

Stopy złota ze srebrem jako typowy przykład ciągłych roztworów stałych.

W. BRONIEWSKI i K. WESOŁOWSKI.

Zarys historyczny. Rodzime złoto, zawierające od 15 do 20^{0/0} srebra, było już bardzo dawno znane pod nazwą „elektrum“. Złoto blade i złoto zielone, którem posługują się złotnicy, zawiera 8 względnie 25^{0/0} srebra. Stopy złota ze srebrem są obecnie w praktyce mało stosowane, prawdopodobnie wskutek niedostatecznej twardości.

Natomiast stopy te mogą oddać znaczną usługę przy nauczaniu metalografii jako przykład ciągłych roztworów stałych. Jest rzeczą znaną, że większość metod używanych w metalografii do ustalenia budowy stopów, to metody pośrednie, polegające na porównaniu wykresów rozmaitych własności fizycznych w zależności od składu stopu. Sposób ten, obecnie powszechnie przyjęty, został wskazany przez Henry Le Chatelier.¹⁾

Określanie reguł, umożliwiających stosowanie metod pośrednich dokonywa się na typowych stopach o dokładnie znanej budowie. Tak więc, dla wykazania własności ciągłych roztworów stałych, posługiwano się zwykle stopami miedzi z niklem, które przedstawiają jednak tę ważną niedogodność, że w normalnej temperaturze przechodzą ze stanu paramagnetycznego w ferromagnetyczny wskutek czego na wykresach ukazują się nieciągłości.²⁾

Stopy złota ze srebrem, które tworzą nieprzerwane roztwory stałe we wszystkich temperaturach i nie wykazują żadnej nieciągłości na krzywych własności fizycznych, mogą więc z korzyścią zastąpić

¹⁾ Le Chatelier, *Revue Générale des Sciences* 6 — 529 — 1895.

²⁾ A. Krupkowski, *Badania nad stopami niklu z miedzią*. Nakł. Akad. Nauk Technicznych, Warszawa 1928, str. 32, 50, 57 i 69.

stopy miedzi z niklem i służyć jako typowy przykład ciągłych rozтворów stałych.

Dotychczasowe badania nad stopami złota ze srebrem przeprowadzone zostały już dość dawno, gdy metody metalograficzne były znacznie mniej niż obecnie, udoskonalone. Pomimo tego, ogólny charakter otrzymanych wówczas wykresów, nader zresztą prostych, jest poprawny. Różnice z naszymi pomiarami okazują się głównie przy ustalaniu wartości bezwzględnych.

Tak więc topliwość stopów złota ze srebrem badali Schertel ³⁾ oraz Roberts-Austen i Kirke Rose ⁴⁾.

Przewodnictwo elektryczne, odniesione do srebra badali na kilkunastu próbkach Matthiessen, ⁵⁾ oraz Roberts ⁶⁾ zaś zmianę przewodnictwa elektrycznego pomiędzy 15 i 100⁰ na paru zaledwie próbkach Matthiessen i Vogt. ⁷⁾

Równoległość pomiędzy oporem elektrycznym i zdolnością termoelektryczną wskazali dla 6 próbek Strouhal i Barus. ⁸⁾

Próbki. Złoto do tych badań zakupione zostało z zapasów Banku Polskiego i przekazane do oczyszczenia Mennicy Państwowej, która gwarantowała 99,96⁰/₁₀₀ czystości. Srebro, zakupione w Państwowych Zakładach Ołowiu i Srebra, oczyszczono przez redukcję z chlorku srebra. Dla czystego srebra oczyszczanie uzupełnione zostało przez rafinację elektrolityczną w kwaśnym roztworze azotanu srebra.

Stopy wykonywano w próżni indukcyjnego pieca, co zapewniło dokładne wymieszanie składników i usunięcie rozpuszczonych gazów. Otrzymany odlew używany był do analizy termicznej, poczem przetapiano go ponownie w piecu indukcyjnym i wyżarzano w ciągu 50 godzin przy 800⁰ celem ujednostajnienia. Następnie odlew walcowano i przeciągano do średnicy 5 mm i znów wyżarzano w ciągu 1 godziny w 550⁰ dla usunięcia zgniotu.

