

O budowie stopów miedzi z cynkiem

W. BRONIEWSKI i J. STRASBURGER ¹⁾

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

α roztwór stały związku CuZn w miedzi.

β roztwory stałe otaczające związek CuZn .

γ roztwory stałe otaczające związek CuZn_2 .

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

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

ζ roztwór stały związku CuZn_6 w cynku.

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

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

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

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

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

⁸⁾ W. Broniewski, loco cit. str. 972.

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

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

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

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

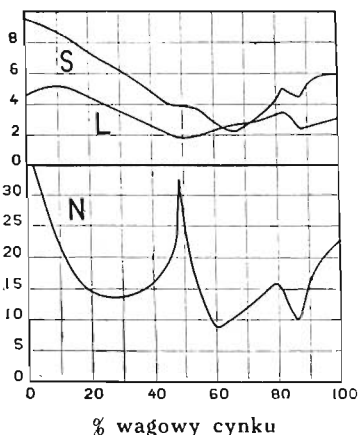
¹³⁾ Bauer u. Hansen, loco cit., str. 137.

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

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

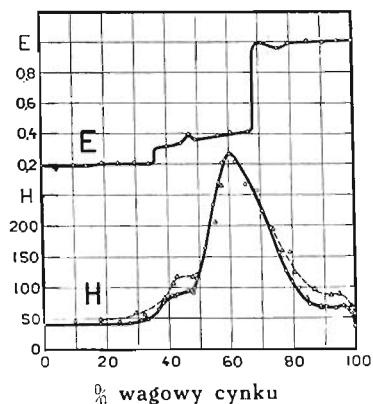
Metody pośrednie, które mogłyby być pomocnymi przy interpretacji rezultatów analizy termicznej, słabo postąpiły od r. 1915-go. Z ważniejszych prób należy wymienić pracę Imai¹⁶⁾, dotyczącą przewodnictwa elektrycznego (rys. 1) przy temperaturze topliwości w stanie płynnym i stałym oraz w temperaturze zwykłej.

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



Rys. 1.

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



Rys. 2.

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

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

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

¹⁶⁾ Imai, loco cit.

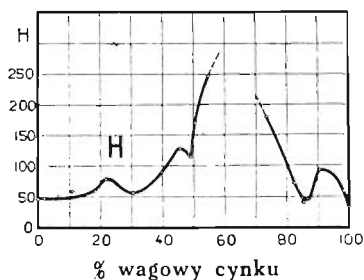
¹⁷⁾ Puschin u. Rjaschsky. Zs. anorg. Chem. 82-50-1913.

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

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

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

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



Rys. 3.

Twardość stopów miedz-cynk według Turnera i Murraya.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tablica I.

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

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

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

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

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

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

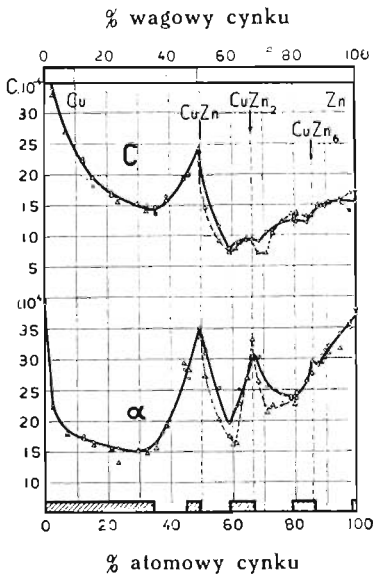
Drugą serję pomiarów zastosowano do stopów po wyżarzeniu ich przy 400°. Wyżarzanie to zostało wykonane w piecu elektrycznym zalepionym możliwie szczelnie gliną ogniotrwałą. Stopy aż do 49% cynku, których budowa jest dobrze znana, wyżarzano 1000 godzin; stopy bogatsze w cynk 3000 godzin (osiemnaście tygodni).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

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

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

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

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



Rys. 4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

²⁷⁾ Norsa. C.R. 155-348-1912.

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

²⁹⁾ Norsa, loco cit.

T a b l i c a 11.

