PRACE ZAKŁADU METALURGICZNEGO
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
PROWADZONE POD KIERUNKIEM PROF. Dr. W. BRONIEWSKIEGO.

Tom I.

PROF. W. BRONIEWSKI i INŻ. L. ŚLIWOWSKI

O stopach antymonu z cyną i antymonu z ołowiem.

PROF. W. BRONIEWSKI i INŻ. B. HACKIEWICZ

O stopach miedzi z cyną.

Bibliografja.

WYDANE NAKŁADEM AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH
WARSZAWA 1929.
SKŁAD GŁÓWNY w KSIĘGARNI GEBETHNERA i WOLFFA.

ZWIĄZEK SZ...

PRACE ZAKŁADU METALURGICZNEGO
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
PROWADZONE POD KIERUNKIEM PROF. Dr. W. BRONIEWSKIEGO.

Tom I.

PROF. W. BRONIEWSKI i INŻ. L. ŚLIWOWSKI

O stopach antymonu z cyną i antymonu z ołowiem.

PROF. W. BRONIEWSKI i INŻ. B. HACKIEWICZ

O stopach miedzi z cyną.

Bibliografja.

WYDANE NAKŁADEM AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH.
WARSZAWA 1929.
SKŁAD GŁÓWNY w KSIĘGARNI GEBETHNERA i WOLFFA.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
mp. 504

Drukarnia W. Nowakowski
Warszawa,
Polna 70 — — Tel. 504-12.

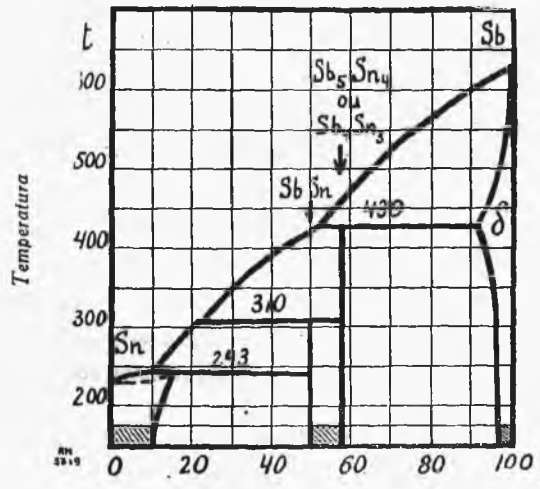
BG03P/319-39

POL. WARSZ. ZWIĄZEK SŁUCHACZÓW ARCHITEKTURY

O STOPACH ANTYMONU Z CYNĄ. [1])

Prof. W. BRONIEWSKI i Inż. L. ŚLIWOWSKI.

Niniejsza praca została rozpoczęta przez jednego z nas przy współudziale St. Makowskiego. Po śmierci tego ostatniego w r. 1925 była dalej prowadzona i ukończona została przy współudziale p. L. Śliwowskiego.



Rys. 1. Krzywa topliwości według Reindersa (1900)

Pierwsze badania tych stopów przedsięwzięte przez Roland-Gosselina [2]) (termiczna analiza), Steada [3]), Behrensa

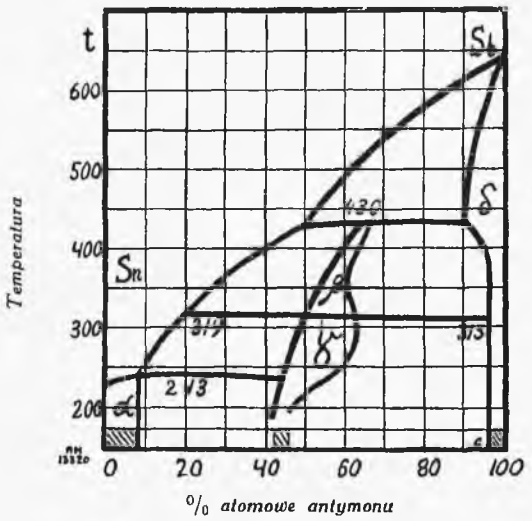
---

[1]) Broniewski W. i Śliwowski L. — Sur la structure des alliages étain antimoine. C. R. t. 186, 1615, (1928). Rev. de Met. t. 25, 312, (1928).

[2]) Roland-Gosselin, Bull. Soc. Encour. (5), I. 1293-1896 (citowany przez Gautier).

[3]) Stead, J, Soc. Chem. Ind., XVII-IIII-1898.

i Bauche'a [1]) (metoda chemiczna) oraz Charpy'ego [2]) (mikrografja) wykazały liquidus składający się z 3 części, a także roztwory stałe graniczne w sąsiedztwie czystych metali oraz w bliskości środka układu.



Rys. 2. Krzywa topliwości stopów cyny z antymonem według Gallaghera (1906).

Reinders [3]), Gallagher [4]) i Williams [5]) kolejno dokonali analizy termicznej tych stopów sprawdzając równocześnie wyniki przy pomocy mikrografji. Badania te różnią się w dosyć ważnych punktach.

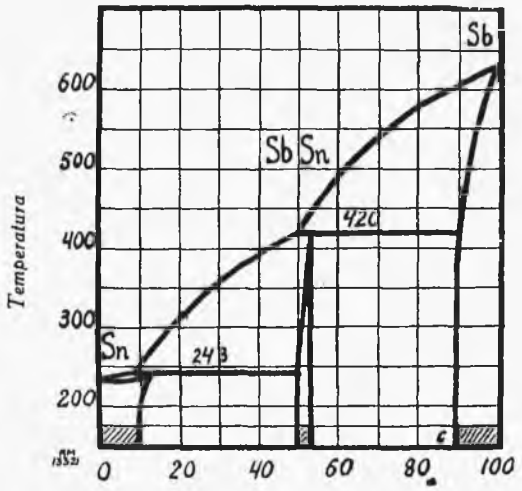
Tak więc Reinders znalazł na krzywej topliwości (rys. 1) linję przemiany przy 310° wyznaczoną przez przystanki zaledwie dostrzegalne. Ustalił on, że roztwór stały zawiera od 50 do 58% antymonu i przypuszcza, że istnieją *2* związki, z których jeden ma skład $SbSn$ a drugi Sn_3Sb_4 lub Sn_4Sb_5.

Gallagher (rys. 2) zaobserwował punkty przystanków pomiędzy 319° i 313°, lecz jak wynikałoby z jego poglądów,

[1]) Behrens et Bauche, Versl. k. Akad. Wet. Amsterdam, LVIII (1898).
[2]) Charpy, Bull. Soc. Encour. (5), II-384-1897.
[3]) Reinders, Zs. anorg. Chem., XXV-113-1900.
[4]) Gallagher, Journ. Phys. Chemistry, X-93-1906.
[5]) Williams, Zs. anorg. Chem., LV-1-1907.

cały wykres podzielony byłby nie linją przystanków lecz linją przemiany jednej fazy β w drugą fazę γ. Sądząc z ich położenia na wykresie nie odpowiadają one żadnemu określonemu związkowi.

Wreszcie Williams (rys. 3) nie mógł stwierdzić żadnego przystanku w bliskości 315° na krzywych oziębiania, nawet zwiększając wagę stopu pięciokrotnie w stosunku do zwykle stosowanej w swych doświadczeniach.



Rys. 3. Krzywa topliwości stopów cyny z antymonem według Williamsa (1907).

Na podstawie tego przyjmuje on, że istnieje tylko jeden związek *SbSn*.

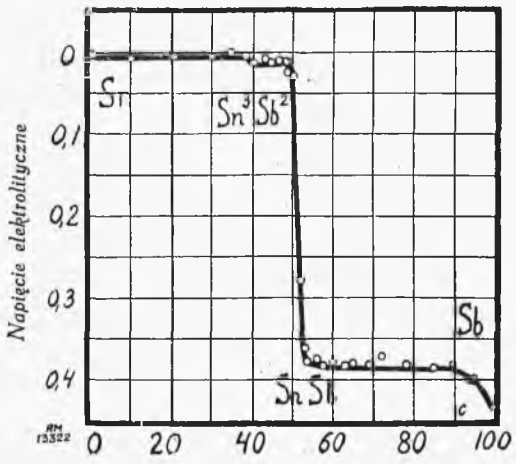
W przeciwieństwie do tego zdawało się, że elektryczne własności wskazują obecność dwóch związków: Sn_3Sb_2 *i* *SnSb*. Wynik ten otrzymuje Puszin [1]) mierząc napięcie elektrolityczne w normalnym roztworze kwasu siarkowego (rys. 4).

Jednak spadek napięcia odpowiadający związkowi Sn_3 Sb_2 przejawiał się dosyć słabo i zanikał przy pomiarach napięcia w roztworze $SnCl_2$ lub *KOH*.

---

[1]) Puszin, Żurn. rus. chim. obszcz., XXXIX-549-1907.

Konstantinow i Smirnow [1]) badali przewodnictwo elektryczne oraz spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą. Związki chemiczne na krzywej przewodnictwa (C, rys. 5) przejawiają się dosyć słabo, gdy tymczasem na krzywej zmiany oporu elektrycznego obydwa związki wskazane są przez dobrze wyrażone maxima.



Rys. 4 Napięcie elektrolityczne stopów antymonu z cyną według Puszina (1907).

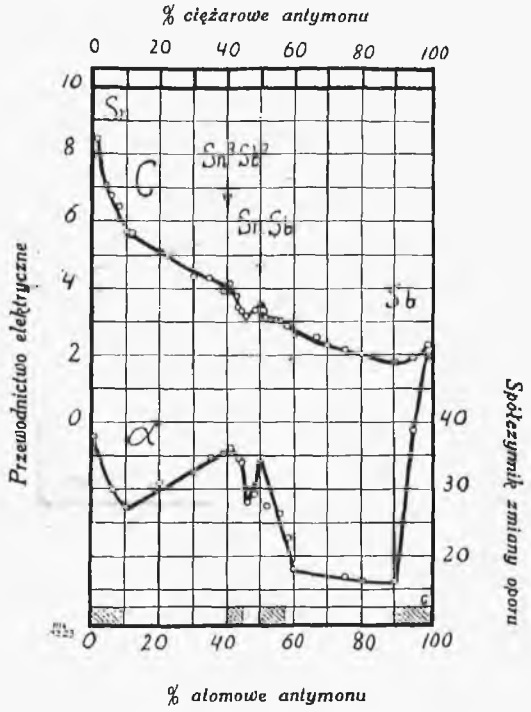
Celem uzgodnienia wyników otrzymanych drogą metod elektrycznych i analizy termicznej Konstantinow i Smirnow przedsięwzieli badania przystanków w bliskości 315° przy pomocy czułego samoregestrującego aparatu. Dochodzą oni do wniosku, że punkty te zaznaczają się tylko przy ogrzewaniu. Mogłoby to być objaśnione w ten sposób, że związek, Sn_3Sb_2 który powinien się utworzyć przy tej temperaturze, ulegając zazwyczaj opóźnieniu, tworzy się dopiero po długiem wyżarzaniu w stanie stałym.

Sprawdzenie tej koncepcji drogą wprowadzenia przez Konstantinowa i Smirnowa przypuszczalnych kryształów Sb_2Sn_3 do stopu w chwili krzepnięcia, ażeby zniszczyć równowagę niestałą, dało wyniki ujemne.

[1]) Konstantinow et Smirnow, Intern. Zs. für Metallographie, II-152-1912.

Tak więc kwestja budowy stopów cyna-antymon pozostała otwarta.

Uważaliśmy za rzecz ciekawą znów zająć się nią, badając łącznie własności tych stopów, a mianowicie przewodnictwo elektryczne, spółczynnik zmiany oporu z temperaturą, zdolność termoelektryczną i jej zmianę z temperaturą, rozszerzalność i jej zmianę z temperaturą, twardość i wreszcie topliwość.

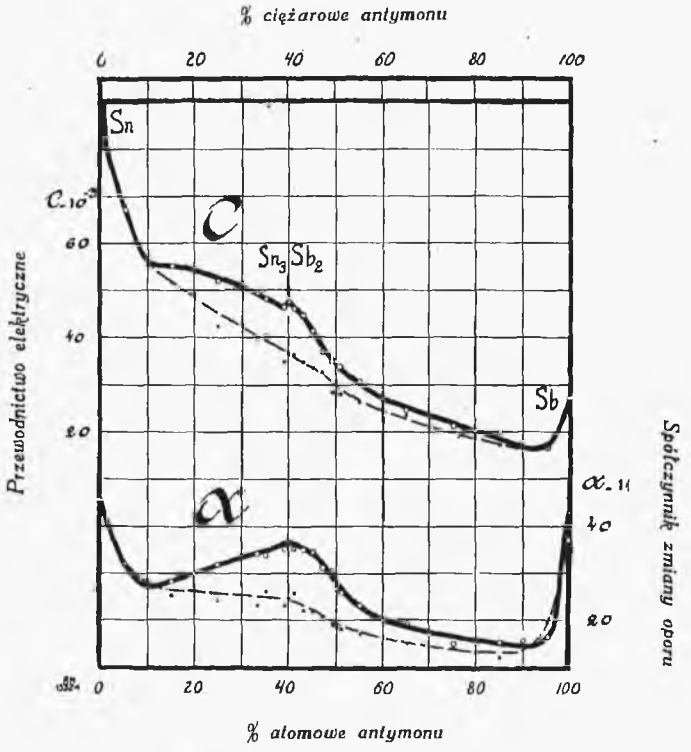


Rys. 5. C — przewodnictwo elektryczne przy 25°, α — spółczynnik zmiany oporu pomiędzy 25° i 100° według Konstantinowa i Smirnowa (1912)

Przewodnictwo elektryczne.

Stopy były odlane w postaci pałeczek długości 15 cm i średnicy 5 mm.

Wyjściowym metalem była cyna Banca zawierająca zaledwie ślady zanieczyszczeń oraz antymon 99,87 % zawierający 0,1% *Pb*, 0,04% *Fe* i 0,03% *Cu*.



Rys. 6. C — przewodnictwo elektryczne przy 0°, α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0° i 100°. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana — stopom mierzonym po odlaniu.

