TABCA VI.
Przemiany cynku według różnych autorów.

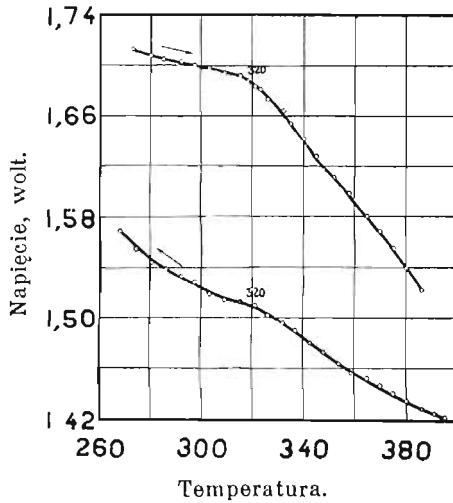
Autor, czasopismo, tom, rok, strona	Metoda	Temp. przem. °C		U w a g i
		I	II	
H. Le Chatelier, C. R., 111, (1890), str. 454	Opór elektryczny		ok. 360	Ciepło przemiany rze- du 1 cal/gram Zn Kahlbauma
K. Mönkemeyer, Z. anorg. allg. Chem., 43, (1905), str. 182.	Analiza termiczna		321	
S. F. Zemezuzny, Z. anorg. allg. Chem., 49, (1906), str. 384.	Analiza termiczna	brak	brak	
C. Benedicks, Metallurgie, 7, (1910), str. 531.	Opór elektryczny	170	330	
P. N. Łaszczenko, Żurn. russ. fiz. chim. Obszcz., 45, (1913), str. 552.	Ciepło właściwe		340—350	Ciepło przemiany 190 cal/g-atom
M. Werner, Z. anorg. allg. Chem., 83, (1913), str. 275.	Opór elektryczny	brak	304	
C. Benedicks i C. Arpi, Z. anorg. Allg. Chem., 88, (1914), str. 237.	Termoelektryczność	brak	300	
P. Schübel, Z. anorg. allg. Chem., 87, (1914), str. 81.	Opór elektryczny	brak	brak	Zn dystylowany
K. E. Bingham, J. Inst. Metals, 24, (1920), str. 333.	Ciepło właściwe		300—325	
	Opór elektryczny	205	335	*) Mierzone po zahar- towaniu od różnych temperatur
	Potenc. elektrol. *)	180 (?)	310	
	Gęstość *)	170	brak	
	Twardość *)	160	330	
	Wytrzym. na rozryw.	190	300	
	Wydłużenie	170	300	
	Rozszerzalność	176	320	Zn 99,87%
	Anal. termiczna	158—173	305—323	
	Ciepło właściwe i anal. termiczna	brak	brak	
	Analiza rentgenogra- ficzna	brak	brak	
	Potencjonał elektroli- tyczny		ok. 315(?)	
L. Losana, Gazz. chim. ital., 53, (1923), str. 539.				
E. D. Eastman, A. M. Williams i T. F. Young, J. Amer. Chem. Soc., 46, (1924), str. 1178.				
W. M. Pierce, E. A. Anderson i P. van Dyck, J. Franklin Inst., 200, (1925), str. 349.				
D. Stockdale, J. Chem. Soc., 127, (1925), str. 2951.				

J. R. Freeman, F. Sillers i P. F. Brand, <i>Sci. pap. Bur. Stand.</i> , 20, (1926), str. 661.	Rozszerzalność, gęstość, twardość, mikrografia, analiza rentgenograficzna, własności mechaniczne	brak	brak
G. I. Petrenko, <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> 162, (1927), str. 251; 167, (1927), str. 411.	Analiza termiczna i mikrografia po zahartowaniu	175	300
O. Bauer i H. Sieglerschmidt, <i>Mitt. Materialprüf. Anst.</i> , Sonderh. 5, (1925), str. 62.	Rozszerzalność	170—200	
W. E. Goodrich, <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 25, (1929), str. 531.	Rozszerzalność objętościowa	brak	brak
J. N. Friend i W. E. Thorneycroft, <i>J. Inst. Metals.</i> 41, (1929), str. 97.	Twardość	ok. 160	
G. Grube i A. Burkhardt, <i>Z. Metallk.</i> , 21, (1929), str. 231.	Opór elektryczny	brak	brak
W. Guerler i L. Anastasiadis, <i>Z. Metallk.</i> , 21, (1929), str. 338.	Analiza termiczna	brak	brak
P. Saldau, <i>J. Inst. Metals.</i> , 41, (1929), str. 289.	Opór elektryczny	210	315—340
W. Fahrenhorst i E. Schmidt, <i>Z. Phys.</i> , 64, (1930), str. 845.	Wytrzymał. na rozryw. pojed. kryształu	150—200	Zn Kahlbauma
W. D. Kuznecow i A. F. Kolesnikow, <i>Žurn. prikladnoj fiziki</i> , 7, (1930), str. 3; (<i>J. Inst. Metals.</i> , 47, (1931), str. 420).	Twardość	brak	
A. Schultze, <i>Z. Metallk.</i> , 22, (1930), str. 194.	Opór elektryczny	brak	brak
J. B. Austin, <i>Physics</i> , 3, (1932), str. 240.	Rozszerzalność pojed. kryształu	brak	brak
H. Sieglerschmidt, <i>Z. Metallk.</i> , 24, (1932), str. 198.	Rozszerzalność	150—200	Przemiana daje się usuwać przez stosowną obróbkę termiczną.
E. A. Owen i J. Iball, <i>Phil. Mag.</i> , (7), 16, (1933), str. 479.	Analiza rentgenograficzna	brak	brak