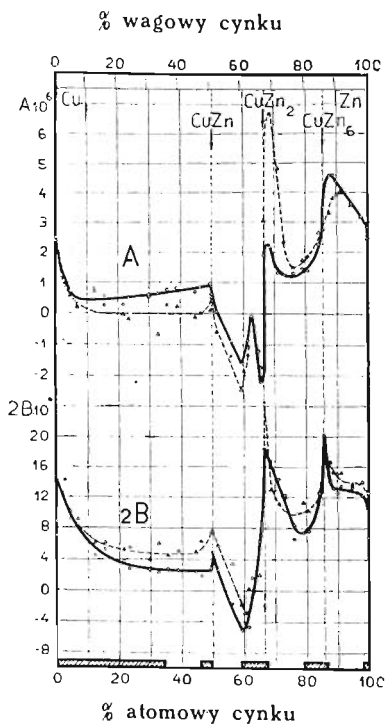
A — zdolność termoelektryczna względem ołowiu przy 0° , w voltach, $2B$ — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy -78° a 100° .

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

Na krzywej zmian zdolności termoelektrycznej z temperaturą ($2B$, rys. 5) widać trzy wyraźne maksyma, które odpowiadają związkom CuZn , CuZn_2 , i CuZn_6 . W stopach niewyżarzonych maksimum odpowiadające CuZn_2 zaznacza się wyraźniej a odpowiadające CuZn_6 mniej ostro.

Napięcie elektrolityczne. Ogniwo składało się z próbki jako

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



Rys. 5.

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

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

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

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

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

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

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

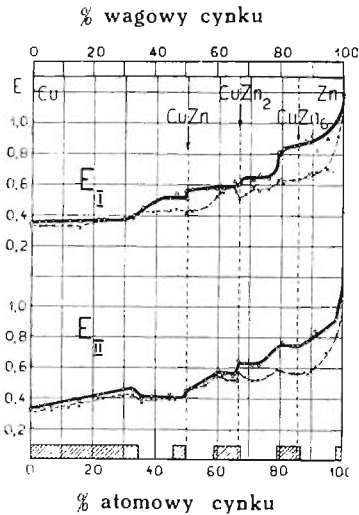
Tablica III.

Napięcie elektrolityczne w voltach.

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

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

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



Rys. 6.

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

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

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

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

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

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

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

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

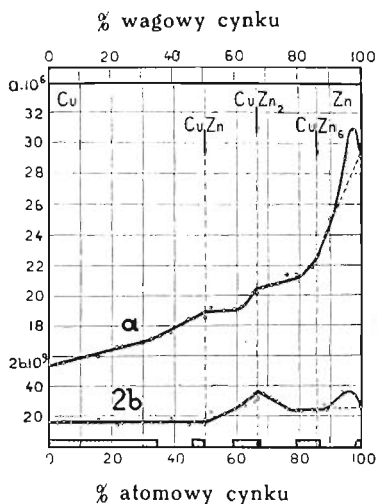
lecz także znaczne różnice w szczegółach. Tak więc ci autorzy wskazują dla cynku współczynnik rozszerzalności znacznie niższy od naszego i nie badają rozszerzalności powyżej 83% cynku, gdzie zaznaczone jest na ich krzywej maksimum w okolicy związku CuZn_6 . Tego maksimum niema na naszym wykresie.

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

Tablica IV.

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

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



Rys. 7.

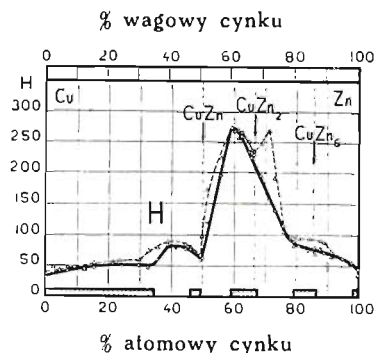
Współczynnik rozszerzalności a i jego zmienność z temperaturą $2b$ dla stopów wyżarzonych. Roztwory stałe są zakreskowane.

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

Odciski twardości mierzono pod mikroskopem przy pomocy okularu mikrometrycznego.

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

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



Rys. 8.

Twardość. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, przerywana stopom po odłaniu. Roztwory stałe są zakreskowane.