Pomiary były przedsiębrane w temperaturze 0° i 100°, pierwszy raz po odlaniu w kokili w postaci pałeczek, drugi raz po wyżarzeniu trwającem 1200 godzin przy 220°.

Stosowaliśmy do pomiarów metodę kompensacyjną [1]) która dała nam błąd pomiarowy nie przekraczający 0,05%.

Tabl. I. i rys. 6, zawierają osiągnięte wyniki.

[1]) Broniewski, „Zasady Metalografji" Lwów—Warszawa, 1921 str. 136,

Tablica I.

C — przewodnictwo elektryczne przy 0^0 jako odwrotność oporu właściwego w ohmach, α — spółczynnik zmiany oporu elektycznego z temperaturą pomiędzy 0^0 i 100^0.

% atom. Sb	C. 10^{-3}		α. 10^4		% atom. Sb	C. 10^{-3}		α. 10^4	
	po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone		po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone
o (Sn)	93,3	98,1	44,6	46,8	47	32,4	37,0	20,7	31,9
5	68,6	67,2	31,4	31,8	49	28,4	34,9	18,9	30,4
10	55,1	55,6	28,3	27,0	50	30,7	34,9	18,3	26,6
15	51,8	55,2	28,7	28,1	51	28,1	33,8	18,1	25,8
20	49,1	54,6	27,1	29,8	55	26,2	30,7	17,0	23,4
25	42,3	52,0	23,0	31,7	60	22,6	27,1	14,8	20,0
30	42,7	51,4	23,5	33,5	65	23,4	24,6	15,1	19,1
33	39,7	49,6	22,9	34,0	70	21,1	23,5	14,4	16,9
35	40,6	48,2	26,1	33,8	75	19,9	21,2	14,9	14,9
39	34,8	46,5	23,0	35,4	80	19,0	20,3	13,2	15,1
40	36,5	47,4	24,6	37,0	85	17,2	19,9	12,0	15,3
41	36,2	46,1	25,7	35,1	90	16,5	17,9	14,8	15,6
43	34,8	45,0	22,1	34,9	95	16,8	16,8	19,5	16,5
45	33,5	43,1	21,8	33,9	100 (Sb)	25,6	27,3	40,5	42,2

Krzywa przewodnictwa (C. rys. 6) ujawnia dwa odgałęzienia w sąsiedztwie metali czystych odpowiadające roztworom stałym oraz jedno słabo zaznaczone maximum w bliskości 40 % antymonu.

Linją spółczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą wykazuje tak samo, dwa odgałęzienia odpowiadające roztworom i maximum około 40% antymonu. Te cechy wskazują na istnienie jedynego związku— Sn_3Sb_2.

Porównując osiągnięte wyniki z danemi Konstantinowa i Smirnowa, (rys. 5) można zauważyć, że maximum odpowiadające związkowi $SbSn$ jest wyznaczone tylko przez jedyny punkt na krzywej spółczynnika zmiany oporu (α), podczas gdy związek Sn_3Sb_2 określa szereg odpowiednich punktów. Na krzywej przewodnictwa obydwa związki zaznaczają się słabo. Zaobserwowane różnice mogłyby być spowodowane niedostateczną jednorodnością tych stopów, której następstwem bywa dosyć wyraźna nieciągłość przy przejściu od jednej próbki do drugiej, ujawniającą się zresztą na naszych krzywych stopów mierzonych po odlaniu.

Zdolność termoelektryczna.

Mierzyliśmy siłę termoelektryczną pomiędzy 0^0 i 100^0 a także pomiędzy 0^0 i -78^0 (CO_2 w acetonie). Otrzymane w ten sposób dane, pozwoliły obliczyć zdolność termoelektryczną przy 0^0 i jej zmianę z temperaturą $= A + 2\ Bt$.

Mierzyliśmy siłę termoelektryczną, metodą kompensacyjną [1]) w stosunku do miedzi, poczem otrzymane dane zostały odniesione do ołowiu.

Tabl. II. i rys. 7, zawierają osiągnięte wyniki.

Zamieszczone krzywe zdają się wskazywać przez swą krzywiznę roztwory stałe w sąsiedztwie antymonu i pomiędzy 40 i 45% antymonu.

Przeciwnie, roztwory stałe w sąsiedztwie cyny nie są uwidocznione wcale lub prawie wcale. Związek Sn_3Sb_2 jest wskazany przez słabe wykrzywienie, pozatem krzywa nie ujawnia żadnej nieciągłości w okolicy $SnSb$.

---

[1]) Broniewski l. c. str. 140.

Tablica II.

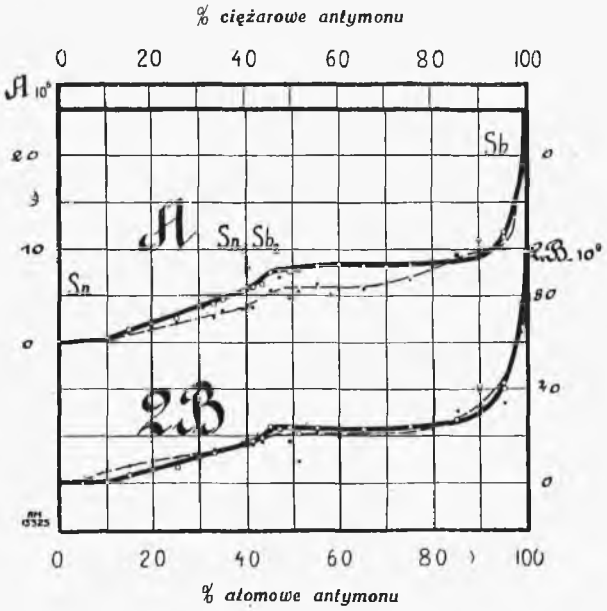
Zdolność termoelektryczna; A — zdolność termoelektryczna przy 0^0 w stosunku do ołowiu w voltach; 2B — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą w voltach.

% atom. Sb	A. 10^6		2 B. 10^9		% atom. Sb	A. 10^6		2 B. 10^9	
	po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone		po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone
o (Sn)	— 0,07	— 0,04	+ 1,14	+ 0,85	47	—	+ 7,68	—	+ 22,8
5	+ 0,18	+ 0,18	+ 1,00	0	49	+ 4,71	+ 7,55	+ 17,5	+ 23,3
10	+ 0,18	+ 0,36	+ 5,40	+ 0,16	50	+ 5,32	+ 7,54	+ 20,7	+ 22,6
15	+ 1,01	+ 1,51	+ 7,20	+ 4,20	51	+ 5,38	+ 7,71	+ 14,2	+ 20,9
20	+ 1,56	+ 2,12	+ 9,40	+ 5,50	55	+ 6,20	+ 8,16	+ 22,0	+ 23,2
25	+ 2,06	+ 2,53	+ 10,9	+ 6,43	60	+ 5,69	+ 8,39	+ 19,6	+ 23,2
30	+ 2,50	+ 3,87	+ 12,6	+ 11,0	65	+ 5,76	+ 8,12	+ 21,2	+ 22,9
33	+ 2,60	+ 4,08	+ 13,9	+ 12,4	70	+ 6,31	+ 8,07	+ 20,3	+ 22,7
35	+ 3,32	+ 4,52	+ 13,7	+ 13,9	75	—	+ 8,31	—	+ 24,0
39	+ 3,55	+ 5,46	+ 16,7	+ 16,8	80	+ 8,00	+ 8,50	+ 22,6	+ 24,5
40	+ 3,82	+ 5,89	+ 17,3	+ 17,8	85	+ 9,33	+ 9,30	+ 30,8	+ 27,1
41	+ 3,69	+ 5,82	+ 16,2	+ 17,7	90	+ 9,80	+ 10,96	+ 39,4	+ 41,2
43	+ 4,84	+ 6,20	+ 17,2	+ 19,1	95	+ 9,93	+ 11,18	+ 33,8	+ 40,1
45	+ 5,10	+ 7,43	+ 22,0	+ 23,8	100 (Sb)	+ 36,2	+ 38,6	+ 72,4	+ 98,5

Napięcie elektrolityczne.

Napięcie elektrolityczne było mierzone w normalnym roztworze azotanu amonu z dodatkiem 1% azotanu cyny i takejże ilości azotanu antymonu. Anoda składała się z grafitu zdepolaryzowanego dwutlenkiem manganu.

Pomiarowym aparatem był elektrometr kwadrantowy. Miał on przewagę nad galwanometrem, gdyż nie przepuszcza-



Rys. 7. A — zdolność termoelektryczna przy 0^0 w stosunku do ołowiu, 2B— zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana — stopom mierzonym po odlaniu.

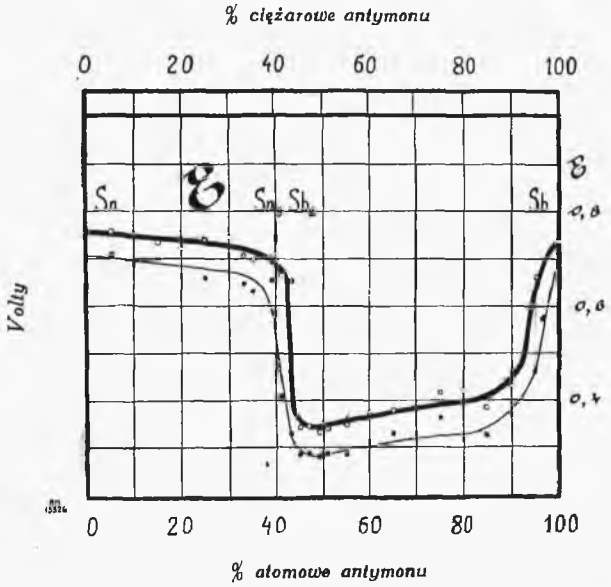
jąc żadnego prądu nie wyczerpywał stosu. Ogniwo Westona służyło jako jednostka porównawcza.

Mierzyliśmy tylko próbki wyżarzone. Odczyty miały miejsce zaraz po zanurzeniu stopów, po 30 minutach, 1 godzinie, 3 godz., 6 godz. i 24 godzinach jak wskazuje to tabl. III.

Uzyskane maksymalne i minimalne wartości podaje rys. 8,

Otrzymane napięcie elektrolityczne różni się znacznie od krzywej Puszina (rys. 4), co może być objaśnione różnicą w sposobie pomiarów a głównie odmienną obróbką termiczną badanych stopów.

Na naszej krzywej, spadek napięcia odpowiada związkowi Sn_3Sb_2, przyczem linja maximów przekracza nieco ten skład, natomiast linja minimów odpowiada mu mniej lub więcej. To wyprzedzanie linji maximów prawdopodobnie spowodowane jest śladami roztworu bogatego w cynę, nie wyeli-



Rys. 8. Napięcie elektrolityczne. Linja gruba odpowiada maximum, cienka zaś — minimum wartości znalezionych.

minowanego całkowicie nawet długiem wyżarzaniem. Większa ilość roztworu stałego zachowana wskutek niedostatecznego wyżarzenia dała bieg krzywej zaobserwowany przez Puszina.

Należy zaznaczyć, że roztwór stały cyny w antymonie znacznie obniża napięcie elektrolityczne i to w ten sposób, że na krzywej tworzy się płaskie minimum pomiędzy 45 i 85 % anty-

Tablica III.

Napięcie elektrolityczne w voltach stopów wyżarzonych.

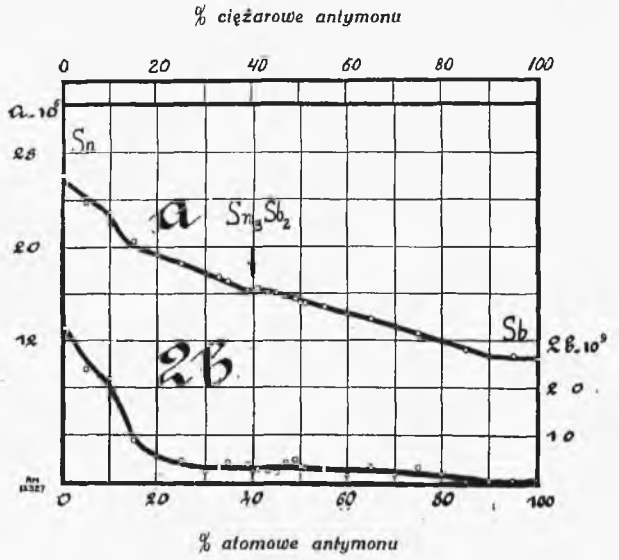
% atom. *Sb*	NAPIĘCIE ELEKTROLITYCZNE PO:							
	Zanurzeniu	$^1/_2$ godz.	1 godz.	3 godz.	6 godz.	24 godz.	Maximum	Maximum
0 (*Sn*)	0,892	0,888	0,886	0,876	0,871	0,872	0,892	0,871
5	0,758	0,743	0,747	0,742	0,730	0,710	0,758	0,710
10	0,756	0,720	0,711	0,724	0,712	0,686	0,753	0,686
15	0,720	0,693	0,697	0,691	0,686	0,664	0,720	0,664
20	0,722	0,709	0,707	0,692	0,685	0,664	0,722	0,664
25	0,740	0,708	0,704	0,686	0,690	0,658	0,740	0,658
30	0,730	0,744	0,743	0,735	0,737	0,718	0,745	0,718
33	0,707	0,704	0,700	0,686	0,677	0,647	0,707	0,647
35	0,698	0,694	0,677	0,654	0,633	0,659	0,698	0,633
39	0,702	0,696	0,696	0,682	0,682	0,655	0,702	0,655
40	0,696	0,668	0,649	0,627	0,610	0,494	0,696	0,494
41	0,665	0,656	0,636	0,614	0,591	0,409	0,665	0,409
43	0,654	0,611	0,548	0,428	0,396	0,329	0,654	0,329
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	0,324	0,316	0,311	0,291	0,284	0,287	0,342	0,284
47	0,344	0,322	0,314	0,296	0,286	0,290	0,344	0,286
49	0,322	0,311	0,302	0,289	0,281	0,279	0,332	0,279
50	0,351	0,320	0,308	0,293	0,284	0,281	0,351	0,281
51	0,339	0,321	0,311	0,298	0,296	0,286	0,339	0,286
55	0,347	0,320	0,300	0,280	0,280	0,273	0,347	0,273
60	0,375	0,369	0,361	0,338	0,336	0,311	0,375	0,311
65	0,378	0,370	0,366	0,340	0,350	0,328	0,378	0,328
70	0,384	0,375	0,368	0,341	0,340	0,328	0,384	0,328
75	0,400	0,417	0,410	0,384	0,379	0,362	0,417	0,362
80	0,420	0,392	0,363	0,340	0,338	0,316	0,420	0,316
85	0,385	0,372	0,358	0,343	0,341	0,323	0,385	0,326
90	0,430	0,416	0,417	0,399	0,393	0,370	0,430	0,370
95	0,636	0,660	0,662	0,645	0,631	0,462	0,662	0,462
100 (*Sb*)	0,713	0,726	0,736	0,737	0,736	0,731	0,737	0,713

monu. Tak więc gwałtowny spadek napięcia elektrolitycznego może być zarówno spowodowany związkiem jak i roztworem stałym.