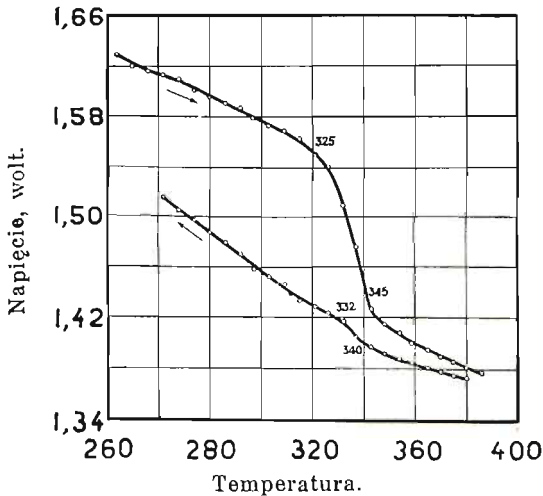


Punkt przelomowy, który na krzywej rozszerzalności cynku technicznego ukazywał się około 277° , nie uwidacznia się na krzywej $E = f(t)$.

Pomiary, wykonane w temperaturach bliższych pierwszej przemiany cynku (około 170°), nie dały jednoznacznych wyników. Wy-



Rys. 14. Napięcie ogniwa: $Ag / AgNO_3 /$ szkło $/ CH_3COOK + CH_3COONa / Zn$ Kahlbauma, jako funkcja temperatury.



Rys. 15. Napięcie ogniwa: $Ag / AgNO_3 /$ szkło $/ CH_3COOK + CH_3COONa / Zn$ techniczny, jako funkcja temperatury.

stąpiły tu te same trudności z dobraniem odpowiedniego elektrolitu, o których wspominałem przy cynie.

Związek AuCu. Złoto z miedzią tworzy dwa związki chemiczne: $AuCu$ i $AuCu_3$, rozkładające się w wyższych temperaturach ¹⁾.

Celem stwierdzenia, czy reakcja $Au + Cu \rightleftharpoons AuCu$ wywiera wpływ na przebieg krzywej $E = f(t)$, wykonałem szereg pomiarów na próbce zawierającej 50% atom. złota i 50% atom. miedzi. Analiza termiczna różnicowa wykazuje dla stopu o tym składzie punkt przełomowy 403° przy ogrzewaniu i 366° przy stygnięciu ¹⁾.

Jako elektrolit zastosowałem stopiony octan potasowy. Warunki doświadczeń były analogiczne do opisanych przy niklu i cynku.

TABLICA VIII.

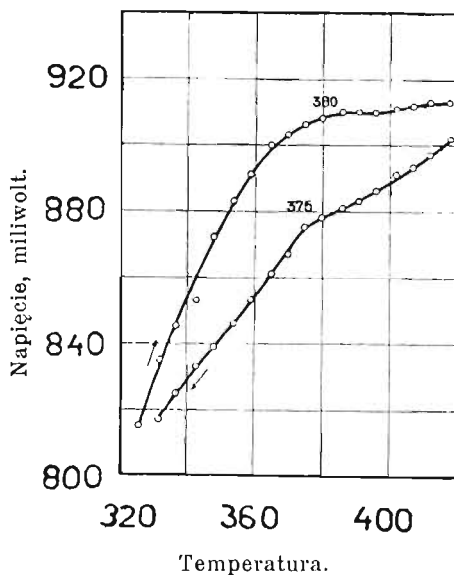
Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl/KCl$ / szkło / $CH_3COOK/AuCu$
w zależności od temperatury.

Ogrzewanie z szybkością ok. 2 stopni na minutę, ostygnięcie ok. 3 st. na minutę.