W ten sposób przygotowane próbki podlegały kolejno pomiarom fizycznym i mechanicznym.

³⁾ Schertel, Jahrb. Berg. u. Hüttenwesens Sachsen 1879, str. 164.

⁴⁾ Roberts—Austen i Kirke—Rose, Chem. News 1903, str. 1,

⁵⁾ Matthiessen, Phil. Trans. R. Soc. 150 — 161 — 1860; Pogg. Ann. 110 — 190 — 1860.

⁶⁾ Roberts, Phil. Mag. (5) — 8 — 57 i 551 — 1879.

⁷⁾ Matthiessen i Vogt., Phil. Trans. R. Soc. 154 — 167 — 1864; Pogg; Ann. 122 — 19 — 1864.

⁸⁾ Strouhal i Barus, Abh. K. Bom. Gesell. d. Wiss. (6) — 12 — 1883/84, Mat. — Not. Kl. NN. 14 i 15.

Wyniki pomiarów fizycznych Pomiary fizyczne wykonane zostały w takich samych warunkach jak i w poprzednich pracach.

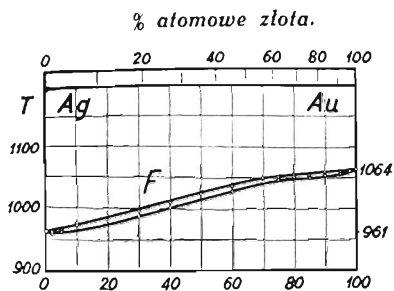
Wyniki tych pomiarów podane są w tablicy I-ej i na odnośnych wykresach (Rys. 1, 2, 3, 4 i 5).

Tablica I.

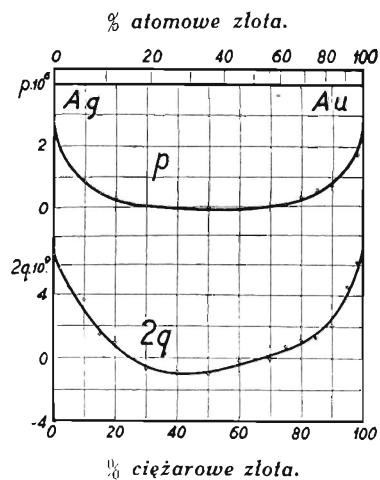
Własności fizyczne stopów złota ze srebrem.

% złota		Topliwość		Przewodnic. elektryczne		Termoelektryczność		Napięcie elektrolitycz.	Rozszerzalność	
cięż.	atom.	F_1	F_2	$\alpha \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^4$	$p \cdot 10^6$	$2q \cdot 10^9$		E	$d \cdot 10^6$
0	0	961	961	66,5	39,40	2,756	6,72	0,7202	19,71	8,23
2	1,10	961	955	53,88	31,30	1,865	5,79	0,7241	19,43	7,36
5	2,79	964	961	40,60	24,35	1,381	4,49	0,7282	19,27	6,59
10	5,14	976	972	27,62	14,64	0,867	3,65	0,7238	19,13	6,86
15	8,80	—	—	21,93	12,90	0,494	1,47	0,7175	18,82	7,06
20	12,03	993	980	17,92	10,28	0,305	0,97	0,7170	18,29	5,63
30	18,99	996	988	12,55	8,68	0,028	-0,69	0,7158	18,11	7,74
40	26,72	1010	1002	11,03	8,00	-0,050	-0,86	0,7263	17,96	6,02
50	35,36	1032	1024	9,55	8,34	-0,037	-0,98	0,7388	16,95	6,45
60	45,07	1036	1028	9,00	7,30	-0,106	-0,15	0,7378	16,65	8,22
70	56,07	1050	1044	9,36	6,88	0,002	0,06	0,7414	15,68	7,84
75	62,14	1052	1047	9,35	7,18	0,077	0,74	0,7444	15,77	6,42
80	68,63	1054	1050	11,53	8,68	0,327	1,16	0,7473	15,56	5,83
85	75,61	1056	1052	12,01	9,20	0,568	1,26	0,7416	15,28	7,69
90	83,11	1060	1054	13,13	10,20	0,710	2,07	0,7330	14,63	6,04
95	91,21	1060	1055	22,10	17,25	1,356	4,55	0,7315	14,09	8,80
98	96,40	1064	1062	30,42	23,60	1,714	6,18	0,7680	14,10	6,31
100	100,00	1064	1064	48,40	37,9	2,758	6,98	0,8225	14,14	6,20

