

O stopach glinu z krzemem.¹⁾

W. BRONIEWSKI i M. ŚMIAŁOWSKI.

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

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

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

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

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

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

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

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

Zastosowane metody badań opisane były w poprzednich publikacjach Zakładu Metalurgicznego.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

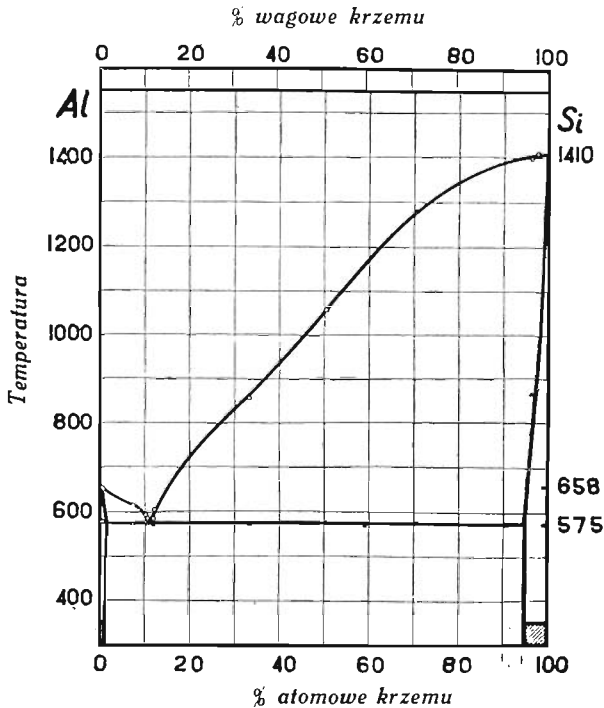
¹⁴⁾ Gwyer i Phillips, J. Inst. Met. 36 — 283 — 1926; 38 — 29 — 1927.

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

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

Tablica I.
Analiza termiczna.

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



Rys. 1.

Krzywa topności. Pola odpowiadające roztworom stałym są zakreślane.

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

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

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

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

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

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

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

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

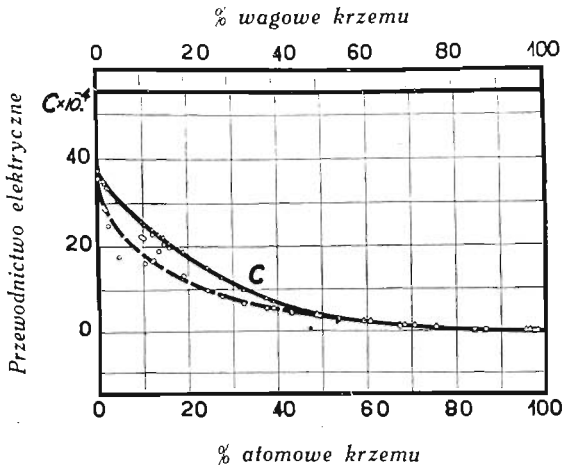
Widzimy więc na wykresach (rys. 2 i 3), że linje odpowiadające stopom wyżarzonym przebiegają znacznie powyżej krzywych, reprezentujących wartości C i α dla stopów mierzonych po odlaniu. Spowodowane to jest dysocjacją roztworu stałego bogatego w glin, wskutek wyżarzania. Stopy bogate w krzem posiadają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

Tablica II.