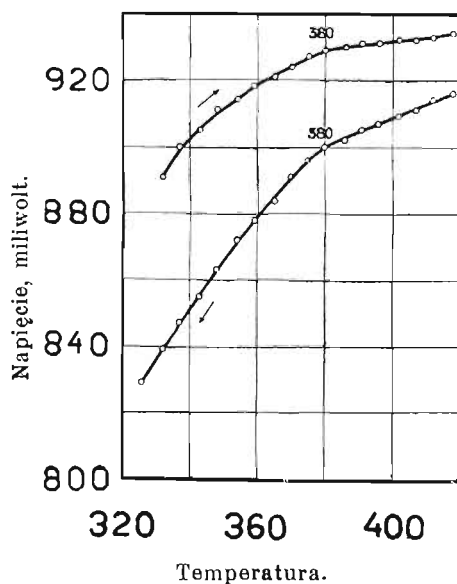
Temp. °C	Napięcie mV	Temp. °C	Napięcie mV	Temp. °C	Napięcie mV
326	815	386	881	396	931
332	835	380	878	402	932
337	845	375	875	407	932
343	853	370	867	412	933
348	872	365	861	418	934
354	883	359	853	418	916
359	891	354	846	412	914
365	900	348	839	407	911
370	903	343	833	402	909
375	906	337	825	396	907
380	908	332	817	391	905
386	910	332	891	386	902
391	910	337	900	380	900
396	910	343	905	375	896
402	911	348	911	370	891
407	912	354	914	365	884
412	913	359	918	359	878
418	913	365	921	354	872
418	902	370	924	348	863
412	897	375	927	343	855
407	893	380	929	337	847
402	891	386	930	332	839
396	886	391	931	326	829
391	883				

¹⁾ W. Bronlewski i K. Wesołowski, C. R., 198, (1934), str. 370.

Jedynie próbka stopu złota z miedzią miała długość 50 mm, zamiast zwykle stosowanej (100 mm).



Rys. 16.



Rys. 17.

Rys. 16 i 17. Napięcie ogniwa: $Ag/AgCl + KCl / szkło / CH_3COOK / AuCu$ w zależności od temperatury. Strzałki wskazują kierunek zmian temperatury

Krzywe wpływu temperatury na napięcia ogniów z związkiem $AuCu$ jako anoda, wykazały załamania przy 375° — 380° , zarówno przy ogrzewaniu, jak przy ostygnięciu (tabl. VIII, rys. 16 i 17).

Ponadto wykonałem pomiary potencjałów względem innego elektrolitu: mieszaniny eutektycznej chlorków potasu i litu (temperatura topliwości 352° przy składzie $40,5\%$ molarnych KCl ¹⁾). Elektrolit ten daje się ogrzewać bez rozkładu do znacznie wyższych temperatur niż octan potasowy, ma natomiast nieco za wysoki punkt topnienia. Przy użyciu mieszaniny chlorków mogłem stwierdzić brak przemian w związku $AuCu$ w temperaturze pomiędzy 400° a 500° .

Stopy magnezu z kadmem. Grube²⁾, Urasow³⁾, Bruni i Sandonnini⁴⁾ oraz Valentin⁵⁾ podają, że kadm i magnez tworzą ciągle roztwory stałe z związkiem $MgCd$, który ulega przemianie polimorficznej. Wskutek tego roztwory przechodzą również przemianę, w temperaturach zależnych od składu. Maksymalna temperatura tej przemiany przy 50% atomowych występuje, według Grube'go, przy $245,5^{\circ}$, a według Valentin'a, przy 252 — 254° .

Hume-Rothery i Rowell⁶⁾ odmiennie zapatrują się na budowę stopów magnezu z kadmem. Przyjmują oni istnienie związku $MgCd_2$, zaś maximum przemiany roztworu stałego przesuwają do 53% atomowych magnezu.

Nowsza praca Grube'go i Schiedt'a⁷⁾ dowiodła istnienia trzech związków: $MgCd_3$, $MgCd$ i Mg_3Cd , tworzących w zwyczajnej temperaturze roztwory stałe. W zakresie 61 do 67% atom. magnezu ma występować obszar niejednorodny, z powodu ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej związków $MgCd$ i Mg_3Cd . Górne granice istnienia związków są: 89° dla $MgCd_3$, 251° dla $MgCd$ i 150° dla Mg_3Cd . Powyżej 100° istnieje drugi obszar niejednorodny pomiędzy 28% a 33% atom. magnezu.

Pomiary potencjałów stopów magnezu z kadmem w normalnej temperaturze przeprowadzili Kremann i Gmachl-Pammer⁸⁾ oraz Jen-

¹⁾ C. Żemczużny i F. Rambach, Z. anorg. allg. Chem., 65, (1910), str. 403.

²⁾ G. Grube, Z. anorg. allg. Chem., 49, (1906), str. 72.

³⁾ G. G. Urasow, Z. anorg. allg. Chem., 73, (1912), str. 31.

⁴⁾ G. Bruni i C. Sandonnini, Z. anorg. allg. Chem., 78, (1912), str. 273.

⁵⁾ J. Valentin, Revue de Métall., 23, (1926), str. 209, 295.