Rozszerzalność.

Odcięta próbka długości 100 mm. o końcu zaokrąglonym zostaje umieszczona w rurce kwarcowej długości 50 cm. Pręt kwarcowy opierając się na próbce udostępniał pomiar wydłużenia przechylając małe lusterko o dzwigni optycznej równej 2 metrom. Zdolność powiększająca tego aparatu wynosiła 620.



Rys. 9. *a* — spółczynnik rozszerzalności przy 0°, *2b* — zmiana spółczynnika rozszerzalności z temperaturą.

Celem usunięcia błędów spowodowanych niedokładnemi pomiarami temperatury, badania były przedsiębrane jedynie w stałych temperaturach, mianowicie w temperaturze pokojowej i wrzenia naftaliny oraz w ciekłem powietrzu.

Pokojowa temperatura była mierzona przy pomocy rtę-

Tablica IV.

Rozszerzalność, a — spółczynnik rozszerzalności przy 0^0, $2b$ — zmiana spółczynnika rozszerzalności.

% atom. Sb	$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$	% atom. Sb	$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$	% atom. Sb	$a \cdot 10^6$	$2b \cdot 10^9$
0 (Sn)	26,07	33,12	40	16,32	2,36	65	13,88	3,36
5	23,80	24,08	41	16,51	2,80	70	13,20	1,94
10	22,96	21,86	43	16,13	2,42	75	12,68	3,36
15	20,52	8,86	45	16,10	2,09	80	12,00	2,03
20	19,38	5,47	47	15,73	4,09	85	11,18	0,20
25	18,58	4,36	49	15,59	4,73	90	10,71	0,36
30	17,69	2,20	50	15,23	3,64	95	10,76	0,70
33	17,46	3,19	51	15,20	3,06	100 (Sb)	10,20	0,65
35	17,14	4,10	55	14,88	2,88			
39	16,30	3,79	60	14,33	1,82			

POLITECHNIKA WARSZAWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Kp. 504

ciowego termometru o podziałce $^1/_{20}{}^0$ w godzinę po zanurzeniu próbki w naczyniu Dewara napełnionego wodą.

Wrzenie naftaliny odbywało się w starannie izolowannej probówce długości 30 cm, której część zewnętrzna była ogrzana piecem elektrycznym. Próbka osiągała równowagę po upływie 2 godzin. Obliczaliśmy temperaturę według barometrycznego ciśnienia.

Wyznaczaliśmy dokładnie temperaturę ciekłego powietrza za pomocą oporowego termometru. Zazwyczaj pobyt 30 minut wystarczał na ustalenie się równowagi.

Otrzymane dane pozwoliły obliczyć spółczynnik rozszerzalności przy 0^0 i jego zmianę z temperaturą $= a + 2\,bt$.

Tabl. IV. i rys. 9 podają wskazane wyniki.

Na krzywej rozszerzalności i jej zmiany z temperaturą)a i $2b$ rys. 9) granica roztworu stałego antymonu w cynie jest wyraźnie zaznaczona przez znaczną krzywiznę, podczas gdy punkt o kącie mało uwydatnionym wskazuje granicę roztworu stałego cyny w antymonie.

Związek Sn_3Sb_2 z trudem daje się zauważyć na krzywej a i biorąc pod uwagę błędy doświadczalne, nie ujawnia się wcale na krzywej $2b$.

Twardość.

Mierzyliśmy twardość przy końcu badań. Odcinki próbek 15 mm. zostały po 3 zainkludowne w szellak i odpolerowane podobnie jak przy mikrografji, poczem poddawano je mikroskopowym próbom twardości według metody Le Grix [1]) kulką o średnicy 3,18 mm. pod naciskiem 12 kg. Mierzyliśmy średnice odcisku pod mikroskopem zaopatrzonym w mikrometryczny okular. Dzięki wprowadzeniu spółczynnika poprawki, otrzymane w ten sposób liczby, można było utożsamić z twardością mierzoną kulką o średnicy 10 mm. pod naciskiem 500 kg.

Tabl. V. i rys. 10 zawierają średnie liczby z 3 pomiarów.

---

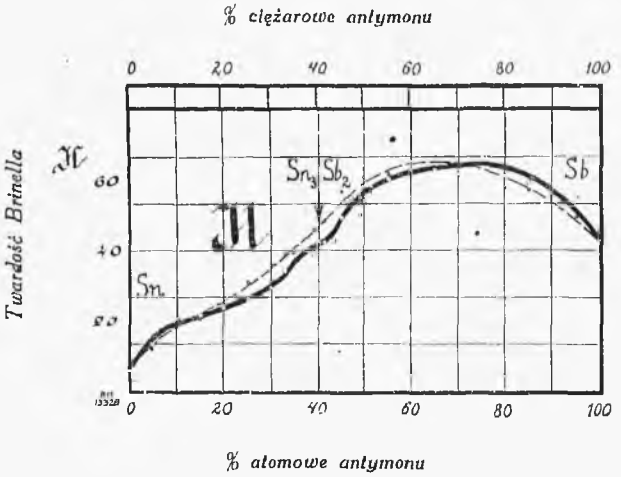
[1]) Le Grix. R. de Métall., VIII-613-1911.

Tablica V.

Twardość w jednostkach Brinella.

% atom. *Sb*	Twardość		% atom. *Sb*	Twardość		% atom. *Sb*	Twardość	
	po odlaniu	wyżarzone		po odlaniu	wyżarzone		po odlaniu	wyżarzone
0 (*Sn*)	6,6	6,0	40	45,6	42,4	65	66,5	63,2
5	11,9	13,3	41	48,4	42,2	70	63,2	61,9
10	18,9	20,7	43	—	42,8	75	—	66,6
15	20,6	21,6	45	56,8	49,3	80	58,0	61,3
20	24,7	23,7	47	—	55,1	85	57,3	59,4
25	30,8	26,1	49	50,2	55,1	90	53,6	56,3
30	35,8	29,3	50	60,8	54,0	95	49,5	55,1
33	38,8	34,2	51	57,1	56,2	100	43,6	43,1
35	39,3	39,6	55	61,8	60,5	—	—	—
39	45,8	38,7	60	64,1	63,1	—	—	—

Mało dostrzegalne wychylenie na krzywej twardości odpowiada związkowi $Sn_3 Sb_2$. Zarówno roztwory stałe w bliskości metali jak i roztwór stały antymonu w Sn_3Sb_2 zaznaczają się przez wzrost twardości.



Rys. 10. Twardość w jednostkach Brinella.

Mikrografja.

Do mikrografji zostały zużyte próbki, które uprzednio służyły do pomiarów twardości, Odczynnik stosowany przy trawieniu składał się z 10 % kwasu solnego, 1 % kwasu chromowego w roztworze wodnym.

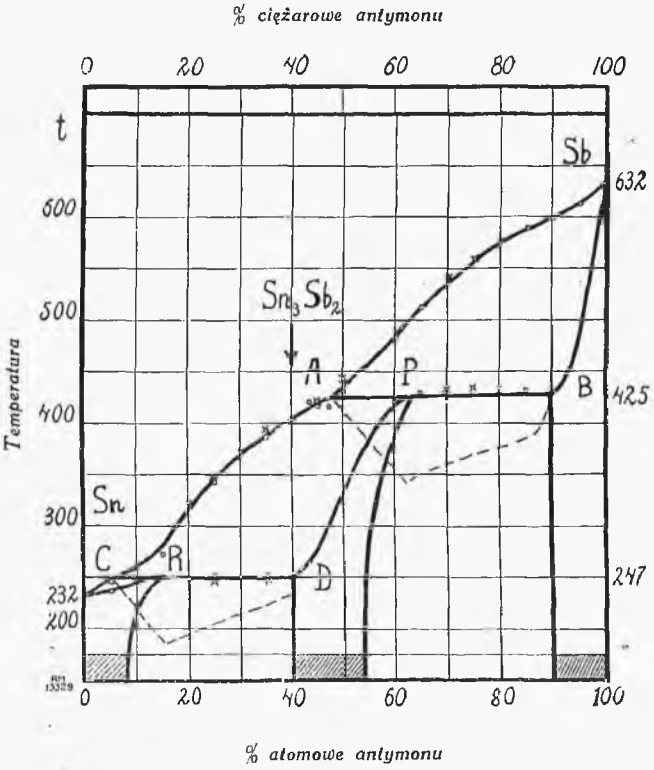
Analiza termiczna.

Dokonaliśmy analizy termicznej przy pomocy aparatu samoregestrującego Rengada dającego krzywe ciągłe, na których łatwiej jest obserwować przystanki niż na krzywych zbudowanych punktami.

Do badań użyto 4 cm^3 stopu chłodzonego i ogrzewanego w indentycznych warunkach; umożliwiło to obliczenie czasu przystanku odpowiadającego 1 gr. stopu.

Tabl. VI. rys. 11 zawierają otrzymane dane.

Podczas oziębiania żaden punkt przystanku nie został zaobserwowany w bliskości 315°, przeciwnie, podczas ogrzewania stopów natychmiast po ich skrzepnięciu, można było zauważyć pewne zahamowanie biegu krzywej pomiędzy 300° i 350°.



Rys. 11. Krzywa topliwości. Kółka wskazują temperatury przy oziębianiu, krzyżyki — przy ogrzewaniu. Linje przerywane oznaczają czas przystanków krzepnięcia peritektyki.

Zdaje się, że zjawisko to nie jest umiejscowione w określonej temperaturze i mogłoby być spowodowane niezupełną reakcją, zachodzącą przy solidusie analogicznie do zjawisk zaobserwowanych podczas ogrzewania stali hartowanych pomiędzy 300° i 400°.

Tablica VI.

Topliwość. L i L′ — temperatury liquidusu, t_1, t_2, t_1' i t'_2 — temperatury przystanków; Θ_1 i Θ_2 — czas przystanków odniesiony do 1 gr. stopu.

% atomowe *Sb.*	Krzepnięcie					Topnienie			
	L	t_1	Θ_1	t_2	Θ_2	L′	t_1'	t_2'	t_3'
0 (Sn)	232	—	—	—	—	—	—	—	—
5	246	237	—	—	—	—	—	—	—
10	258	245	23	—	—	—	—	—	—
15	272	247	51	—	—	—	—	—	—
20	323	246	47	—	—	—	—	—	—
25	342	247	36	—	—	346	246	—	—
30	369	248	30	—	—	—	—	—	—
35	380	246	25	—	—	387	248	—	(344)
40	403	247	15	—	—	—	—	—	—
43	419	267	—	—	—	—	—	—	—
45	414	(247)	—	—	—	420	(247)	—	(335)
47	416	(244)	—	—	—	—	—	—	—
50	430	(248)	—	—	—	443	—	—	(372)
60	480	—	—	420	29	—	—	—	—
65	512	—	—	428	30	—	—	—	—
70	536	—	—	421	26	542	—	433	—
75	—	—	—	—	—	559	—	433	—
80	575	—	—	434	20	—	—	—	—
85	587	—	—	430	18	—	—	—	—
90	598	—	—	428	8	—	—	—	—
95	612	—	—	(428)	—	—	—	—	—
100 (Sb)	632	—	—	—	—	—	—	—	—

Celem sprawdzenia tego przepuszczenia przedsięwzięliśmy badania ze znaczną ilością stopu (120 gr.) o składzie 35% antymonu po wolnem krzepnięciu i wyżarzonego w ciągu 8 dni przy 220°.

Gdyby zjawiska termiczne pomiędzy 300° i 350° można było przypisać związkowi Sn_3Sb_2, jak przypuścili to Konstantinow i Smirnow, natenczas drugotrwałe wyżarzanie powinno byłoby jeszcze bardziej je zaakcentować, przeciwnie, jeśli wywołane zostały one niezupełną reakcją przy solidusie, powinny byłyby zaniknąć.

Rys. 12 podaje otrzymane w ten sposób krzywe topnienia i krzepnięcia.

Punkty przystanków odpowiadające solidusowi i liquidusowi są jasno widoczne na tych krzywych zaś nie ujawnił się żaden inny punkt zarówno podczas ogrzewania jak i oziębiania.