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

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

Odciski twardości wykonywano metodą Le Grix³²⁾ pod naciskiem 12 kg. Dla stopów miękkich stosowano kulkę o średnicy 3,18 mm, a dla twardych 1,19 mm. W oby-

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

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

nie znajdujemy maksimum w okolicy 22% cynku, ani minimum dość wyraźnie zaznaczonego w sąsiedztwie związku CuZn_6 . Natomiast obydwa wykresy wykazują minimum w okolicy CuZn lecz o wartościach liczbowych nieco różnych.

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

Tablica V.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

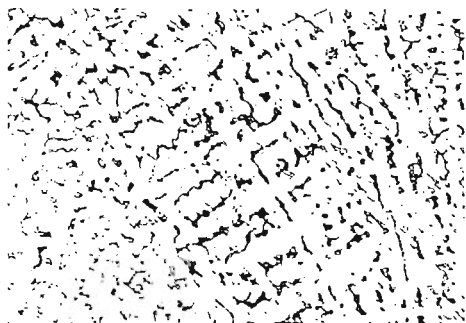
³⁶⁾ Genders a. Bailey, J. Inst. Metals, 30—213—1925.

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

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

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

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



Rys. 9.

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



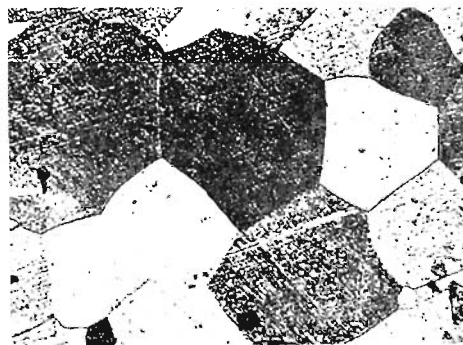
Rys. 10.

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



Rys. 11.

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



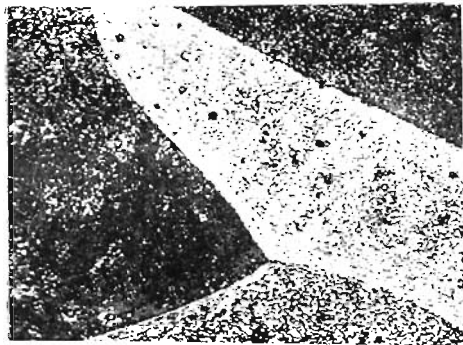
Rys. 12.

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

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

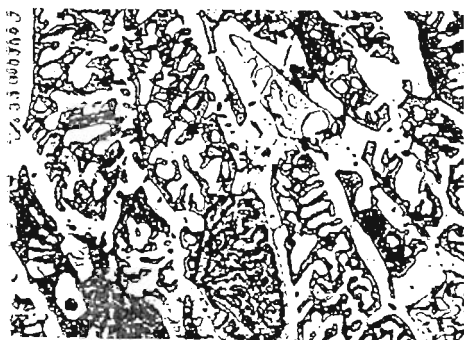
Ta liczba jest niższa od tego, co podali Soldau i Schmidt³⁹⁾ i cokolwiek wyższa od liczb znalezionych przez Shepherd, Mathewsona i Davidsona, Matsuda, Jitsuka oraz Gayler.

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



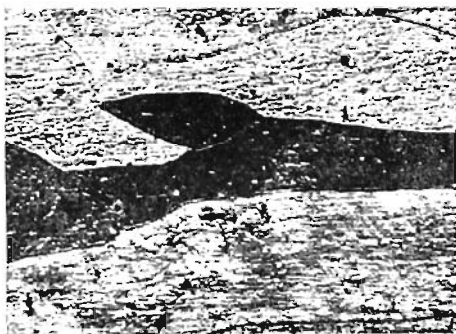
Rys. 13.

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



Rys. 14.

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



Rys. 15.

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

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

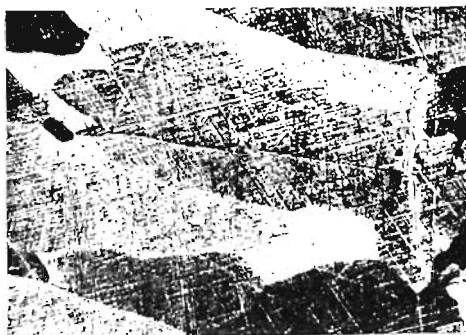
oznaczyć granicę dolną roztworu stałego γ od strony miedzi na 59% atomowo cynku.