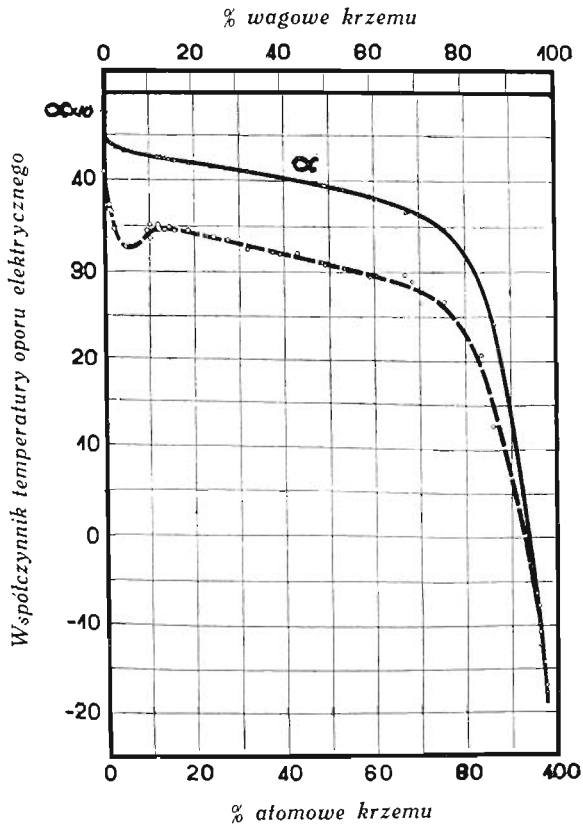
C — przewodn. elektryczne w 0° jako odwrotność oporu właściwego w ohmach.
 α — współczynnik temperaturowy oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° .

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

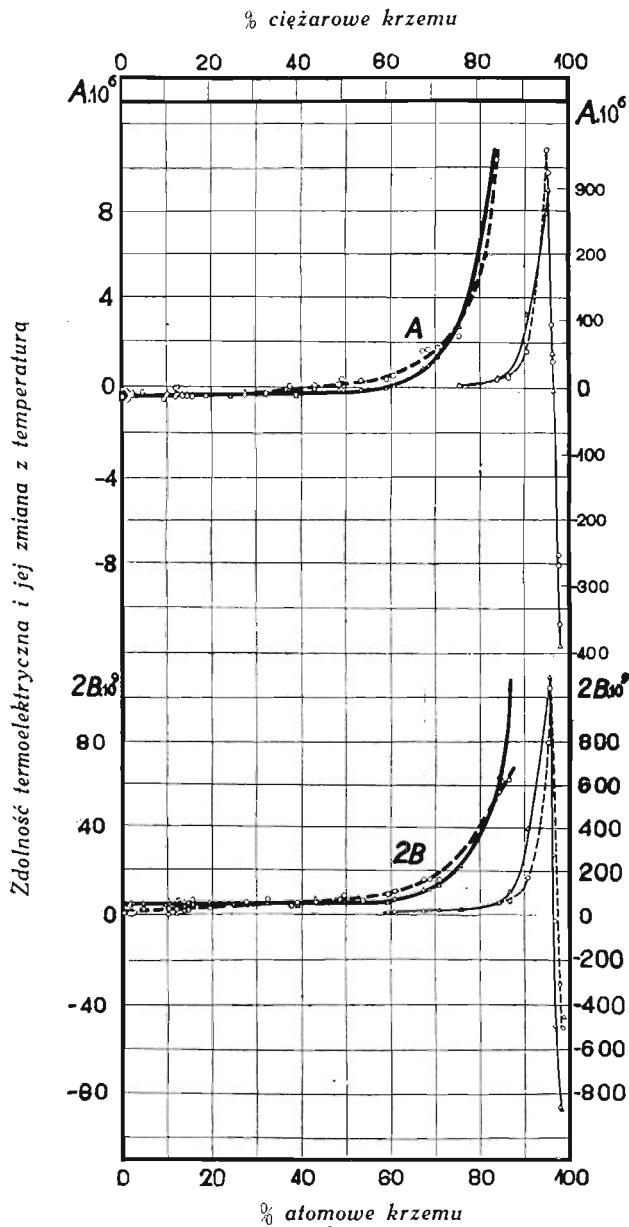
Napięcie elektrolityczne. Pomiary na próbkach wyżarzonych przeprowadzono w roztworze 0,1 normalnym NaOH względem węgla zdepolaryzowanego dwutlenkiem manganu. Otrzymane wartości są podane w tablicy IV i na rys. 5.