⁶⁾ W. Hume-Rothery i S. W. Rowell, J. Inst. Metals, 38, (1927), str. 137.

⁷⁾ G. Grube i E. Schiedt, Z. anorg. allg. Chem., 194, (1930), str. 190.

⁸⁾ R. Kremann i J. Gmachl-Pammer, Z. Metallk., 12, (1920), str. 358.

ge¹⁾ (dla samego związku *MgCd*); wyniki ich nie pozwoliły na wyprowadzenie jakichkolwiek wniosków o istnieniu związków chemicznych.

Do moich pomiarów odlałem próbki o zawartości 16%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% i 80% atom. magnezu. Metale stapiałem w tyglu szamotowym, pod warstwą mieszaniny eutektycznej chlorków potasu i litu. Celem ujednorodnienia wyżarzyłem próbki w ciągu 24 godzin przy 300°, a następnie, w ciągu dalszych 24 godzin, w temperaturach o 20–50° niższych od punktu przemiany.

Potencjały w wyższych temperaturach mierzyłem względem mieszaniny siarkocyjaneków sodowego i potasowego. Sole te tworzą (Wrzesnewsky²⁾) mieszaniny eutektyczne z minimum punktu topliwości przy 123,5° i 30% molarnych *NaCNS*. Dla próbki o zawartości 50% magnezu mogłem stosować czysty siarkocyjanek potasowy (p. topl. 179°).

Katodę ogniw stanowiło, podobnie jak w poprzednich doświadczeniach, srebro, zanurzone w mieszaninie eutektycznej azotanów potasu i litu³⁾ z dodatkiem 10% *AgNO₃*. Mieszanina ta topiła się w pobliżu 120°: od reszty elektrolitu oddzielała ją przepona z cienkościennej probówki szklanej.

TABLICA IX.

Napięcia ogniwa: *Ag / AgNO₃ + KNO₃ + LiNO₃ / szkło / KCNS / MgCd*
w zależności od temperatury.
(Ogrzewanie z szybkością około 3° na minutę).

<i>t</i> °C	<i>E</i> mV	<i>t</i> °C	<i>E</i> mV	<i>t</i> °C	<i>E</i> mV	<i>t</i> °C	<i>E</i> mV	<i>t</i> °C	<i>E</i> mV
190	2039	212	2045	235	2036	253	2020	272	2057
193	2040	216	2045	238	2033	256	2021	275	2059
197	2042	220	2042	241	2026	259	2030	280	2064
201	2042	224	2042	244	2023	262	2039	286	2067
205	2044	228	2040	247	2021	265	2042	292	2070
209	2045	232	2039	250	2018	268	2048	292	2076

¹⁾ W. Jenge, Z. anorg. allg. Chem., 118, (1921), str. 105.

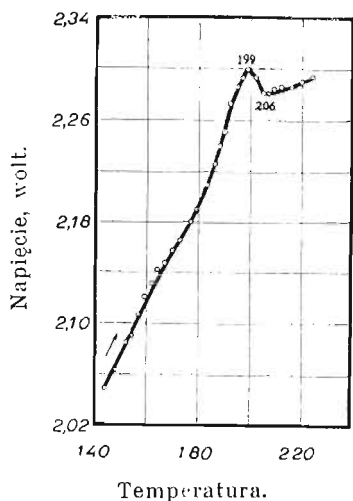
²⁾ J. B. Wrzesnewsky, Z. anorg. allg. Chem., 74, (1912), str. 95.

³⁾ H. R. Carveth, J. phys. chem., 2, (1898), str. 233.

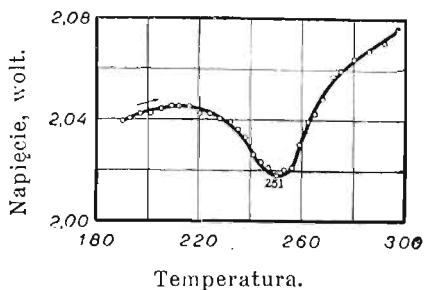
TABLICA X.
 Napięcie ogniwa $Ag/AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3/szako/NaCNS + KCNS/Mg_xCd_{100-x}$
 w zależności od temperatury. Ogrzewanie z szybkością 1 — 2° na minutę.

x = 40% atom.			x = 60% atom			x = 70% atom.			
t °C	E mV	t °C	E mV	t °C	E mV	t °C	E mV	t °C	
140	2032	186	2226	150	1959	188	2240	138	1787
144	2049	188	2240	155	1977	190	2243	140	1793
148	2063	190	2251	160	2006	192	2248	142	1846
152	2085	192	2273	162	2026	194	2248	144	2000
154	2090	195	2286	164	2047	197	2240	146	2089
157	2107	197	2293	166	2064	199	2235	148	2153
159	2120	199	2300	168	2089	202	2227	150	2219
162	2131	202	2293	170	2113	204	2225	153	2323
164	2141	205	2281	173	2139	207	2225	155	2294
167	2147	207	2281	175	2162	210	2226	157	2281
170	2157	209	2284	177	2174	212	2227	159	2276
173	2165	212	2286	180	2195	215	2228	161	2279
177	2180	216	2286	182	2207	218	2232	163	2287
179	2190	220	2290	184	2220	221	2234	165	2290
183	2210	224	2294	186	2233	225	2234	168	2295