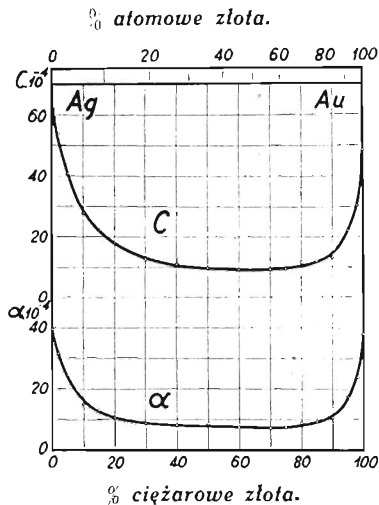
Analiza termiczna wykonana została przez fotograficzne rejestrowanie na aparacie Rengada podczas stygnięcia. Wykres (rys. 1) porównany do wyników pracy Austena i Rose wskazuje nieco mniejszą wypukłość likwidusu i większe zbliżenie do niego solidusu, zwłaszcza dla stopów bogatych w srebro.



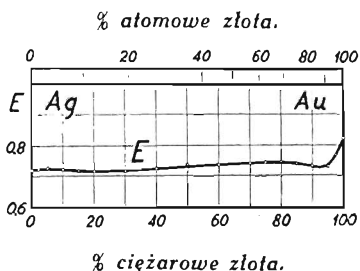
Rys. 1.
Wykres topliwości.



Rys. 3.
 p — zdolność termoelektryczna przy 0° w woltach w stosunku do ołowiu
 $2q$ — zmiana zdolności termoelektrycznej pomiędzy -78° i $+100^{\circ}$.



Rys. 2.
 C — przewodnictwo elektryczne przy 0° w ohmach na cm; — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0° i 100° .



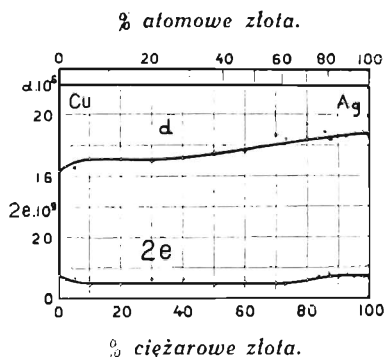
Rys. 4.
Maksymalne napięcie elektrolityczne w woltach.

Krzywe przewodnictwa elektrycznego i zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 2) wykazują spadek szybszy przy małych niż przy większych domieszkach oraz charakterystyczne dla roztworów stałych, płaskie minimum. Wykres ustalony przez Matthiessena wykazuje przebieg dość znacznie do naszych wyników zbliżony.

Wykres zdolności termoelektrycznej (p , rys. 3) potwierdza formę wskazaną przez Strouhala i Barusa.

Analogiczny kształt wykazuje również wykres zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą ($2q$, rys. 3), która dotąd badana nie była.

Napięcie elektrolityczne mierzone w 0,1 normalnym roztworze



Rys. 5.

d — współczynnik rozszerzalności przy 0° ; $2e$ — zmiana współczynnika rozszerzalności pomiędzy 17° i 444° .

cjanku potasowego w stosunku do normalnej elektrody rtęciowej. Wykres wartości maksymalnych w ten sposób otrzymanych (rys. 4) przebiega prawie poziomo o potencjale mniej czynnego składnika, a więc srebra, i wzrasta dopiero dla stopów zawierających powyżej 95% złota.

Rozszerzalność stopów złota ze srebrem dotąd badana nie była. Widzimy, że zarówno współczynnik rozszerzalności przy 0 (d , rys. 5) jak i zmiana współczynnika rozszerzalności z temperaturą ($2e$, rys. 5) wyrażone być mogą przez linie zbliżone do prostych i łączące odpowiednie wielkości dla czystego srebra i dla czystego złota.