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

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

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

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



Rys. 4

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

Tablica III.

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

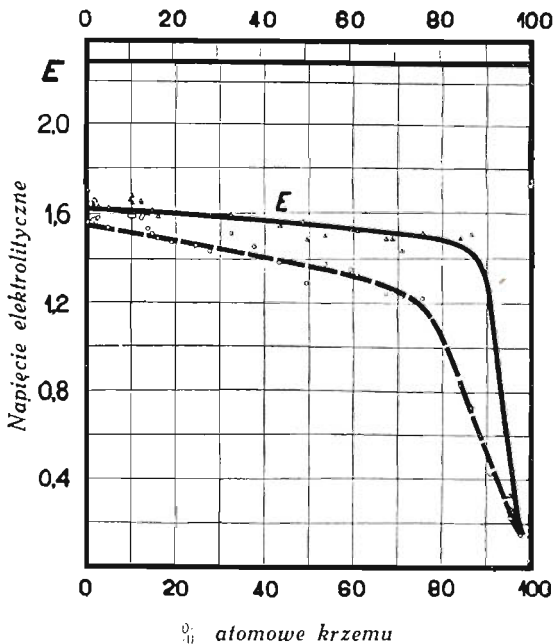
%	$A \cdot 10^6$		$2B \cdot 10^9$		%	$A \cdot 10^6$		$2B \cdot 10^9$	
	atom.					atom.			
Si	po odlan.	wyżarz.	po odlan.	wyż.	Si	po odlan.	wyżarz.	po odlan.	wyż.
0 (Al)	-0.48	-0.16	0,3	2,0	39,1	-0.32	-0.40	5,1	3,5
1.25	-0.62	-0.26	0,1	3,9	43,2	0,09	-0.06	5,0	6,8
1.4	-0.57	-0.31	0,4	4,9	48,6	0,08	-0.16	6,9	5,2
1.9	-0.45	-0.38	-0,1	3,8	49,4	0,31	-0.12	8,3	5,0
2.3	-0.27	-0.42	5,7	4,7	53,6	0,27	-0.14	6,3	4,9
4.6	-0.25	-0.34	2,2	4,8	59,4	0,33	-0.09	8,6	5,0
9.6	-0.59	-0.40	3,2	3,9	60,8	0,51	0,05	10,3	6,8
10.1	-0.38	-0.43	-0,5	5,7	67,4	1,60	0,83	15,8	10,1
10.3	-0.37	-0.37	2,4	4,6	68,6	1,63	0,95	15,8	10,7
12.1	-0.45	-0.35	2,0	6,0	70,9	1,72	1,29	15,6	12,9
12.2	-0.07	-0.36	0,2	6,4	75,6	2,24	2,65	21,7	21,8
12.5	-0.06	-0.37	0,8	5,5	84,2	10,39	12,03	56,6	63,7
13.6	-0.44	-0.40	1,2	5,0	86,6	16,20	18,85	62,7	103
14.6	-0.38	-0.40	1,5	4,1	90,9	53,1	107,3	165	396
15.9	-0.49	-0.44	6,1	5,3	95,3	359	261	798	991
19.0	-0.42	-0.41	2,4	4,4	95,7	325	300	1037	1088
24.4	-0.43	-0.29	4,3	4,0	96,5	93,6	38,7	272	273
27.6	-0.35	-0.36	5,4	3,9	96,7	38,5	-4,6	-34	-49,5
32.4	-0.28	-0.29	6,5	4,0	97,8	-270	-253	-311	-865
37.7	0,03	-0,13	3,2	4,7	97,2	-356	-389	-510	-877

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

Tablica IV.
Napięcie elektrolityczne w woltach.