Krzywe $E = f(t)$ w zakresie temperatur od 120° do 300° nie wykazały żadnych punktów szczególnych dla próbek o 16, 30 i 80% atom. magnezu. Dla pozostałych próbek natomiast powtarzały się przy ogrzewaniu minima lub maxima (Tabl. IX i X, rys. 18, 19, 20 i 21). W czasie stygnięcia zazwyczaj nie można było zaobserwować przemiany, prawdopodobnie wskutek występowania zjawisk przechłodzenia. Po utrzymaniu próbki w elektrolicie w ciągu kilku godzin w temperaturze o ok. 50° niższej od punktu przemiany, załamanie na krzywej $E = f(t)$ ukazywało się ponownie.



Rys. 18. Napięcie ogniwa: $Ag/AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3/szkło/NuCNS + KCNS/stop Mg z Cd$ o 40% atom. Mg w zależności od temperatury.

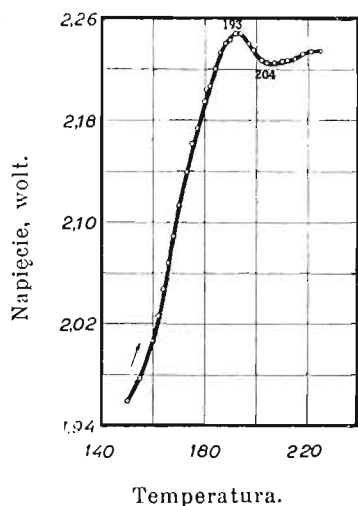


Rys. 19. Napięcie ogniwa: $Ag/AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3/szkło/KCNS/MgCd$ w zależności od temperatury.

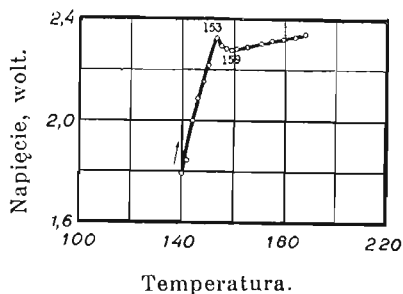
Wykonałem co najmniej 3 pomiary dla każdej próbki. Znalezione temperatury przemian podaję w tablicy XI.

TABLICA XI.

$\%$ atom. Mg	Temp. przem. $^{\circ}C$
40	198--207
50	251 \pm 2
60	193--205
70	152--160



Rys. 20. Napięcie ogniwa: $Ag/AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3 / szkło / NaCNS + KCNS / stop Mg z Cd$ o 60% atom. Mg w zależności od temperatury.



Rys. 21. Napięcie ogniwa: $Ag/AgNO_3 + KNO_3 + LiNO_3 / szkło / NaCNS + KCNS / stop Mg z Cd$ o 70% atom. Mg w zależności od temperatury.

Dla próbek o 16, 30 i 80% magnezu próbowałem określić krzywe wpływu temperatury na napięcie względem roztworów wodnych (chlorku magnezu), ze względu na to, że punkty przemiany tych stopów leżą poniżej 100°. Wydzielanie się banieczek wodoru, wskutek gwałtownego rozpuszczania się magnezu, uniemożliwiało jednak dokładne pomiary napięcia.

Zestawienie wyników i wnioski. 1. Stwierdziłem, że pomiary wpływu temperatury na potencjał elektrolityczny mogą się nadać do wykrywania przemian metali i stopów w stanie stałym.

2. Zmiana kierunku krzywej $E = f(t)$ w punkcie przemiany była we wszystkich zbadanych przezemnie wypadkach znacznie większą od przewidywanej przez wzór, wyprowadzony z reguły Gibbs'a i Helmholtz'a (wzór 5). Zależnie od warunków pomiaru otrzymywałem w pobliżu punktu przemiany jedno, dwa, lub nawet trzy załamania. Tłumaczę to zjawisko niejednorodnością temperatury w różnych punktach próbki, ulegającej przemianie oraz występowaniem różnic temperatur pomiędzy elektrodą a elektrolitem.

3. Dla niklu odnośne załamania ukazywały się w temperaturach pomiędzy 320 a 380°, ściślej przy $360^\circ \pm 5^\circ$.

4. Żelazo, z powodu trudności eksperymentalnych, nie dało całkowicie zadowalniających wyników. Można było jednak zaob

serwować w pobliżu temperatur przełomowych pewne punkty szczególne na krzywej $E = f(t)$. Dla żelaza elektrolitycznego punkty te ukazywały się w pobliżu 700 i 900°, a dla stali perlitycznej około 700, 850 i 900°.