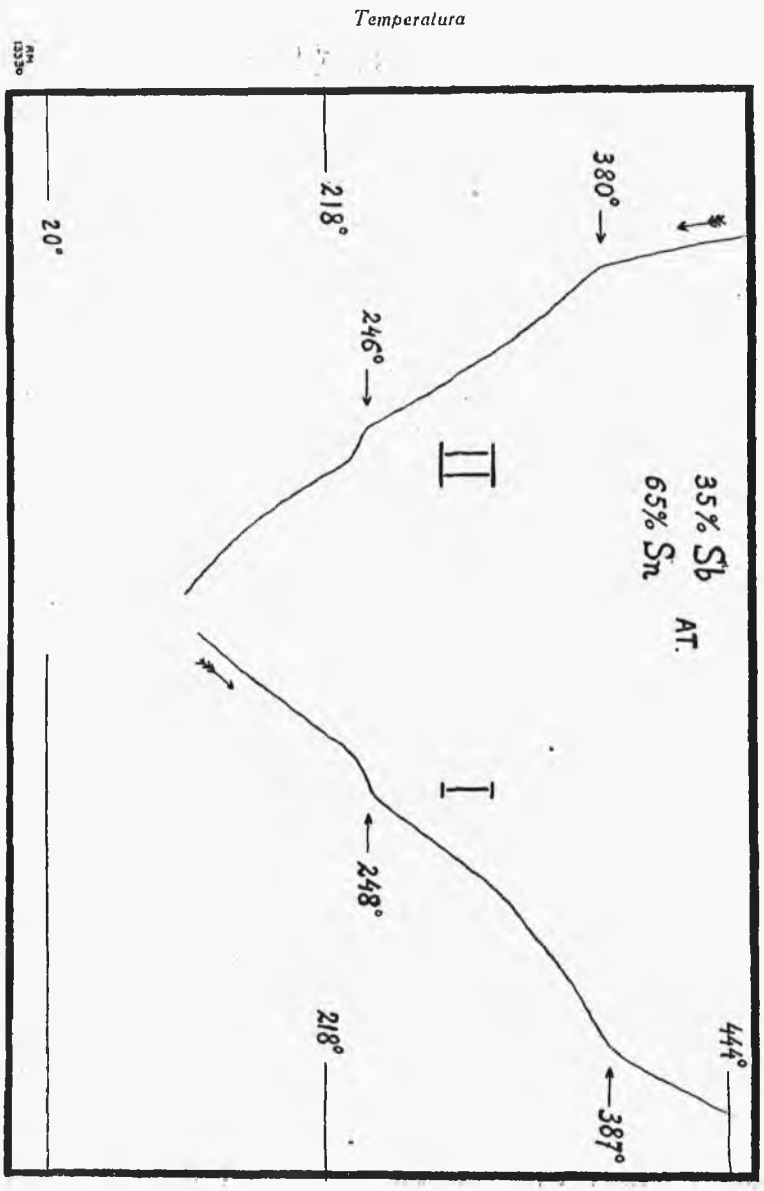
Tak więc krzywa topliwości (rys. 11) może być interpretowana bez sprzeczności z badanemi uprzednio własnościami.

Dwie linje przemian *AB* i *CD* biegną od linji liquidusa. Są one ograniczone przez linję *Sb—B* i *PD* wyznaczające skład kryształów znajdujących się w równowadze z cieczą. Początek pierwszej linji przemiany odpowiada związkowi Sn_3Sb_2, wzdłuż drugiej linji tworzy się roztwór stały w sąsiedztwie cyny.

Charakterystyczne punkty na linjach przemian odpowiadają następującym składom:

Punkty	*C*	*R*	*D*	*A*	*P*	*B*
% atom. *Sb*	6	14	40	47	63	90

Na początku linji *AB* strąca się nie związek Sn_3Sb_2 lecz roztwór stały antymonu w tym związku. A więc podczas krzepnięcia stopów od 47 do 90% antymonu w temperaturze odpowiadającej liquidusowi wydzielają się kryształy będące w równowadze z cieczą, których skład wyznacza linja *Sb-B*. W ten sposób ciecz bogaci się w cynę i przy 425° ciecz osiągając skład *A* i kryształy o składzie *B* tworzą w punkcie perytektyki *P* kryształy stałego roztworu granicznego antymonu w związku Sn_3Sb_2.



Rys. 12. I — krzywa topnienia, II krzywa krzepnięcia stopu o składzie 35% antymonu.

Dla stopów od 47 do 63% antymonu, po wyczerpaniu, się kryształów *B* ciecz *A* pozostaje w nadmiarze i kryształy stałego roztworu granicznego rozpuszczając tą ciecz mogą przejść w roztwór stały nienasycony.

Gdy ciecz ma skład związku Sn_3Sb_2, wydzielają się w temperaturze liquidusa (403°) kryształy nienasyconego roztworu stałego, których skład wyznacza linja *PD*. W miarę jak ciecz będzie się wzbogacać w cynę, zmienia się skład kryształów znajdujących się w równowadze z cieczą w ten sposób, że osiągając wreszcie skład związku Sn_3Sb_2 pozostają jeszcze w równowadze z ostatnią kroplą cieczy *C*. Przez dyfuzję w stanie stałym stop staje się jednorodnym i będzie zawierał tylko związek Sn_3Sb_2.

Gdy krzepnięcie nie jest dostatecznie powolne lub gdy nie następuje po niem dosyć długie wyżarzanie ujednostajniające budowę, wtedy stopy od 40 do 53% antymonu zawierają resztki cieczy *C*, która zamienia się na roztwór stały antymonu w cynie i w ten sposób stopy te wydają się niejednorodne.

Przemysłowe stopy łożyskowe mają zwykle od 20 do 30% antymonu. Podczas krzepnięcia ich przedewszystkiem wydzielają się kryształy roztworu stałego o składzie około 50% antymonu, które mogłyby być zamienione na związek Sn_3Sb_2 przy dostatecznie powolnem oziębianiu. Przy przemysłowych szybkościach krzepnięcia i chłodzenia, ta przemiana nie następuje i to jest przyczyna, dla której kryształy otrzymane ze stopu łożyskowego drogą chemiczną wykazują skład bliski 50% antymonu; z tego powodu przypisywano im skład *SbSn*.

Krzywe czasu przystanków i krzepnięcia perytektyki nie zdążają do zera dla stopów odpowiadających punktom *B* i *D*. Jest to spowodowane powolnością przemiany odpowiednich roztworów stałych, dlatego też, przy normalnej szybkości analizy termicznej, krzepnący stop nie składa się jedynie z kryształów *B* i dopiero po długim wyżarzeniu następuje całkowicie ujednorodnienie.

Wyniki.

Łączność metod użytych przy badaniach stopów cyny z antymonem pozwoliły ustalić obecność jedynego związku Sn_3Sb_2, tworzącego stały roztwór graniczny z antymonem. W temperaturze zwykłej związek ten tworzy mieszaniny z roztworem stałym o 8% antymonu; również stały roztwór graniczny tego związku (około 53% antymonu) tworzy mieszaniny z roztworem stałym o 90% antymonu.

O STOPACH OŁOWIU Z ANTYMONEM [1])

Prof. W. BRONIEWSKI i Inż. L. ŚLIWOWSKI.

Część historyczna.

Roland-Gosselin [2]) Stead [3]) i Charpy [4]) ustalili liquidus krzywej krzepnięcia stopów ołów-antymon. Stopy tego układu badali oni mikrograficznie a także metodę chemiczną. Badania te pozwoliły przyjąć, że stopy ołów-antymon nie zawierają ani związków ani też roztworów stałych i składają się z mieszanin utworzonych bądź z kryształów ołowiu bądź też z kryształów antymonu otoczonych eutektyką o składzie 13% cięż. *Sb*. Kryształy antymonu wydzielone ze stopu przez Steada zawierały tylko 0,2% ołowiu.

Gontermann [5]) dokonał bardziej wyczerpujących badań drogą analizy termicznej. (rys. 1)

Naogół biorąc, potwierdziła ona wyniki poprzednie, zwracając uwagę na pewne szczegóły, które towarzyszą według autora krzepnięciu. Krzepnięcie eutektyki, które normalnie zachodzi przy 246°, rozdwoiło się pomiędzy 30 i 87% atom. antymonu w ten sposób, że pierwszy przystanek miał miejsce przy 247° z maximum koło 30%, drugi zaś przystanek

---

[1]) Broniewski W. i Śliwowski L. — Sur la structure des alliages plomb-antimoine, Rev. de Met, 25, 397, (1928).

[2]) Roland Gosselin, Bull. Soc. Encour. (5), I, 1293, (1896) (cytowany przez Gautier).

[3]) Stead, Journ. Soc. Chem. Ind., XVI, 200 it 506 (1897).

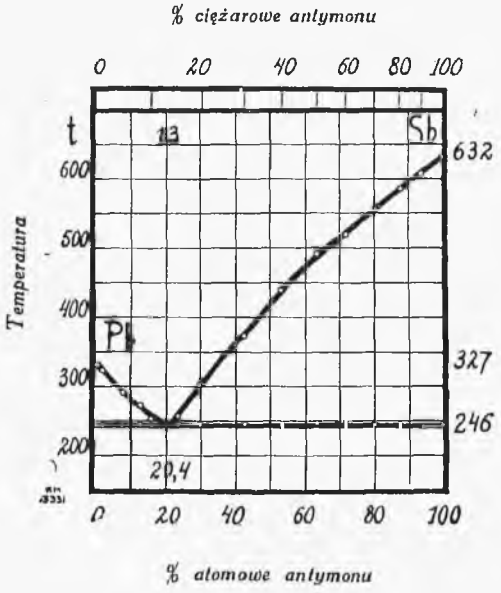
[4]) Charpy, Bull. Soc. Encour. (5), II, 384 (1897).

[5]) Gontermann, Zs. anorg. Chem., LV, 419 (1907).

zaznaczył się przy 244° osiągając swoje maximum koło 55% antymonu.

Dean [1]) badając topliwość stopów bogatych w ołów przyjmuje, że w temperaturze solidusu istnieje nasycony roztwór stały zawierający od 2 do 3% antymonu.

Nie znalazł on rozdwojenia przy krzepnięciu eutektyki, przeciwnie odkrył, że topi się ona od 8° do 12° powyżej swego



Rys. 1. Krzywa topliwości według Gontermanna (1902).

krzepnięcia. Celem objaśnienia tego zjawiska Dean przyjął hipotezę wygłoszoną a potem cofniętą przez Steada[2]) o istnieniu związku $Pb_4 Sb$, znajdującego się akurat na miejscu eutektyki i mającym się tworzyć w stanie stałym podczas wyżarzenia (rys. 2).

Schumacher i Nix [3]) sprawdzając przez hartowanie

---

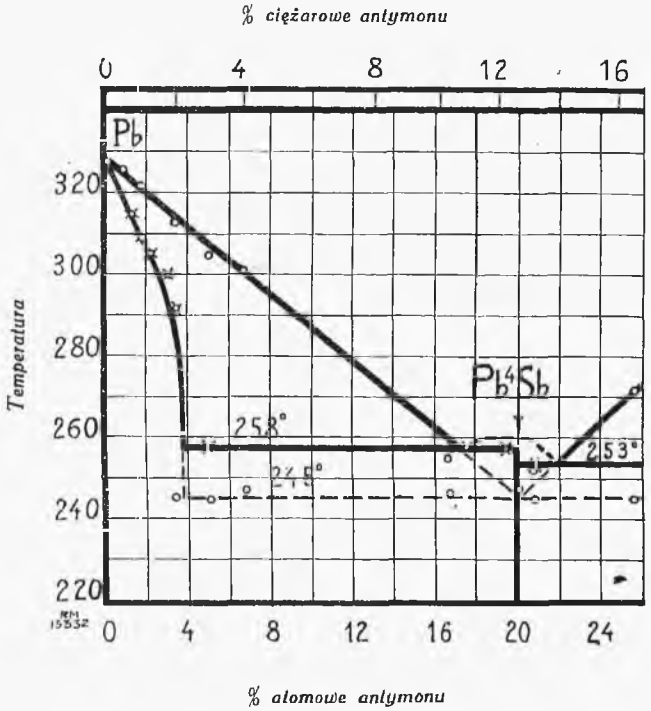
[1]) Dean, J. Amer. Chem. Soc., VL, 1683 (1923).

[2]) Stead, l. cit.

[3]) Schumacher i Nix, Trans. Amer. Inst, Min. a, Metalurg. Eng.' LXXV, 1 (1927).

solidus roztworu stałego antymonu w cynie osiągnęli wyniki mało różne od danych Deana.

Własności elektryczne stopów ołów-antymon zbadane przez Matthiessena [1]), Rudolfi'ego, [2]) Puszina [3]) i Leroux [4]) pozostając w zgodzie pomiędzy sobą, wbrew wynikom ana-



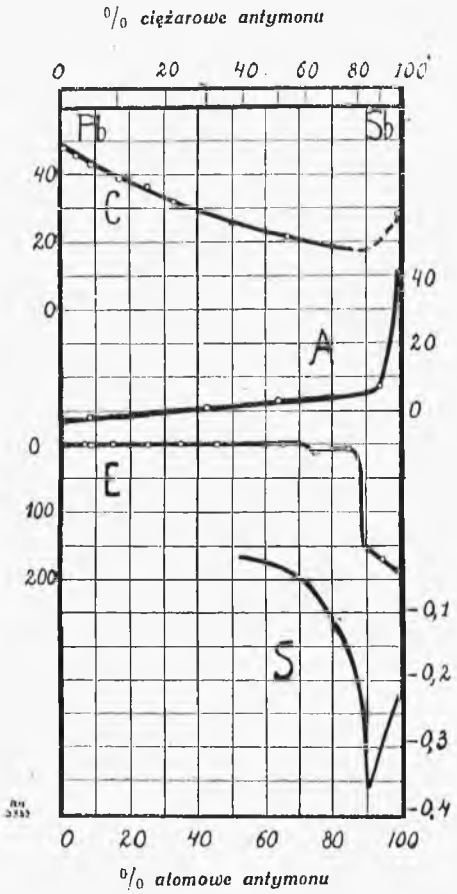
Rys. 2. Krzywa topliwości według Deana (1923).

lizy termicznej i metody chemicznej, wskazywałyby na istnienie roztworu stałego zawierającego 10% ołowiu w antymonie, jak uwidocznia nam to rys. 3.

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann., CX, 190. (1860).
[2]) Rudolfi, Zs. anorg. Chem., LXVII, 65. (1910).
[3]) Puszin, Żurn. Rus. Chim. Obszcz. (po rosyjsku) XXXIX, 875, (1907).
[4]) Leroux, C. R. CLVI, 1764 (1913).

Mechaniczne własności badali częściowo Ludwik [1]) i Goebel [2]), a również Gurewitch i Hromatko [3]).