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

% ciężarowe krzemu



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

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

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

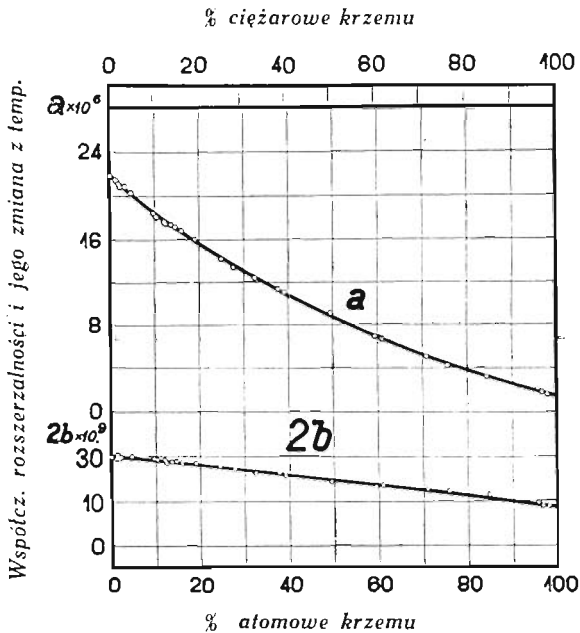
Tablica V.

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

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

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

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



Rys. 6.

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

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

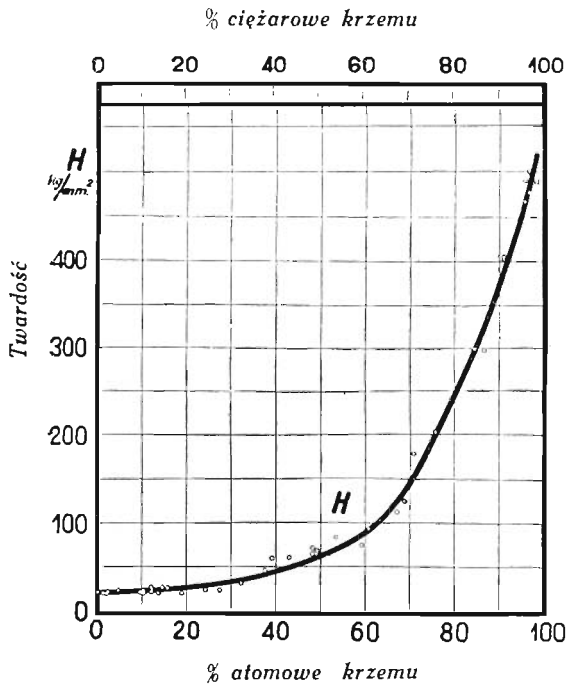
Nasze badania odnoszą się do stopów normalnych, wyżarzonych. Dla wszystkich próbek zastosowaliśmy ciśnienie jednakowe: 62,5 kg, zaś średnice kulek dla stopów miękkich, bogatych w glin, były 5 mm, a dla stopów twardych — 3 mm. Pomiar średnicy odcisku dokonywany pod mikroskopem. Wprowadzono poprawkę celem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

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

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

Tablica VI.
Twardość Brinell'a.

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

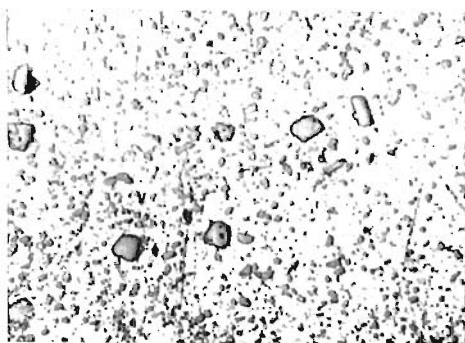


Rys. 7.
Twardość Brinella dla stopów wyżarzonych.

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



Rys. 8.
Stop o 10,3% atom. Si po wypolerowaniu. Pow. = 200.