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

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

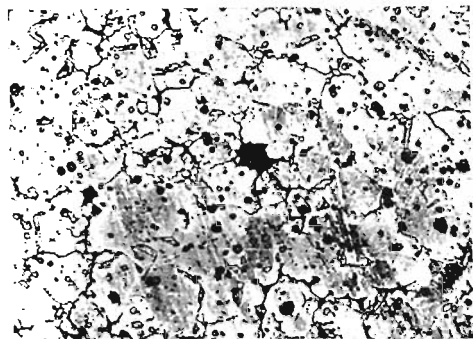
Liczba ta jest niższa od podanej przez Shepherd'a, Tafel'a i Imai, lecz zgadza się z rezultatami Jitsuka, Bauera i Hansena.

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



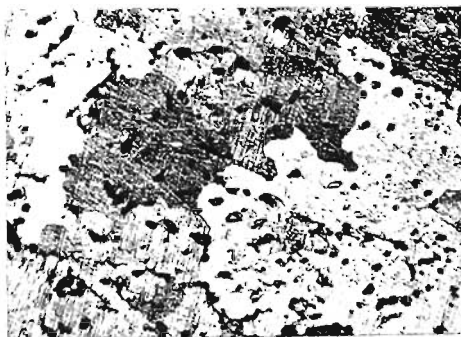
Rys. 16.

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



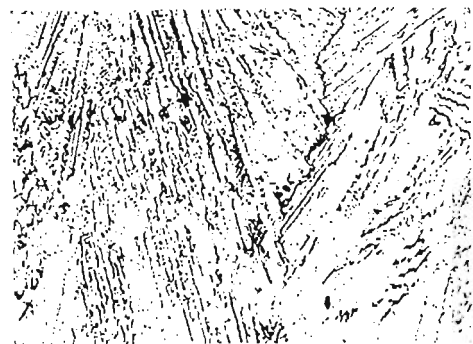
Rys. 17.

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



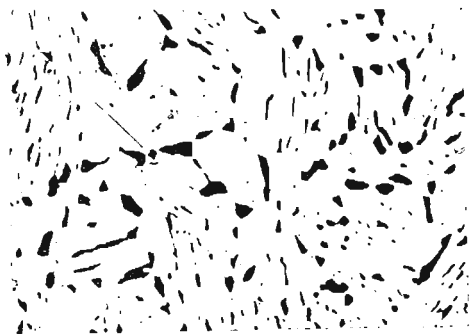
Rys. 18.

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

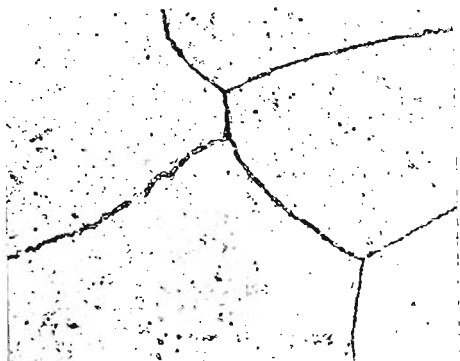


Rys. 19.

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



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



Rys. 21.
Stop wyżarzony o 98,1% atom. cynku.
Faza γ_1 . Pow. = 200.

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

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

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

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

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

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

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

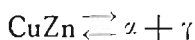
⁴⁰⁾ Haughton a. Bingham. Proc. Roy. Soc. A. 99—47—1921.

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

Na wszystkich krzywych ukazują się punkty szczególne w sąsiedztwie związku CuZn . Istnienie związku o tym składzie znajduje również potwierdzenie w rentgenogramach Westgren'a i Phragmén'a⁴¹⁾.

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

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



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

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

Przeciwnie, dodatek takiego ciała, jak wanad⁴²⁾ przyczyniałby się do powiększenia dysocjacji, której skutki można by obserwować przez mikroskop.

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

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

Istnienie stopów pseudopodwójnych było dotychczas rozpatrywane głównie w obecności fazy ciekłej⁴³⁾. Niema jednak żadnej przeszkody do rozciągnięcia tego pojęcia na równowagę faz sta-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wnioski.

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

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

R É S U M É *)

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

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

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

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

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

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

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

*) C. R. 190 — 1412 — 1930.

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

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

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

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

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

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