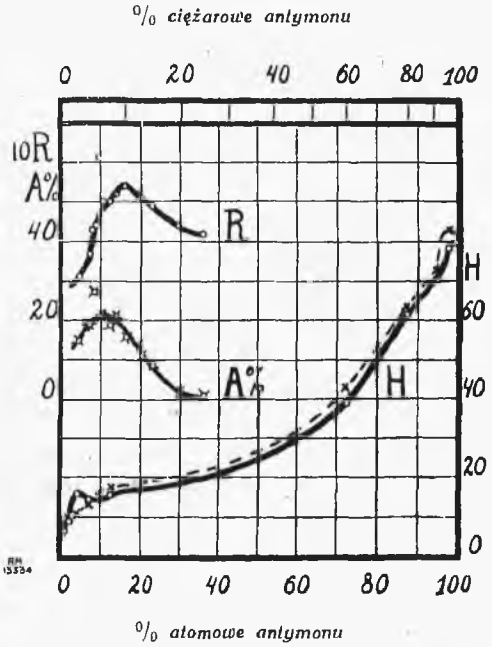
Rys. 3. Własności elektryczne. C — przewodnictwo elektryczne przy 50° w stosunku do miedzi według Rudolfi'ego (1910); E — napięcie elektrolityczne w normalnym roztworze azotanu ołowiu według Puszina (1907) i S — spółczynnik właściwego namagnesowania według Leroux (1913).

[1]) Ludwik Zs. anorg. Chem., VIC, 161 (1916).

[2]) Goebel, Zs. f. Metallkunde, XIV, 357 (1922).

[3]) Gurevitch et Hromatko, Chem. a. Metallurgical Engineering, XXV, 62. (1921).

Na krzywej twardości ustalonej przez Ludwika (rys. 4, H) widać maximum dla stopów wyżarzonych mających koło 3.4% atom. *Pb* (2% cięż.), natomiast po zahartowaniu największa twardość przypadałaby na stopy znajdujące się w bliskości antymonu (99% atom. *Sb*). Według Gurewitcha i Hromatko maximum wytrzymałości na rozciąganie, a także maximum wydłużenia znajduje się między 10 i 15% atomowemi antymonu (około 5 do 10% ciężarowych).



Rys. 4. Własności mechaniczne. H — twardość według Ludwika (1916). R — wytrzymałość na rozerwanie (w kg/mm²) i A% — wydłużenie przy rozerwaniu w % według Gurevitcha i Hromatko (1921).

Jak zauważył Dubosc [1]) stopy o słabej zawartości antymonu dają się hartować.

[1]) Dubosc, Réunion des membres français et belges de l'Association Internationale pour l'essai des matériaux, 25 mars 1905.

Zjawisko to szczególnie było badane przez Deana i jego współpracowników. [1])

Znaleźli oni, że ołów rozpuszcza w temperaturze solidusu 2.45% cięż. antymonu, natomiast w zwykłej temeraturze stały roztwór graniczny nie zawiera ponad 0,5% *Sb*. W hartowanych stopach zachodzi w zwykłej temperaturze zjawisko starzenia się i wskutek wydzielania się drobniutkich kryształków antymonu następuje wzrost twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie.

A więc w stopie o składzie 2% cięż. antymonu hartowanym w wodzie przy 240°, twardość natychmiast po zahartowaniu wynosi 5,9 jednostek Brinella, natomiast w jedenaście dni później twardość podniosła się do 22,8. Ten sam stop wyżarzony miał twardość 8,4, a więc większą niż w stopie hartowanym. Starzenie się po zahartowaniu równocześnie zdwoiło w tymże stopie wytrzymałość na rozerwanie (z 3 do 6 kg/mm^2).

Na podstawie tych danych nie wydawała nam się dosyć jasna budowa stopów ołów-antymon, wobec czego uznaliśmy za rzecz właściwą przedsięwziąć ponowne ich badanie.

Pomiary.

Dla wytworzenia stopów użyliśmy t. zwany „czysty" ołów Kahlbauma. Stosowany antymon był ten sam, który służył do stopów cyna-antymon.

Dokonaliśmy pomiarów w warunkach i sposobami podanemi uprzednio. Jedyną różnicę stanowiła zamiana 1% azotanu cyny przez 1% azotanu ołowiu w elektrolicie, który służył do pomiarów napięcia elektrolitycznego.

Wyżarzanie trwało 48 godzin przy temperaturze 200°.

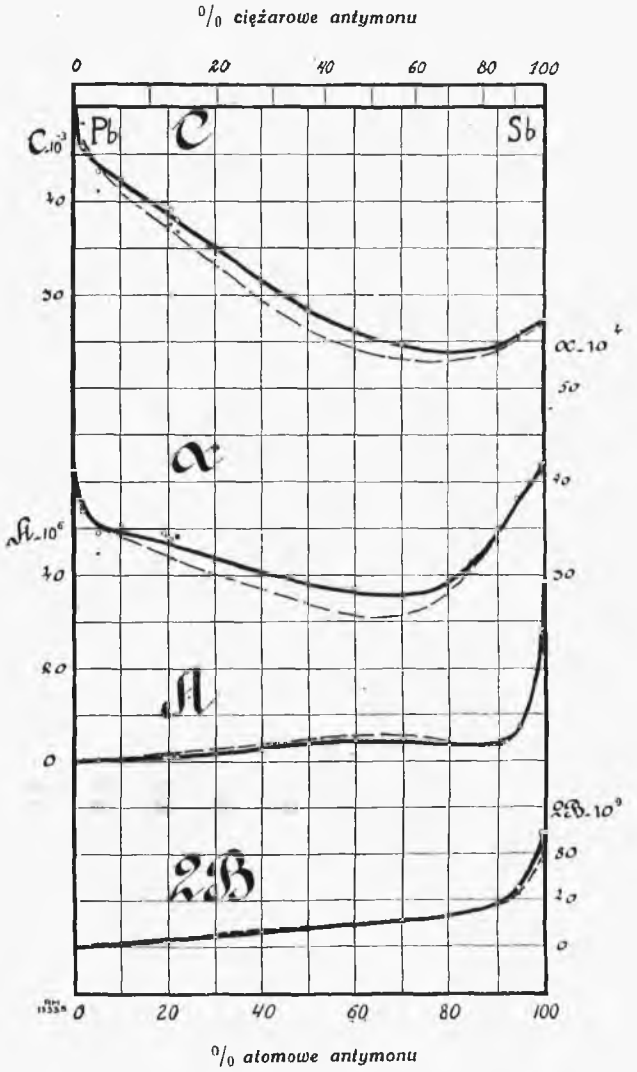
Wyniki pomiarów.

Tablica I i rys. 5 zawierają wyniki dotyczące przewodnictwa i zdolności termoelektrycznej.

---

[1]) Dean, Hudson i Jogler, Ind, a. Eng. Chemistry, XVII, 246 (1925).

[2]) Dean, Zickrick et Nix, Trans. Amer. Inst. Minig, a. Metallurg. Eng., LXXIII, 505, (1906).



Rys. 5. C — przewodnictwo elektryczne przy 0^0; α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą; A — zdolność termoelektryczna przy 0^0 w stosunku do ołowiu, 2 B — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą między — 79^0 i 100^0. Linje ciągłe odpowiadają stopom wyżarzonym, linje przerywane — stopom mierzonym po odlaniu.

Tablica I.

C — przewodnictwo elektryczne przy 0^0, α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą pomiędzy 0^0 i 100^0. A — zdolność termoelektryczna przy 0^0 w stosunku do ołowiu, 2 B — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą w voltach.

% atom. Sb	C. 10^{-3}		α. 10^4		A. 10^6		2B. 10^9	
	po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone	po odlaniu	wyżarzone
0 (Pb)	52,2	51,9	41,6	41,0	0	0	0	0
1,7	48.4	46,9	37,2	37,6	0,17	0,16	0,80	0,60
5	41,1	44,2	32,4	35,9	0,54	0,35	1,30	1,00
10	41,8	42,2	35,5	35,3	0,99	0,58	3,20	3,20
19,1	39,8	39,8	35,0	34,5	1,55	0,81	6,00	4,60
20	37,0	39,3	31,3	34,0	1,64	0,85	6,50	4,90
20,5	37,6	39,1	31,8	33,8	1,73	0,91	6,10	4,90
20,9	36,8	38,0	34,2	34,2	1,81	0,98	7,10	5,40
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	34,5	34,0	31,7	31,6	2,48	1.74	11,0	10,0
40	27,8	31,5	26,2	30,3	3,74	2,46	15,5	14,2
50	27,1	28,3	28,9	29,0	4,83	3,81	17,1	17,2
60	24,0	26,3	23,0	28,5	5,40	4,51	17,4	17,3
70	23,4	24,7	27,8	27,4	5,61	4,77	20,1	20,8
80	22,6	23,8	28,6	29,2	4'09	3,41	26,2	26,8
90	24,1	24,6	33,5	34,9	3,42	3,12	36,1	37,0
95	25,3	26,0	38,8	38,7	7,49	7,37	45,2	52,6
99,4	25,1	26,7	40,2	41,9	29,1	28,6	95,0	98,1
100 (Sb)	25,6	27,3	40,5	42,2	36,2	38,6	72,4	98,5

Tablica II.

Napięcie elektrolityczne w voltach stopów wyżarzonych.

% atom. e Sb	Napięcie elektrolityczne po:							
	Zanurzeniu	½ godz.	1 godz.	3 godz.	6 godz.	24 godz.	Maximum	Minimum
o (Pb)	0,998	0,995	0,995	0,995	0,990	0,976	0,998	0,976
1,7	0,998	0,995	0,996	0,997	0,996	0,978	0,997	0,978
5	1,001	1,002	1,002	1,002	1,002	0,981	1,002	0,981
10	0,994	0,998	1,001	1,003	1,003	1,000	1,003	0,994
19,1	0,978	0,996	1,001	1,001	1,002	1,002	1,002	0,978
20	0,964	0,977	0,982	0,983	0,975	0,848	0,983	0,848
20,5	0,986	0,992	0,993	0,995	0,997	0,952	0,997	0,952
21,9	0,990	0,994	0,998	1,000	0,999	0,994	1,000	0,990
30	0,990	0,995	0,999	1,003	1,004	0,942	1,004	0,942
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**

1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	0,999	1,000	1,003	1,001	1,000	0,972	1,003	0,972
50	0,993	0,998	0,999	0,999	0,999	0,968	0,999	0,968
60	0,999	1,000	1,001	1,001	0,999	0,892	1,001	0,892
70	0,993	0,995	0,994	0,994	0,993	0,878	0,995	0,878
80	1,001	1,005	1,002	1,001	0,996	0,883	1,005	0,863
90	0,979	0,980	0,976	0,948	0,843	0,789	0,980	0,789
95	0,963	0,953	0,946	0,788	0,770	0,761	0,963	0,761
99,9	0,780	0,780	0,782	0,784	0,783	0,775	0,784	0,775
100 (Sb)	0,748	0,751	0,755	0,757	0,757	0,752	0,757	0,748

Tablica II i III, jak również rys. 6 podają napięcie elektrolityczne oraz twardość.

Osiągnięte wyniki wykluczają możliwość istnienia określonego związku. W szczególności stopy o składzie 20% atomowych antymonu, odpowiadające związkowi Pb_4Sb nie wyróżniają się żadnym szczególnym punktem na wykresach i mają dobrze uwidocznioną budowę eutektyki, nawet po 48 godz. wyżarzenia w temperaturze 200° (rys. 9).

Przeciwnie, wykresy 5 i 6 wykazują obecność roztworów stałych w sąsiedztwie obu stapianych metali.

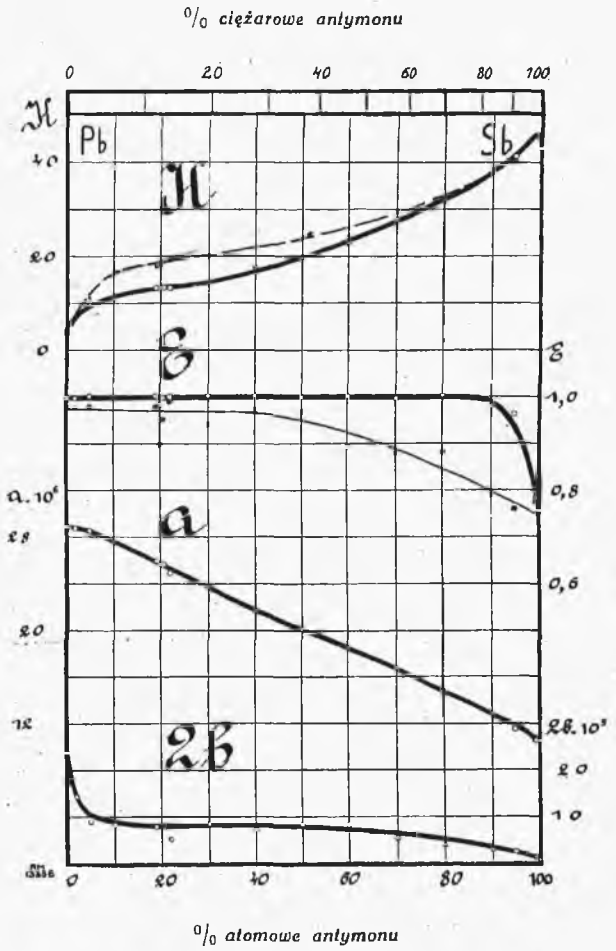
Jednak granice roztworów stałych nie dają się ściśle ustalić a to z tego powodu, że nawet części wykresów odpo-

Tablica III.

Rozszerzalność i twardość. a — spółczynnik rozszerzalności przy 0° stopów wyżarzonych; 2 *b* — zmiana spółczynnika rozszerzalności z temperaturą; *H* — twardość w jednostkach Brinella.