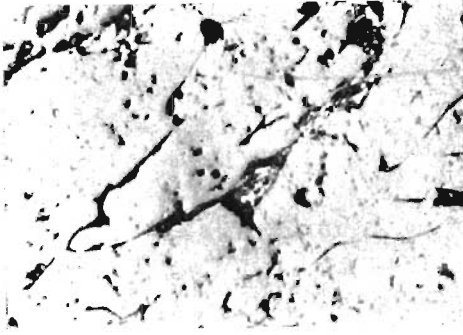
Rys. 9.
Stop o 12,2% atom. Si po wypolerowaniu. Pow. = 200.

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

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

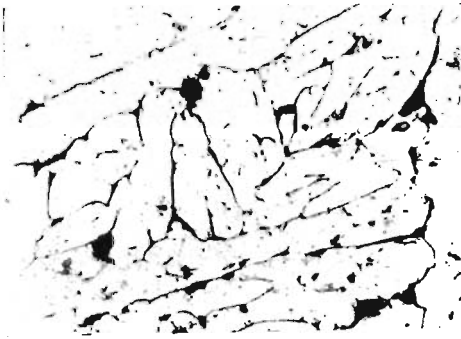
2. Roztwór stały graniczny bogaty w krzem, zdaje się zawierać w temperaturze solidusu około 96% atom. Si, jak to wynika z analizy termicznej, zdolności termoelektrycznej i mikrografji. W temperaturze normalnej granica tego roztworu leży około 97% atom. Si.

3. Stopy o około 94% atom. krzemu wykazują opór elektryczny właściwy $0,07 \text{ ohm/cm}^3$ i współczynnik temperatury bliski 0. Mimo swej kruchości nadawałyby się one jako opory elektryczne.



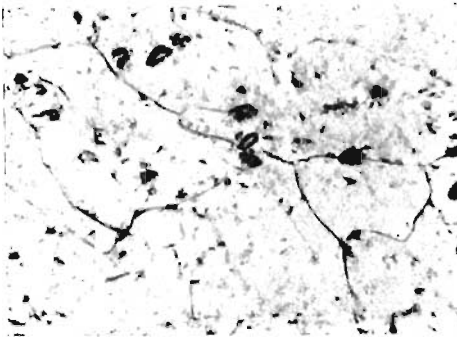
Rys. 10.

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



Rys. 11.

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



Rys. 12.

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

Krzem



Eutektyka

Rys. 13.

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

Glin

4. Termopara składająca się z stopów o 96 i 97⁰/₀ atom. krzemu posiada zdolność termoelektryczną: $E \cdot 10^6 = 656 \cdot t + 0,98 \cdot t^2$. Należy ono do najsilniejszych z dotąd znanych termo-ogniw.

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

WŁASNOŚCI MECHANICZNE.

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

Ulepszanie przeprowadza się zazwyczaj mieszaniną 2 części fluoru sodowego i 1 części chlorku sodowego w temperaturze bliskiej 900⁰ ²⁴⁾. Ten sam skutek ulepszania można osiągnąć zapomocą innych związków metali alkalicznych ²⁵⁾, jak również zapomocą metalicznego sodu ²⁶⁾, lub drobnych ilości wapnia ²⁷⁾.

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

Pomiary własności mechanicznych ulepszonych stopów przemysłowych były przedmiotem licznych prac.

Czochralski ³¹⁾ określił twardość, wytrzymałość na rozrywanie i wydłużenie siłuminu od temperatury normalnej do 350⁰ i zbadał wpływ czasu trwania procesu ulepszania na wytrzymałość na rozerwanie, na wydłużenie oraz na wielkość ziarna tego stopu.

Guillet ²⁷⁾ wykonał pomiary wytrzymałości na rozrywanie, granicy sprężystości, wydłużenia, przewężenia, twardości i udarności stopów o 1 do 16⁰/₀ krzemu.

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

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

²⁶⁾ Petit, C. R. 181 — 718 — 1925.

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

²⁸⁾ Otani, loco cit.

²⁹⁾ Gwyer i Phillips, loco cit.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

³⁶⁾ Gwyer i Phillips, loco cit.