5. Przemiana alotropowa talu uwidoczniła się przy $225 \pm 5^\circ$. Temperatura topliwości około 303°.

6. Dla cyny nie udało mi się znaleźć odpowiedniego elektrolitu. Zapomocą innych metod (rozszerzalność, analiza termiczna różnicowa, przewodnictwo elektryczne, gęstość), nie mogłem stwierdzić istnienia u czystej cyny jakiegokolwiek przemiany w stanie stałym powyżej 100°.

7. Cynk „czysty” Kahlbauma i cynk techniczny, 98,7%-owy, wykazały pojedyncze, względnie podwójne załamanie na krzywej $E = f(t)$, pomiędzy 310 a 340°.

8. Przemiana stopu miedzi ze złotem o składzie odpowiadającym związkowi $AuCu$, występowała pomiędzy 375 a 380°.

9. Stopy magnezu z kadmem wykazały punkty przełomowe w temperaturach zależnych od składu (p. tabl. XI na str. 135).

R É S U M É.

Sur la force électromotrice de dissolution, appliquée à la détermination des points critiques des métaux et alliages
par M. M. Smiałowski.

On peut supposer, suivant la formule de Gibbs (1878) et de Helmholtz (1882) que lorsqu'une transformation (changement d'état, transformation allotropique, polymorphe etc.) s'effectue pendant l'échauffement ou le refroidissement d'une pile, la courbe de la force électromotrice en fonction de la température $E = f(t)$, va manifester un coude, indiqué par l'équation:

$$q = \left(\frac{dE'}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) 0,239 n F T$$

où q — est la chaleur de transformation, $\frac{dE}{dT}$ et $\frac{dE'}{dT}$ des coefficients de température de la force électromotrice avant et après la transformation, F — la constante de Faraday, T — la température absolue,

n — la valence. Etant donné que les dégagements de chaleur dues aux transformations à l'état solide ne sont pas grands, on peut s'attendre, à un coude peu accentué sur la courbe. Pourtant MM. Cohen et van Eijk (1899) ont déterminé par ce moyen la température de transformation de l'étain tétragonal en étain gris.

Dans mes recherches j'ai mesuré, en fonction de la température, la force électromotrice des piles galvaniques, formées par une baguette d'argent comme pôle positif, un mélange de sels fondus, comme électrolyte et par un échantillon du métal étudié comme pôle négatif. Les mesures étaient faites sur un électromètre à cadran. L'échauffement et le refroidissement se faisaient avec une vitesse moyenne de 1 à 10 degrés par minute.

J'ai pu me rendre compte, que les courbes $E = f(t)$, ainsi obtenues, présentent un coude beaucoup plus accentué, que celui, qu'admet la formule de Gibbs et de Helmholtz, probablement à cause des inégalités de température pendant la transformation. Si la vitesse des changements de température est assez grande et si les dimensions de l'échantillon sont suffisantes (p. e. longueur 100 mm, diamètre 5 mm), on peut obtenir au voisinage du point de transformation deux coudes, ou même un maximum suivi d'un minimum (voir fig. 6). La transformation de l'échantillon commence dans ce cas (pendant l'échauffement) à une température indiquée par le maximum (point I, courbe A de la fig. 6) et finit à une température supérieure au point de transformation (point III, courbe A). Le minimum (II) est dû, probablement, à l'accroissement de la différence de température entre l'électrode et l'électrolyte, causé par l'absorption de la chaleur de transformation.

La difficulté principale de ces mesures réside dans l'électrolyte, qui doit répondre à certaines conditions, concernant le point de fusion, la stabilité etc. Il est difficile, aussi, d'éliminer entièrement les erreurs causées par la thermoélectricité, mais elles ne sont pas importantes, étant donné, que la force électromotrice de dissolution est sensiblement supérieure aux forces thermoélectriques.

J'avais fait des recherches sur les métaux suivants: le nickel, le fer, le thallium, l'étain et sur deux alliages: or-cuivre et cadmium-magnesium.

Les piles constituées avec le nickel électrolytique et un mélange eutectique des acetates de sodium et de potassium comme électrolite, ont donnés les meilleurs résultats (fig. 7 — 10).

Le point de transformation du nickel apparaît sur la courbe $E = f(t)$ vers $360^\circ \pm 5^\circ$, en concordance avec les résultats obtenues par d'autres méthodes.

Le fer, difficile à expérimenter, n'a pas donné de résultats tout à fait satisfaisants. Les points critiques apparaissaient, pour le fer électrolytique, vers 700° et 900° et pour l'acier à 0,82 pour 100 de carbone, vers 700° , 850° et 900° (fig. 12), ce dernier point est produit probablement par la décarburation de l'acier pendant l'expérience. (Comme électrolyte qu'a servi un mélange eutectique des sulfates de sodium et de lithium).