Mikrografia. Filjacja stopów srebra ze złotem reprodukowana jest na rys. 6.

Filjacja ta, bezpośrednio po uzyskaniu, wytrawiona została 20% roztworem cjanku potasowego zlekką utlenionego (5% wodą utlenioną). Wykazuje ona wybitną segregację składników, charakterystyczną dla roztworów stałych, których budowa nie została ujednostajniona przez odpowiednie wyżarzenie. Na ciemno zostały zabarwione na filjacji kryształy bogatsze w złoto.

Próbki użyte w naszych badaniach po wskazanej obróbce termicznej, wykazują jednorodną budowę roztworów stałych (rys. 7).

Odmienny stopień zabarwienia komórek spowodowany został przez różną orientację kryształów. Częstość w obrębie komórek dają się zauważyć smugi charakterystyczne dla metali wyżarzonych po zgniocie.

Odczynnik cjanowy, zlekką utleniony, może być stosowany do wszystkich stopów złota ze srebrem, jak też do czystych metali. Działa on zarówno na połączenia pomiędzy kryształami, unaoczniając ich zarysy, jak i na same kryształy, wskazując ich orientację. Takie

Ag

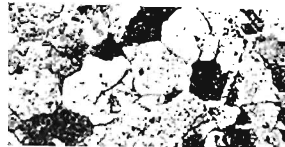
Au



Rys. 6.
Filiacja stopów srebra ze złotem po odlaniu. Pow. = 20.



100 (Au)



90



75



60



40



25



10



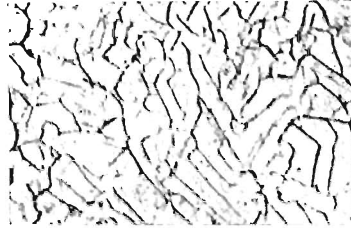
0 (Ag) % Au

Rys. 7.

Budowa stopów złota ze srebrem po obróbce termicznej. Pierwsze 6 próbek trawiono odczynnikami cjanowym, ostatnie dwie roztworem wody królewskiej. Przy każdej reprodukcji podana została zawartość ciężarowa złota. Pow. = 220.

same działanie ma woda królewska używana niekiedy do stopów bogatych w złoto.

Natomiast kwas azotowy, stosowany do stopów bogatych w srebro, działa głównie na połączenia imędzy kryształami, tak, że odmienna orientacja kryształów w poszczególnych komórkach nie zostaje uwidocznioma i zauważyć się dają jedynie granice komórek (rys. 8).



Rys. 8.

Stop o zawartości 30% złota trawiony kwasem azotowym. Pow. = 220.

Wyniki pomiarów mechanicznych. Własności mechaniczne stopów złota ze srebrem dotąd badane nie były. Pomiary mechaniczne wykonane zostały według metod opisanych w uprzednich pracach.⁹⁾ Wyniki tych pomiarów wskazane zostały w tablicy II i na wykresach 9 i 10. Dane te wskazują średnią z dwóch pomiarów.

Pomiar twardości Brinella wykonany był kulką 3 mm pod ciśnieniem 12 kg. Twardość osiąga maksymalną wartość 35,5 jednostek w pobliżu 50% złota (H — rys. 9) pozostaje więc stale niższą od wartości uznawanej za minimalną dla stopów technicznych ($H = 50$).

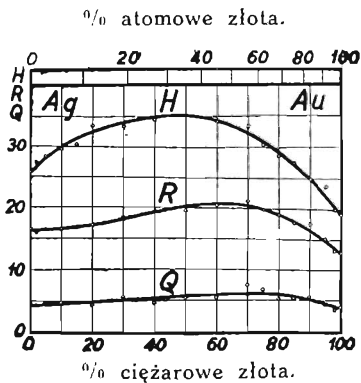
Wytrzymałość na rozerwanie mierzona była na probierkach o średnicy 5 mm. Czas trwania pomiaru wynosił około 5 min. Krzywa wytrzymałości na rozerwanie (R — rys. 9) nie wykazuje całkowitej analogji z wykresem twardości. Różnica ta leży jednak prawie na granicy błędów doświadczalnych.