% atom. *Sb.*	a . 10^6	2b . 10^9	H		% atom. *Sb.*	a . 10^6	2b . 10^9	H	
			po odlaniu	wyżarzone				po odlaniu	wyżarzone
o *(Pb)*	28,92	24,78	—	3,6	40	21,73	7,18	29,0	17,6
1,7	28.82	14,67	7,2	7,2	50	20,30	8,36	23,7	19,8
5	28,59	9,00	11,1	9,7	60	18,47	8,30	24,4	22,8
10	27.58	8,16	18,3	11,0	70	16,69	5,32	29,8	27,8
19,1	25,98	7,96	17,8	13,3	80	14,80	3,96	34,9	32,2
20	25,65	8,14	18,1	13,1	90	12,85	2,96	38,1	38,3
20,5	25,61	7,94	18,7	13,4	95	11,48	2,48	40,5	41,3
21,9	24,94	5,10	19,4	13,2	94,4	10,55	1,34	45,8	45,7
30	23,72	8,50	19,8	14,4	100 *(Sb.)*	10,25	0,65	43,6	43,0

wiadające mieszaninie ujawniają dosyć wyraźną krzywiznę. Przyczyny tej anomalji należy się zapewne doszukiwać w orjentacji kryształów antymonu, od której zależą własności fi-

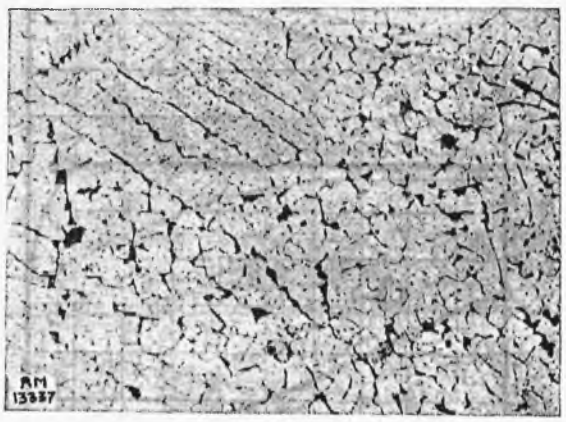


Rys. 6. H — twardość; E — napięcie elektrolityczne; a — spółczynnik rozszerzalności, 2b — zmiana spółczynnika rozszerzalności z temperaturą pomiędzy — 186° i + 218°. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana — stopom mierzonym po odlaniu.

zyczne, jak wykazali to — Mathiessen [1]) dla własności elektrycznych i Fizeau [2]) dla rozszerzalności.

Krzywe zdolności termoelektrycznej (A i 2B rys. 5) bardzo wyraziste w swym biegu, wskazują granicę roztworu stałego od strony antymonu w bliskości 93% atomowych antymonu.

Wyniki te zostały sprawdzone przez mikrografję, która ujawniła małą ilość eutektetyki w stopie wyżarzonym z zawartością 90% atom. antymonu, nie widocznej już w stopie o 95% *Sb*.



Rys. 7. Stop wyżarzony o składzie 90% atom. antymonu. Powiększenie 150.

Od strony ołowiu, krzywe przewodnictwa elektrycznego, spółczynnika zmiany oporu elektrycznego (C i α rys. 5), a również spółczynnika zmiany rozszerzalności pozwalają ustalić granice roztworu stałego wskazane przez Deana [3]) i jego współpracowników.

Należy również zauważyć, że antymon, a także roztwory stałe w jego sąsiedztwie przy wielokrotnem ogrzewaniu

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann., CIII, 412 i 428 (1858)
[2]) Fizeau, C. R., LXVIII, 1125. (1869).
[3]) Loc. cit.

ujawniły oddzielanie się kryształów analogicznych do tego, jakie zaobserwowane zostały przez jednego z nas przy współpracy z Guntzem [1]) nad tellurem. Zjawisko to może spowodować nienormalny wzrost oporu elektrycznego oraz jego zmiany z temperaturą, a także zbyt wielką zmianę spółczynnika rozszerzalności. Pomiary zawierające te pasożytnicze zjawisko były eliminowane.

Tabl. IV i rys. 8 zawierają wyniki analizy termicznej.

Nie mogliśmy stwierdzić żadnej niereguralności podczas krzepnięcia eutektyki. Jest rzeczą prawdopodobną że zjawisko podwójnej temperatury jest spowodowane dobrze znanem efektem krzepnięcia stopu naokoło ochronnej rurki z termo-

Tablica IV.

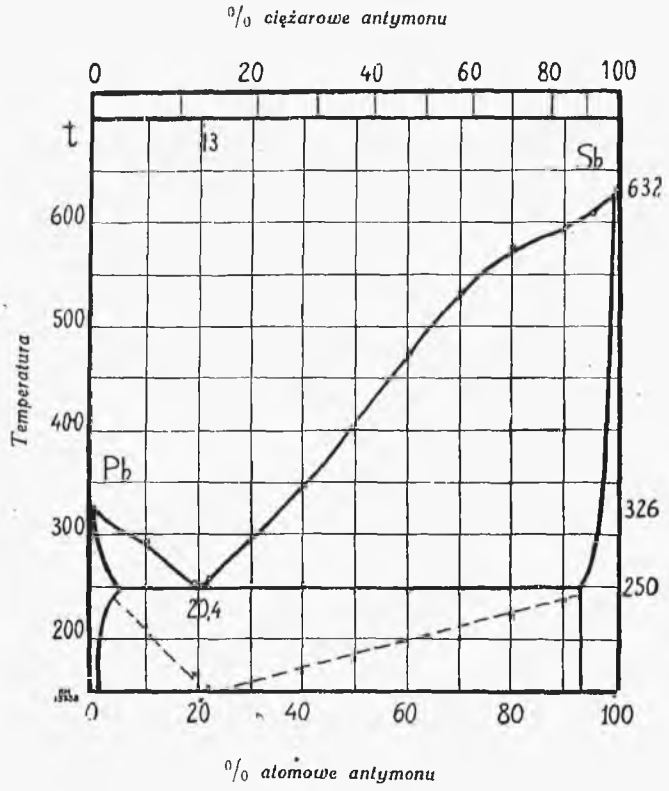
Topliwość stopów-antymon. *L* — temperatura liquidusu, *t* — temperatura przystanków podczas oziębienia i Θ czas przystanku odpowiadający 1 gr. stopu.

% atom. Sb	L	*t*	Θ	% atom. Sb	L	*t*	Θ
0 (Pb)	326	—	—	50	407	248	28
5	308	243	8	60	475	242	21
10	289	250	15	70	537	243	20
19	256	252	34	80	577	245	11
20	—	249	39	90	588	250	5
20,5	—	251	44	95	618	—	—
22	268	250	39	99,5	628	—	—
30	297	252	38	100	632	—	—
40	347	252	33	—	—	—	—

[1]) Guntz et Broniewski, C. R. CXLVII, 1474. (1908).

parą. Spoina termopary wskazuje wtedy temperaturę niższą od stopu i z tego powodu pozornie obniża temperaturę krzepnięcia.

Podobna nieregularność może zaistnieć również podczas ogrzewania, o ile rurka ochronna oddzielona jest od stopu warstwą powietrza, będącego złym przewodnikiem ciepła. Ścisły kontakt rozpoczyna się dopiero po roztopieniu się metalu



Rys. 8. Krzywa krzepnięcia stopów ołów-antymon. Linja przerywana odpowiada czasowi przystanków w odniesieniu do 1 gr. stopu.

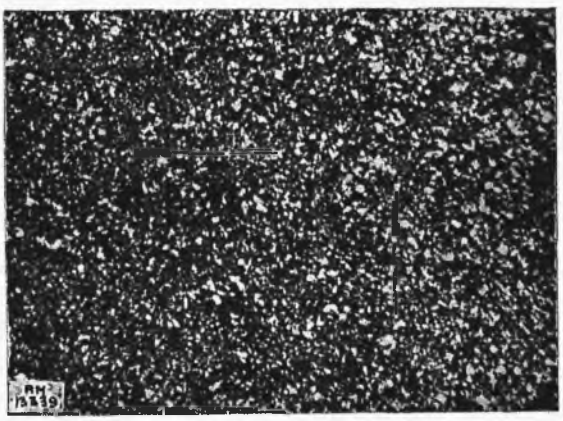
powodując nieregularności wyników pomiarów. To jest prawdopodobnie przyczyną zjawisk zauważonych przez Gontermanna i Deana.

Krzywa czasu krzepnięcia eutektyki (rys. 8) dość dobrze

wyznacza jej skład przy 20,4% atomowych antymonu (13% cięż.), co potwierdza również mikrografja (rys. 9).

Natomiast, krzywa czasu krzepnięcia eutektyki przez ekstrapolację wskazuje bardziej zwężone roztwory stałe, niż należało oczekiwać. Tak więc przy 3% atomowych antymonu (2,95% cięż.) platforma krzepnięcia eutektyki jest jeszcze bardzo wyrazista (rys. 10).

Te granice roztworu stałego mogłyby odpowiadać rzeczywistym warunkom podczas analizy termicznej. Tak więc

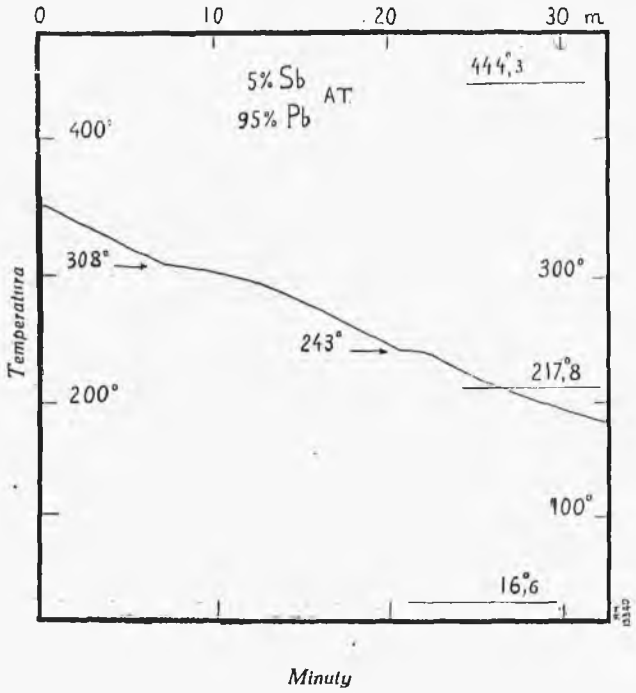


Rys. 9. Stop o składzie 20% atom. antymonu.

naprzykład, o ile pierwsze kryształy ołowiu wydzielone z cieczy, nie wzbogacają się dostacznie szybko w antymon, ażeby osiągnąć stan równowagi w punkcie solidusu, krzepnięcie będzie się odbywać w ten sposób, jak gdyby roztwór stały osiągnięty przez kryształy ołowiu był ich roztworem stałym granicznym. Ażeby uzyskać istotny stały roztwór graniczny, należałoby powtórnie ogrzać stop do 240° i utrzymać pewien czas przy tej temperaturze, co było rzeczywiście dokonane przez Deana i jego współpracowników w ich dociekaniach.

Celem objaśnienia faktu, że kryształy wydobyte przez

Steada [1]) ze stopów ołów-antymon zawierały tylko 0,2% ołowiu, należy przypuścić, że te kryształy zostały naruszone przez odczynnik rozpuszczający ołów. Zbyt daleko posunięte działanie odczynnika nie jest rzadkie, jak wykazały to już klasyczne prace Sainte-Claire Deville'a i Debray'a [2])



Rys. 10. Krzywa krzepnięcia stopu o składzie 5% atom. antymonu.

Wyniki.

Stopy ołów-antymon składają się z dwuch stałych roztworów granicznych i ich mieszanin. Anomalja zauważone w poprzednich badaniach lub obecnie mogą być objaśnione przez niedoskonałe warunki pomiarów lub też przez zmianę orjentacji kryształów antymonu.

---

[1]) Stead, l. cit.

[2]) Devill et Debray, Ann, Chim. et Phys. (3), LVI, 430, (1859). Debray, C. R. CIV, 1470, (1887).

PROF. W. BRONIEWSKI I INŻ. B. HACKIEWICZ.

BADĄNIA NAD STOPAMI MIEDZI Z CYNĄ [1])

I. Część historyczna.

W roku 1915 jeden z nas [2]) zebrał i przejrzał prace wykonane do tego czasu w dziedzinie tych stopów. Praca ta miała na celu ustalenie wykresu układu miedź-cyna zgodnego z mechaniką chemiczną. W tym celu były rozpatrzone następujące własności tych stopów: przewodnictwo elektryczne, spółczynnik zmiany oporu z temperaturą, zdolność termoelektryczna i zmiana jej z temperaturą, napięcie elektrolityczne, przewodnictwo cieplne; przejrzano również wyniki analizy termicznej. Obecnie ograniczymy się do rozpatrzenia prac, wykonanych w następnych latach aż do chwili obecnej, czyniąc jedynie wyjątek dla prac nad analizą termiczną, które jako ważniejsze, wymagają szczegółowszego omówienia. Krzywą liquidusu przy krzepnięciu stopów miedź-cyna pierwszy podał H. Le Chatelier [3]), fragmenty krzywej solidusu zawierały już wykresy, otrzymane przez Roberts-Austen'a i Stansfield'a [4]), jednak dopiero Heycock i Neville [5]) ustalili całkowity wykres topliwości tego układu i sprawdzili go za pomocą wyczerpujących badań mikrograficznych.

---

[1]) W. Broniewski i B. Hackiewicz: „Sur la structure des alliages cuivre étain" Revue de Metallurgie 25. 671. 1928, 26. 20. 1929; C. R. t. 187. 651. 1928.

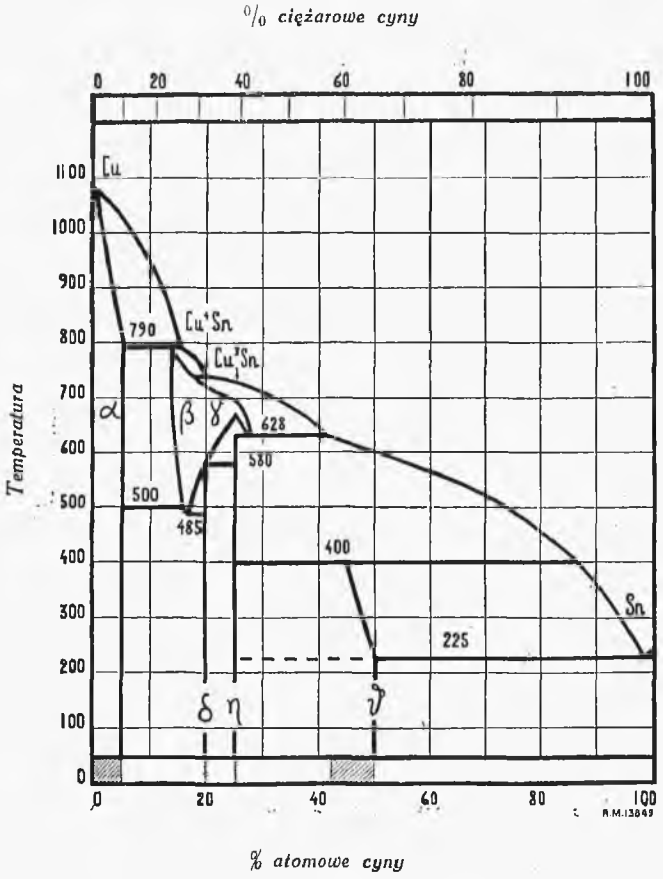
[2]) W. Broniewski, Revue de Metallurgie 12-974-1915.