Le thallium a montré un point de transformation vers $225^\circ \pm 5^\circ$ et son point de fusion vers 303° (fig. 13).

L'étain n'a pas donné de résultats concordants. Certaines méthodes, soit l'analyse thermique, la dilatation, la résistance électrique, la densité après trempe, n'ont montré, pour l'étain pur, aucune transformation à l'état solide au dessus de 100° .

Le zinc dit pur de Kahlbaum et le zinc à 1,3% d'impuretés, changeaient leurs force électromotrice au voisinage de $320^\circ \pm 10^\circ$ (zinc Kahlbaum, fig. 14) ou entre 320° et 340° (zinc à 98,7% de pureté, fig. 15).

L'alliage or-cuivre à 50 p. 100 atom., montre un point de transformation vers $375^\circ - 380^\circ$ (fig. 16 et 17).

Les points critiques, obtenus pour quelques échantillons des alliages cadmium-magnesium, sont indiqués sur le tableau XI (page 135).

BIBLIOGRAFJA.

Dr. Inż. I. Feszczenko-Czopiwski. *Metaloznawstwo*, Część pierwsza, 1930 r. 420 str. Część druga, *Stale specjalne*, 1934 r. 357 str. Wydawnictwo Państwowych Wytwórni Uzbrojenia Nr. 1.

Przed kilku laty wyszła pierwsza część *Metaloznawstwa* Prof. Feszczenki-Czopińskiego, obejmująca krzepnięcie stopów i ich przemiany w stanie stałym warunkujące obróbkę termiczną. W tomie tym zgromadzony został obszerny materiał zaczerpnięty zarówno z prac oryginalnych jak i z podręczników. Aczkolwiek dobór tego materiału i jego interpretacja nasunąć mogą pewne zastrzeżenia, niemniej pracę tę należy uważać za wartościowy nabytek naszej ubogiej literatury metaloznawczej.

Tom drugi *Metaloznawstwa* poświęcony został stalom specjalnym. Jest to dział trudny do samodzielnego opracowania, gdyż wymaga od autora równorzędnych głębszych wiadomości teoretycznych i praktycznych, rzadko równocześnie spotykanych. Z tych powodów światowa literatura metaloznawcza jest dość uboga w podręczniki tej treści, tak, że np. język francuski niema ani jednego nowoczesnego opracowania z tej dziedziny i za najlepszy podręcznik może uchodzić niedawno dokonane tłumaczenie Morsa: „Die Spezialstähle”. Po polsku nie mieliśmy dotąd żadnego opracowania o stalach specjalnych, poza b. elementarnym podręcznikiem przeznaczonym dla szkół przemysłowych.

Autor *Metaloznawstwa* był wyjątkowo dobrze ukwalifikowany do napisania samodzielnego podręcznika o stalach specjalnych, gdyż od lat wielu pracuje w tym dziale na Górnym Śląsku i równocześnie wykłada go w Akademii Górniczej w Krakowie.

Wykład oparty jest na obfitej literaturze prac oryginalnych streszczonych z podaniem źródła (co niestety za mało było przestrzegane w I-szym tomie). Materiał ten został krytycznie prze-myślany i częstokroć jest zaopatrzony w osobiste spostrzeżenia autora. Zarówno treścią jak i formą praca ta stoi na poziomie naj-

lepszych podręczników literatury zagranicznej i będzie niewątpliwie cennym źródłem informacji zarówno dla inżynierów metalurgów jak i dla studentów politechniki.

Należy wyrazić uznanie Państwowym Wytwórniom Uzbrojenia, że podjęły się tego wydawnictwa, prawdopodobnie deficytowego w naszych warunkach. Miejmy nadzieję, że wkrótce ukaże się tom III *Metaloznawstwa*, poświęcony cementowaniu, dziedzinie, w której p. Feszczenko-Czopiwski zaznaczył się licznymi i cennymi pracami oryginalnymi.

W. B.

SPIS RZECZY.

	Strona
<i>W. Broniewski i S. Trzebski</i> — O mechanicznych własnościach stopów miedzi z cynkiem.	3
<i>W. Broniewski i T. Pełczyński</i> — O zgnioście, odpuszczaniu i wyżarzaniu mosiądzów	17
<i>W. Broniewski i K. Wesółowski</i> — Zależność mechanicznych własności mosiądzów od temperatury	46
<i>W. Broniewski i W. Lewandowski</i> — Odtlenianie mosiądzów	71
<i>W. Broniewski i J. Smoliński</i> — O budowie stopów żelaza z niklem . .	85
<i>M. Śmiałowski</i> — Pomiar napięcia elektrolitycznego w zależności od temperatury.	100
Biblijografia	140