Granice sprężystości indentyfikowano z granicą proporcjonalności i wyznaczano ją z wykresu wytrzymałościowego. Krzywa ta (Q — rys. 9) wykazuje zadawalającą analogję z wytrzymałością na rozerwanie.

⁹⁾ Zgmiot żelaza armco; stopy glinu z krzemem.

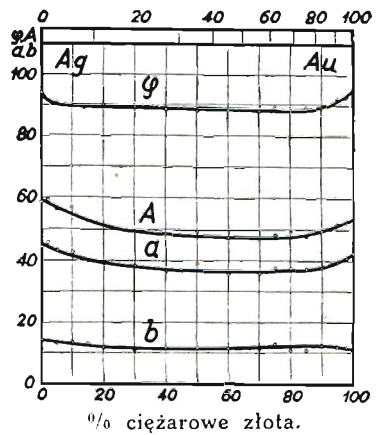
% złota		R	Q	A	a	b	φ	H
cięż.	atom.							
0	0	16,61	4,36	58,6	44,4	14,2	94,0	25,9
2	1,10	16,64	4,38	59,2	45,9	14,05	91,4	27,5
5	2,79	16,51	4,79	56,4	43,4	13,2	90,5	28,4
10	5,14	16,64	4,87	56,5	42,9	13,5	89,9	29,8
15	8,80	16,86	4,86	52,8	39,8	13,1	89,5	30,5
20	12,03	17,23	4,41	51,2	39,4	11,8	90,2	33,7
30	18,99	18,46	5,76	49,3	38,5	10,8	89,6	33,6
40	26,72	19,63	4,74	48,3	36,6	11,7	88,8	34,7
50	35,36	19,57	5,56	49,4	37,8	11,6	88,2	35,5
60	45,07	20,72	5,67	47,5	35,6	11,9	88,5	34,5
70	56,07	21,40	7,66	46,6	35,9	11,4	88,2	33,7
75	62,14	19,94	6,80	48,4	37,5	12,9	89,1	30,7
80	68,63	18,22	5,36	49,1	37,4	10,9	88,0	28,9
85	75,61	17,86	5,48	47,9	37,2	10,7	89,0	27,8
90	83,11	17,74	5,83	49,5	37,5	12,5	89,0	25,1
95	91,21	15,38	4,49	51,5	39,5	12,0	92,0	23,9
98	96,40	13,37	3,65	52,1	40,6	11,8	92,7	20,1
100	100,00	13,04	4,16	53,3	42,3	11,0	95,1	19,3

% atomowe złota.



Rys. 9.

H — Twardość Brinella; R — wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ;
Q — granica sprężystości.



Rys. 10.

φ — przewodzenie w %; A — wydłużenie całkowite w % dla próbki międzynarodowej; a — wydłużenie jednorodne w %; b — wydłużenie przewodzeniowe.

Przewężenie (φ , rys. 10) utrzymuje się dla większości stopów w pobliżu 90%, o kilka tylko procent poniżej przewężenia czystych metali.

Wydłużenie całkowite (A , rys. 10) przy rozerwaniu obliczone było dla długości pomiarowej dziesięciokrotnie większej od średnicy. Wydłużenie proporcjonalne (a , rys. 10) obliczone było na podstawie zmniejszenia średnicy probierek na ich granicy pomiarowej. Obie krzywe wykazują analogię i tworzą w pobliżu maximum wytrzymałości na rozerwanie bardzo płaskie minimum. Wartości na wydłużenie przewężeniowe daje różnica wydłużenia całkowitego i równomiernego $b = A - a$. Wydłużenie przewężeniowe mało się zmienia, zachowując dla stopów liczby pośrednie pomiędzy wartościami dla metali czystych (14—11%).

Wnioski. Krzywe własności stopów złota ze srebrem można podzielić na dwie kategorie: a) krzywe opadające, lub wzrastające stale (bez maximum lub minimum) oraz b) krzywe, na których występuje płaskie minimum lub maximum.

Do pierwszego rodzaju należą wykresy: topliwości (rys. 1), napięcia elektrolitycznego (rys. 4), współczynnika rozszerzalności i jego zmiany z temperaturą (rys. 5) oraz wydłużenia przewężeniowego (b , rys. 10).