[3]) H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. 1895 str. 569, Revue Gen. de Sciences 6-529-1895.

[4]) Roberts-Austin i Stansfield. Proc. Inst. Mech. Eng. 1895 str. 269; 1897 str. 67.

[5]) Heycock i Neville. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) 189-63-1897; 202-1-1904.

Liquidus tego wykresu (rys. 1) przecinają trzy linje przejścia przy temperaturach 790°, 740°, 628°, i 400°; każda z tych



Rys. 1. Wykres krzepnięcia według Heyeocka i Neville'a (1904). Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

linji przejścia odpowiada kolejno tworzeniu się odpowiednich faz β, γ, η, i ϑ. Pozatem wskazane są trzy przemiany w stanie stałym, jedna z nich zachodząca przy temperaturze 580° odpowiada tworzeniu fazy δ, następne dwie zachodzące odpowiednio przy temperaturach 500° i 485° podają granice temperatur, powyżej których są trwałe fazy β, i γ. Fazy δ, i η

dokładnie odpowiadają związkom chemicznym Cu_4Sn i Cu_3Sn. Istota fazy δ nie była określona, jak również faz β i γ; badania nad temi ostatniemi fazami stanowiły przedmiot kilku odrębnych prac. Mało jasnym wydaje się również proces tworzenią się zwiazku chemicznego Cu_3Sn.

Shepherd i Blogh [1]) starali się za pomocą mikrograficznych obserwacji stopów hartowanych określić odnośne granice faz β i γ w obszarze wskazanym dla nich na wykresie Heycock'a i Neville'a.

Według Giolitti'ego i Tavanti [2]) związek chemiczny Cu_3Sn nie tworzy się na linji przejścia, lecz krzepnie przy stałej temperaturze 720° na linji liquidusu i następnie podlega przemianie przy temperaturze około 650°. Fazy β i γ sa oddzielone od siebie pionowym obszarem mieszanin (rys. 2).

Slawiński [3]) badał za pomocą regestrowania fotograficznego krzepnięcie stopów od 15 do 29% atomowych cyny. Według tego autora całkowity rozkład roztworów stałych β i γ zachodzi przy stałej temperaturze 497°, krzepnięcia zaś związku Cu_4Sn zachodzi przy stałej temperaturze na linji liquidusu.

Interpretacja wykresu Heycock'a i Neville'a podana przez jednego z nas [4]) wskazana jest na rysunku 3. Na tym wykresie podane są trzy związki chemiczne: Cu_4Sn, Cu_3Sn i $CuSn$. Pierwszy z tych związków krzepnie przy stałej temperaturze 750°, dwa następne tworzą się na linjach przejścia przy odnośnych temperaturach 658° i 420°. Fazy β i γ są roztworami stałemi związku chemicznego Cu_4Sn, który podlega przemianie alotropowej przy temperaturze około 601° powodując w ten sposób tworzenie się eutektoidu przy 497° i 16% atomowych cyny. Przystanki obserwowane między liquidusem i linją przejścia przy temperaturze 658° są objaśnione przez przedwczesne tworzenie się związku Cu_3Sn charakterystyczne dla stopów pseudo-podwójnych.

---

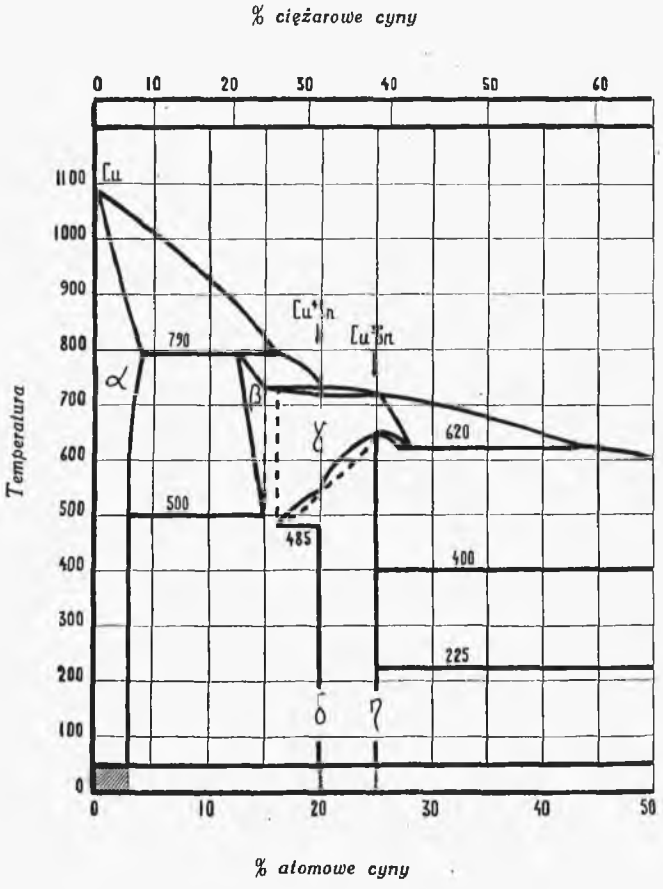
[1]) Shepherd i Blogh, Journ. phys. Chem. 10-630-1906.

[2]) Giolitti i Tavanti. Gazz. Chim. Ital. 38-209-1908.

[3]) Slavinski, Zurnał ruskago metałurgiczeskago obszczestwa 1913 (I)-548.

[4]) Broniewski—praca wyżej cytowana.

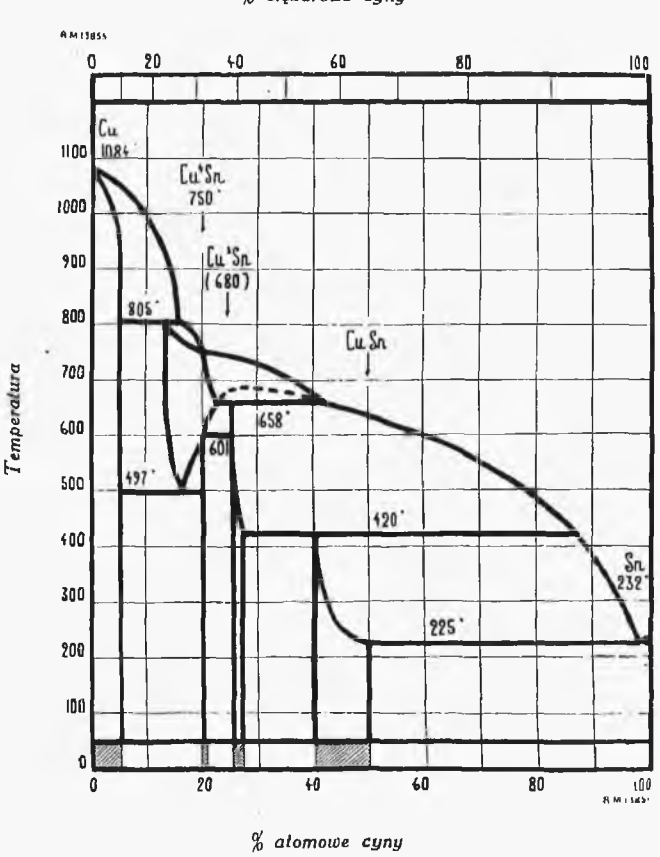
Związek chemiczny *CuSn* powstaje ze swego roztworu stałego, którego pierwsze wydzieliny tworzą się początkowo na linji przejścia przy temperaturze 420°; tłomaczy to jego



Rys. 2. Wykres krzepnięcia według Giolitti'ego i Tavanti'ego (1908). Pola oznaczają roztwory stałe.

niecałkowite tworzenie się przy zwykłych szybkościach krzepnięcia, jak również przy zwykle stosowanym czasie wyżarzenia.

Hoyt [1]) podał swój wykres krzepnięcia (rys. 4) bez wskazania sposobu w jaki został otrzymany oraz bez podania szczegółów osiągniętych wyników. Położenie roztworów stałych δ, η i, ϑ, w podanym przez niego wykresie jest odmien-

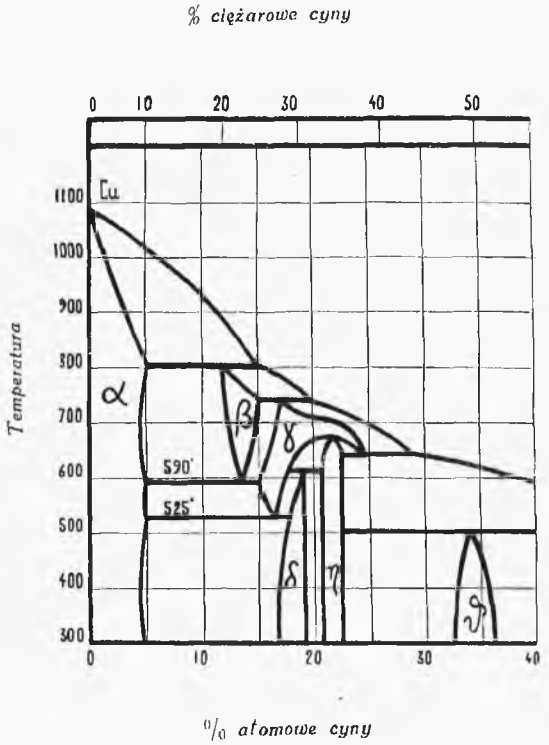


Rys. 3. Wykres krzepnięcia według interpretacji W. Broniewskiego (1915.) Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

ne, niż w pracach innych autorów; roztwory te nie odpowiadają związkom chemicznym, wskazanym w tych pracach.

[1]) Hoyt, J. Inst. Met. 10-259-1913.

Haughton [1]) badał topliwość stopów bogatych w cynę (rys. 5). Faza ϑ tworzy się początkowo na linji przejścia przy temperaturze 415° i przy 44% atom. cyny; jest ona jednorodna, w temperaturze zwyczajnej dopiero przy 45% cyny. Eutektyka w pobliżu cyny zawiera 1,9% atomowych miedzi, podana zaś granica roztworu stałego miedzi w cynie wynosi 0,4% atomowych



Rys. 4. Wykres krzepnięcia według Hoyta (1913).

miedzi. Przystanek przy 161° jest spowodowany zapewnie przemianą alotropową cyny romboidalnej w tetragonalną.

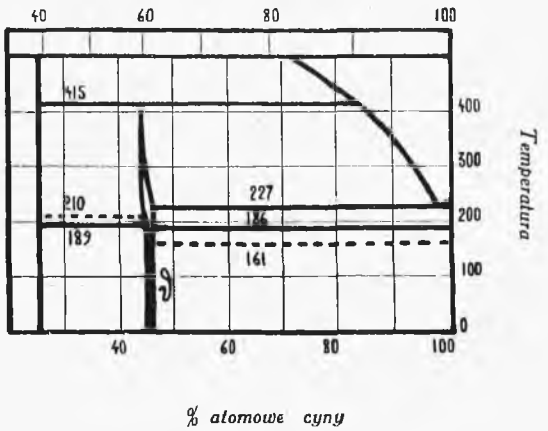
Bauer i Vollenbruch [2]) ustalili wykres topliwości (rys. 6), który w części bogatej w miedź zbliża się do wykresu poda-

[1]) Haughton, J. Inst. Met. 13-222-1915; 25-309-1921:

[2]) Bauer i Vollenbruch, Mitteil. Materialprüf. 40-181-1922; R. de Metall. 20 (Extr.)-436-1923.

nego przez Giolitti'ego i Tavanti, w części zaś bogatej w cynę zgadza się z głównemi danemi Hoyghton'a. Tak więc związek Cu_3Sn krzepnie na linji liquidusu i podlega następnie przemianie; przebieg krzepnięcia związku chemicznego Cu_4Sn wydaje się być nieustalonym; faza ϑ odpowiada związkowi chemicznemu o wzorze Cu_6Sn_5.

Matsuda [1]) badał przemiany bronzów od 8 do 22% atomowych cyny, mierząc w zależności od temperatury opór elek-



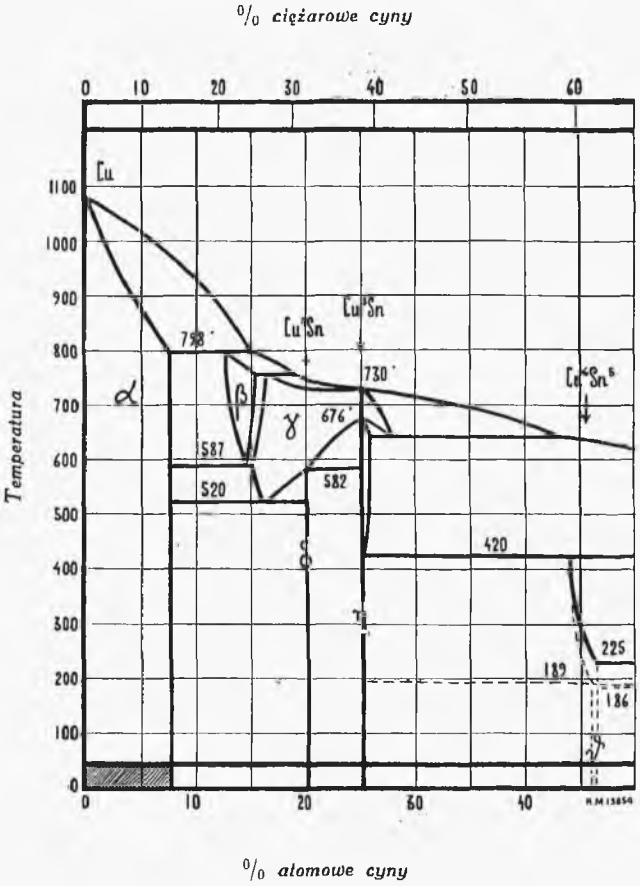
Rys. 5. Wykres krzepnięcia według Haughtona (1921)

tryczny, siłę termoelektryczną, rozszerzalność i punkty termiczne. Potwierdził on istnienie eutektoidu, który przejawia się w temperaturze około 530° przy ogrzewaniu i 505° przy oziębianiu. Powyżej tych temperatur wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie odnośnych stopów zwiększa się znacznie, natomiast twardość zmienia się nieznacznie.