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

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

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

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

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

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

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

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

Wyniki pomiarów.

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

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

Tablica VII.

Własności mechaniczne stopów normalnych, odlanych w kokile.

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

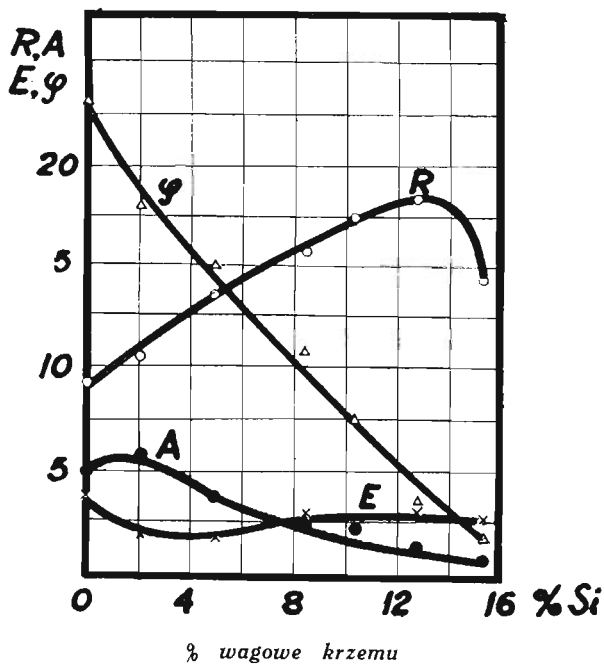
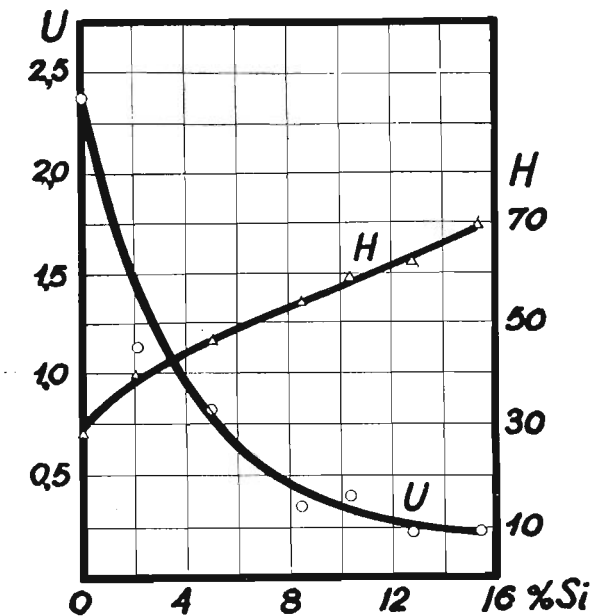
Tablica VIII.

Własności mechaniczne stopów modyfikowanych czterochlorkiem tytanu.

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

WNIOSKI.