WYDAWNICTWA AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH

Rok		Cena
1925	Mierzejewski Henryk, Polskie placówki badawcze, Warszawa 8 ^o , 135 + IX str.	5,50
1927	Mierzejewski Henryk, Podstawy mechaniki ciał plastycznych, Warszawa, 8 ^o 108 str.	8,50
1927	Grabowski Lucjan, Radiotelegraphische Bestimmung der geographischen Länge von Lemberg, Lwów 4 ^o , 45 str.	8,00
1928	Witoszyński Czesław, Travaux de l'Institut Aérodynamique de Varsovie, Warszawa, 4 ^o , 72 str.	6,00
1928	Grabowski Lucjan, O odwzorowaniach płaskich wiernokątnych elipsoidy obrotowej, w których pewien wybrany południk odwzorowuje się jako linja prosta, Lwów, 4 ^o , 8 str.	2,00
1928	Groszkowski Janusz, Metoda kompensacyjna kontroli stałości fali, Warszawa, 8 ^o , 62 str. (Rozprawa doktorska)	5,00
1928	Roliński Józef, Badania nad asocjacją w ciekłych dielektrykach, Warszawa, 8 ^o , 60 str. (Rozprawa doktorska)	4,50
1928	Krupkowski Aleksander, Badania nad stopami niklu z miedzią, Warszawa, 8 ^o , 88 str. (Rozprawa doktorska)	7,50
1928	Burzyński Włodzimierz, Studium nad hipotezami wyężenia, Lwów, 8 ^o , 191 str. (Rozprawa doktorska)	9,00
1929	Grabowski Lucjan, O konwergencji południkowej w odwzorowaniu Roussilhe'owskiem elipsoidy, Lwów, 4 ^o , 28 str.	4,50
1929	Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej prowadzone pod kierunkiem Prof. Dr. W. Broniewskiego T. I, Warszawa, 8 ^o , 108 str.	4,00
1929	Huber Maksymilian T., Probleme der Statik technisch wichtiger orthotroper Platten, Warszawa, 8 ^o , 165 str.	8,50
1929	Szczeniowski Bolesław, Nowa metoda wyznaczania przewodności cieplnej materiałów izolacyjnych, Warszawa, 8 ^o , 48 str. (Rozprawa doktorska)	3,50
1930	Jacyna Waclaw, Zagadnienia budowy i eksploatacji dróg żelaznych, Warszawa, 8 ^o , 226 str.	12,00
1930	Ziemęcka Jadwiga, Nityfikacja i żywność gleby, Warszawa, 8 ^o , 32 str.	2,00
1930	Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej prowadzone pod kierunkiem Prof. Dr. W. Broniewskiego T. II, (A. Krupkowski, Mechaniczne własności miedzi), Warszawa, 8 ^o , 190 str.	9,50
1931	Wóycicki Kazimierz, Wassersprung, Deckwalze une Ausfluss unter einer Schütze, Warszawa, 4 ^o , 58 str. (Rozprawa doktorska)	4,50

Rok		Cena
1931	Choraży Michał, Charakterystyka fizyko-chemiczna węgla kamiennych na podstawie zdolności chłonięcia par pirydyny, Warszawa, 8 ^o , 68 str. (Rozprawa doktorska)	3,50
1931	Roga Błażej, Z badań fizyko-chemicznych nad różnemi typami węgla koksujących, Warszawa, 8 ^o , 120 str. (Rozprawa doktorska)	5,00
1931	Bonder Julian, O pewnem zagadnieniu z dziedziny odwzorowania podobnego, Warszawa, 8 ^o , 112 str. (Rozprawa doktorska)	4,00
1931	Dubois Józef, O przemianach termicznych etylenu, Warszawa, 8 ^o , 162 str. (Rozprawa doktorska)	3,50
1932	Burzyński Włodzimierz, O rozwinięciu potencjału sprężystości i zastosowaniach, Warszawa, 8 ^o , 132 str.	3,00
1933	Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej prowadzone pod kierunkiem Prof. Dr. W. Broniewskiego T. III, Warszawa, 8 ^o , 112 str.	4,00
1933	Dunikowski Samuel, Metoda automatycznej kompensacji napięcia i niektóre jej zastosowania w technice wysokich napięć, Warszawa, 8 ^o , 56 str. (Rozprawa doktorska)	2,00
1933	Dubois Józef, Otrzymywanie półkoku formowanego z torfu z użyciem lepszczu, Warszawa, 8 ^o , 96 str.	3,50
1933	Pawlikowski Józef, Badania nad wielogrupowością elektronów w łuku rtęciowym przy niskich ciśnieniach, Warszawa, 8 ^o , 88 str. (Rozprawa doktorska)	3,50
1934	Szczeniowski Bolesław, Podgrzewanie czynnika zasysanego w silnikach wybuchowych na paliwa płynne, Warszawa, 8 ^o , 72 str.	2,00