Wszystkie inne krzywe, zatem krzywa przewodnictwa elektrycznego, współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 2), zdolności termoelektrycznej i jej zmiany z temperaturą (rys. 3), przewężenia (φ rys. 10), wydłużenia całkowitego i jednorodnego (A i a rys. 10), twardości (H , rys. 9), wytrzymałości na rozerwanie (R , rys. 9) i granicy sprężystości (Q , rys. 9), należą do drugiego rodzaju.

Własności wyobrażone wykresami drugiego rodzaju, mają zatem przebieg typowy dla roztworów stałych. Przeciwnie, własności przedstawiające się w postaci krzywych pierwszego rodzaju, z wyjątkiem krzywej topliwości, nie pozwalają na odróżnienie roztworów stałych od mieszanin.

RÉSUMÉ *)

L'or natif, contenant de 15 à 20 pour 100 d'argent, était connu déjà dans les temps les plus anciens sous le nom d'électrum.

*) C. R. 194, 2047, 1932.

L'or pâle et l'or vert, dont se servent les orfèvres, contiennent 8 et 25 pour 100 d'argent,

Les méthodes employées en métallographie pour l'étude des alliages sont indirectes et procèdent par comparaison des diagrammes de diverses propriétés physiques en fonction de la composition. Ce mode d'étude, universellement employé actuellement, avait été préconisé par M. Henry Le Chatelier (1895) et c'est à ce savant que nous devons aussi l'établissement du rapport important entre les diagrammes de la conductivité électrique des alliages et leur structure.

L'établissement des règles guidant dans l'emploi des méthodes indirectes se fait sur des alliages types, dont la structure est bien connue. Ainsi, pour démontrer les propriétés des solutions solides continues, on avait ordinairement recours aux alliages cuivre-nickel, qui présentent l'inconvénient grave d'un passage à la température ordinaire de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, ce qui trouble la continuité des diagrammes.

Les alliages or-argent, qui forment des solutions solides continues à toutes les températures et ne manifestent aucune discontinuité dans leurs propriétés physiques, peuvent remplacer avantageusement les alliages cuivre-nickel comme type des solutions solides continues.

L'étude des alliages or-argent n'avait été faite jusqu'à présent que pour la conductivité électrique (Matthiessen, 1860; Matthiessen et Vogt, 1864), le pouvoir thermoélectrique (Strouhal et Barus, 1883) et la fusibilité (Austen et Rose, 1903). La majeure partie de ces études, déjà anciennes, était basée sur un nombre restreint d'échantillons.

Dans notre étude 15 paramètres ont été mesurés en fonction de la composition. L'alliage fut fondu dans le vide d'un four à haute fréquence. Pour obtenir une homogénéisation suffisante, les lingots durent être soumis à un recuit de 50 heures à 800°, puis furent réduits en fils de 5^{mm} de diamètre et, enfin, recuits durant 1 heure à 550° pour faire disparaître l'érouissage.

Les diagrammes des alliages or-argent peuvent être divisés en deux catégories: *a.* les courbes montantes ou descendantes uniformément (sans maximum ou minimum); *b.* les courbes pourvues d'un maximum ou d'un minimum plat.

A la première catégorie appartiennent les diagrammes de la fusibilité *F* (fig. 1) de la f. e. m. de dissolution *E* (fig. 4) du coefficient de dilatation *d* et de sa variation avec la température *2 e.* (fig. 5) et de l'allongement par striction *b.* (fig. 10).

Toutes les autres courbes, soit celles de la conductivité électrique c , du coefficient de température de la résistance électrique α (fig. 2), du pouvoir thermo-électrique p et de sa variation avec la température $2q$ (fig. 3), de la striction φ , de l'allongement total et uniforme à la rupture A et a (fig. 10), de la dureté H , de la résistance à la traction R et de la limite élastique Q (fig. 9), appartiennent à la deuxième catégorie.

Les propriétés manifestées par les courbes de la deuxième catégorie sont donc typiques pour les solutions solides. Par contre les propriétés représentées par les diagrammes de la première catégorie, à l'exception de la courbe de fusibilité, ne permettent pas de différencier les solutions solides des mélanges.