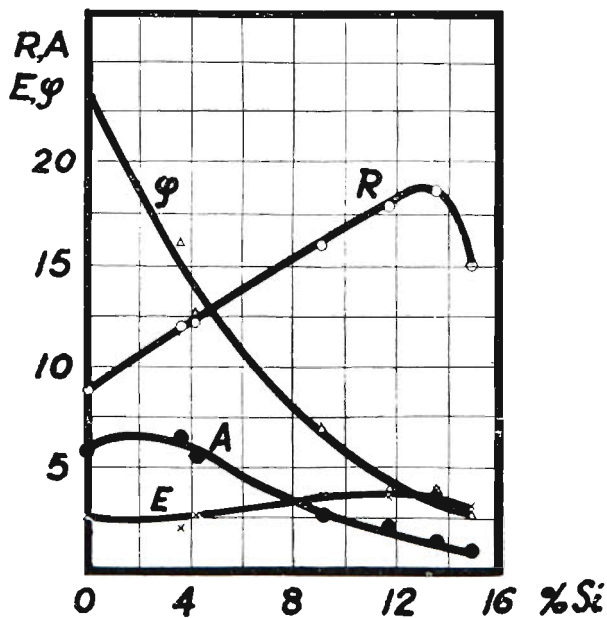
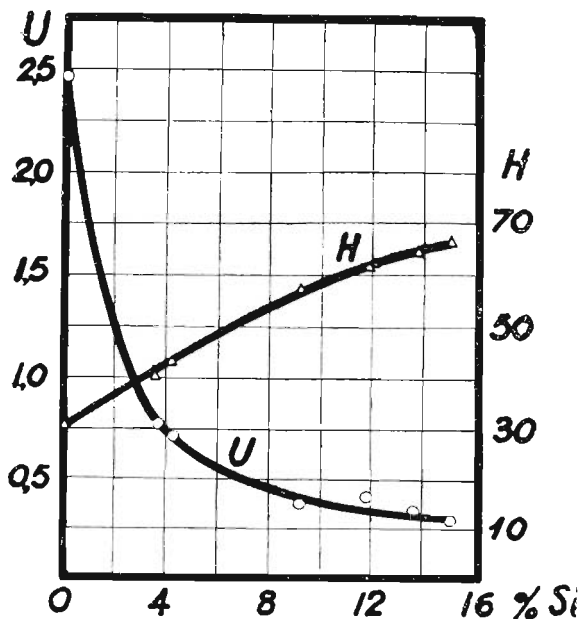
Na podstawie wykresów 14 i 15 możemy skonstatować, że modyfikacja stopów glinu z krzemem zapomocą czterochlorku tytanu wpływa dodatnio na własności mechaniczne, ale w stopniu stosunkowo nieznacznym. Sole metali alkalicznych ulepszają te stopy znacznie bardziej, aniżeli tytan. Mikrografje podane na rys.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



% wagowe krzemu

Rys. 14.

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

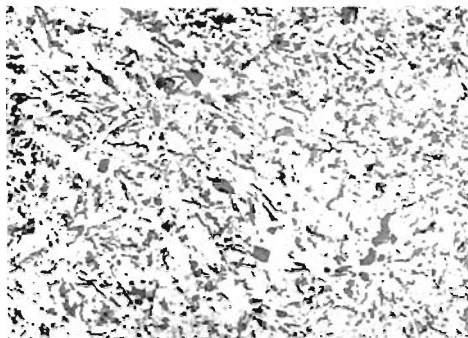


% wagowe krzemu

Rys. 15.

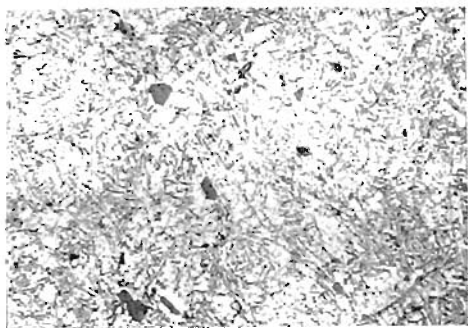
Własności mechaniczne stopów glinu z krzemem, modyfikowanych czterochlorkiem tytanu, R — wytrzymałość na rozrywanie, E — granica sprężystości, A — wydłużenie, φ — przewodzenie, U — udarność, H — twardość.

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



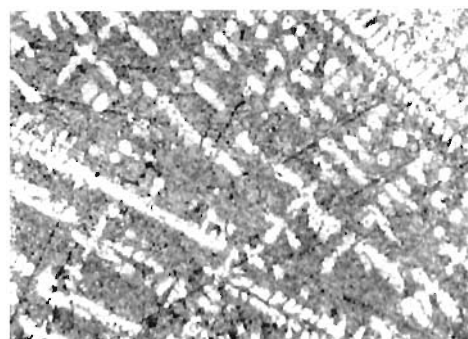
Rys. 16.

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



Rys. 17.

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



Rys. 18.

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

RÉSUMÉ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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