Matsuda i Shiba [2]) mierzyli w zwykłej temperaturze twardość według metody Brinella, Martensa i Schor'a, jak również

[1]) Matsuda Science Raports Tôhoku Imperial University (I)-II-223-1922.
[2]) Matsuda i Shiba, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (I)-13-413-1924.

twardość dynamiczną bronzów o zawartości cyny nie przekraczającej 12% atomowych.



Rys. 6. Wykres krzepnięcia według Bauera i Vollenbrucha (1921). Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

Kent [1]) badał w zmiennej temperaturze, sięgającej 700° wytrzymałość na uderzenie bronzów, zawierających poniżej 15% atomowych cyny. Znalazł on, że przemiana $\alpha + \delta \rightleftharpoons \gamma$ w tem-

[1]) Kent, J. Inst. Met. 35-45-1926.

peraturach powyżej 500° powoduje znaczny wzrost wytrzymałości na uderzenie.

Isihara [1]) podjął badania nad topliwością na zupełnie nowej zasadzie. Nie ciepło krzepnięcia, lecz opór elektryczny służył mu do otrzymania krzywych krzepniecia. Wykreślając krzywe te w zależności od temperatury mógł on stosować powolniejsze oziębianie niż w wypadku, gdyby te krzywe wyrażał w zależności od czasu; wskutek tego podczas krzepnięcia zbliżył się więcej do stanu równowagi.

Część wykresu, odnosząca się do stopów bogatych w miedź przedstawiona jest na rysunku 7. Wyniki uzyskane różnią się od otrzymanych za pomocą analizy termicznej głównie ujawnieniem dwuch eutektoidów tworzących się przez dysocjację faz β i γ przy temperaturach 510° i 580°. Faza α podlega przemianie w granicach temperatur zawartych między 480° i 580°. Dane te były następnie uzupełniane [2]) przez badania rozszerzalności i twardości. Isihara znalazł, że przemiana $\alpha+\delta \rightarrow \beta$ przejawia się za pomocą skurczu, podczas gdy reakcji $\delta+\eta \rightarrow \gamma$ towarzyszy wzrost objętości. Przemiana fazy α, jak również reakcja zachodząca przy 180° nie były ujawnione badaniami rozszerzalności.

Stockdale [3]) badał granice roztworu stałego α w zależności od temperatury. Według tego badacza granica ta jest przy 7% atomowych cyny w temperaturze solidusu i zwiększa się do 9% przez wyżarzenie przy temperaturze 500° w ciągu 5 dni.

Całość prac nad stopami miedzi z cyną pozwala uważać za ustalone istnienie związków chemicznych Cu_4Sn i Cu_3Sn odpowiadających fazom δ i η, jednakowoż przebieg krzepnięcia tych związków nie jest ostatecznie ustalony. Istota i charakter fazy ϑ pozostają wątpliwe, zważywszy, że badania nad własnościami fizycznemi nie wyjaśniły dokładnie tej kwestji z powodu przemian tak nadzwyczaj wolno zachodzących, że nawet wyżarzenie w okolicy solidusu w ciągu kilkuset godzin nie było dostateczne.

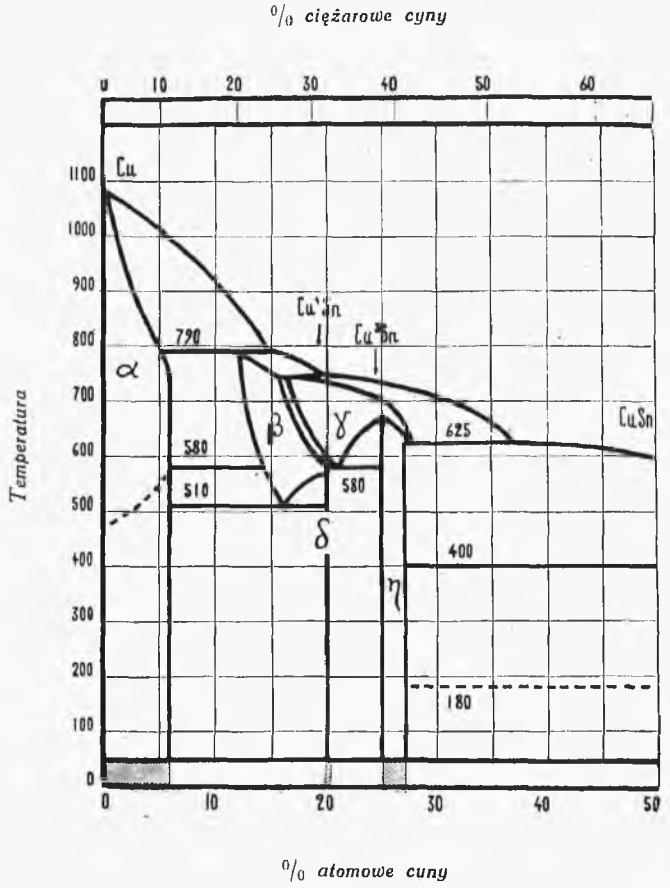
---

[1]) Isihara, J. Inst. Met. 31-315-1924.

[2]) Isihara, Sc. Rep. Tôhoku. Imp. Univ. (I)-15.225-1916.

[3]) Stockdale, J. Inst. Met. 34-111-1925.

Również istota faz β i γ nie została dostatecznie wyjaśnioną, jak też rodzaj ich dysocjacji. Niektórzy autorzy przyjmują hipotezę dysocjacji eutektoidalnej, co wymagałoby je-



Rys. 7. Wykres krzepnięcia według Isihara (1924). Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

dnakowej temperatury reakcji; inni (Heycock i Neville, Giolitti i Tavanti), wskazują, że temperatura reakcji po obu stronach przyjętego eutektoidu wydaje się różną, co czyni problematycznem istnienie tego eutektoidu.

II. Budowa stopów wyżarzonych.

Pomiary. Sądziliśmy więc, że będzie pożytecznie wznowić prace nad temi stopami badając fizyczne własności tych samych starannie wyżarzonych próbek.

Badania te były przeprowadzone w Laboratorjum Metalurgicznym Politechniki Warszawskiej. Próbki były przygotowane w piecu Mekera, przyczem jako materjału wyjściowego użyto stopu o składzie Cu_4Sn dodając doń, w miarę potrzeby cyny lub miedzi. Ażeby uniknąć utleniania się, stopy te przy ich sporządzaniu, pokrywano warstwą węgla drzewnego. Wszystkie próbki były poddane analizie chemicznej, która, jak to widać z taplicy I, wykazała, że różnice między analizą i syntezą były mimimalne i nie sięgały 0,2%. Próbki o średnicy 5 mm. i długości 15 mm. były odlane w stalowej kokilce i bezpośrednio po odlaniu poddane były serji pomiarów.

Późniejsza obróbka termiczna poszczególnych próbek zależna była od ich składu chemicznego. Próbki zawierające do 25% atomowych cyny były wyżarzone w ciągu 330 godzin w próżni przy temperaturze 620° i następnie były przy tej temperaturze hartowane w oleju. Po przeprowadzeniu badań nad temi hartowanemi próbkami, były one z kolei znów wyżarzone przy 400° w ciągu 670 godzin. Próbki, zawierające od 25 do 40% atomowych cyny były wyżarzone kolejno 1000 godzin przy temperaturze 400° i 6000 godzin przy 200°. Wreszcie pozostałe próbki, zawierające więcej niż 40% atomowych cyny były wyżarzone 7000 godzin (42 tygodnie) bez przerwy przy temperarurze 200°. Regestrowanie fotograficzne rozszerzalności w zależności od temperatury stopów, zawierajacych od 10 do 23% atomowych cyny miało na celu zbadanie przemian faz β i γ,

Przedewszystkiem zaczniemy od podania wyników otrzymanych dla stopów w stanie odlanym i wyżarzonym następnie przejdziemy do stopów hartowanych i do punktów przełomowych rozszerzalności.

Przewodnictwo elektryczne. Opór elektryczny był zmierzony przy 0° i 100° metodą kompensacyjną [1]) z dokład-

[1]) Broniewski, „Zasady Metalografji" Warszawa—Lwów, 1922, str. 135.

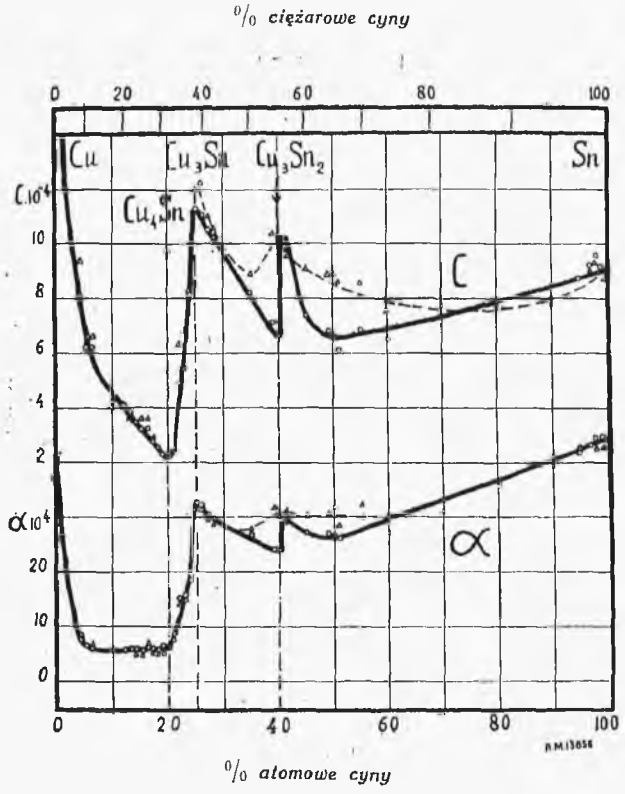
Tablica I.

Chemiszna analiza stopów.

% atom. Sn	% wagowe Cu			% atom. Sn	% wagowe Cu		
	obliczone	znalezione	różnica		obliczone	znalezione	różnica
4	92,76	92,80		27	59,09	59,10	+0,01
5	91,03	91,00	—0,03	28	57,87	57,90	+0,03
6	89,33	89,30	—0,03	35	49,80	49,80	0
10	82,78	82,80	+0,02	39	45,52	45,50	—0,02
12	79,66	79,60	—0,06	40	44,48	44,50	+0,02
13	78,14	78,10	—0,04	41	43,46	43,40	—0,06
14	76,64	76,60	—0,04	45	39,50	39,40	—0,10
15	75,17	75,20	+0,03	49	35,73	35,80	+0,07
16	73,72	73,70	—0,02	50	34,82	34,80	—0,02
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**

1	2	3	4	5	6	7	8
17	72,28	72,30	+0,02	51	33,92	33,90	—0,02
18	70,88	70,80	—0,08	55	30,41	30,40	—0,01
19	69,49	69,50	+0,01	60	26,26	26,30	+0,04
20	68,12	68,10	—0,02	70	18,63	18,50	—0,13
21	66,77	66,70	—0,07	80	11,78	11,80	+0,02
22	65,45	65,40	—0,05	90	5,61	5,60	—0,01
23	14,14	64,20	+0,06	95	2,72	2,70	—0,02
24	62,85	62,80	—0,05	97	1,62	1,60	—0,02
25	61,58	61,60	+0,02	98	1,08	1,10	+0,02
26	60,32	60,30	—0,02	99	0,54	0,50	—0,04

nością zbliżoną do 0,2%. Te dwa pomiary pozwoliły obliczyć przewodnictwo właściwe stopów przy 0^0 i spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą w granicach od 0 do 100^0. Otrzymane wyniki podane są w tablicy II i na wykresach rys. 8.



Rys. 8. C — przewodnictwo elektryczne; α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana oznacza stopy mierzone po odlaniu.

Porównując te wykresy z wykresami Ledoux [1]) widać zadawalniającą analogję w częściach odnoszących się do sto-

[1]) Ledoux C. R. 155-35 i 1249-1912; R. de Metall. 12-975-1915.

Tablica II.

C — przewodnictwo elektryczne przy 0^0 jako odwrotność oporu właściwego w ohmach; α — współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy o i 100^0.

% atom. Sn	C. 10^{-4}		α. 10^4		% atom. Sn	C. 10^{-4}		α. 10^4	
	po odlaniu	po wyżarzeniu	po odlaniu	po wyżarzeniu		po odlaniu	po wyżarzeniu	po odlaniu	po wyżarzeniu
0 (Cu)	62,10	60,58	40,60	41,55	27	11,05	10,47	29,8	30,50
4	9,43	8,09	8,24	7,50	28	10,60	10,20	28,9	29,40
5	6,58	6,21	6,60	6,46	35	8,90	8,21	27,9	26,40
6	6,63	6,24	6,45	6,04	39	10,41	7,08	31,9	24,06
10	4,10	4,19	5,55	5,88	40	10,18	6,62	30,0	23,88
12	4,07	4,07	5,43	5,78	41	9,47	10,21	31,2	28,86
13	3,76	3,74	5,69	5,73	45	9,12	7,26	30,0	27,08
14	3,45	3,45	4,82	5,71	49	8,88	6,78	30,5	26,85
15	3,58	3,14	4,78	5,62	50	8,90	6,60	31,8	26,67
16	3,65	3,16	6,76	6,08	51	8,60	6,06	28,5	26,03
17	2,80	2,74	5,26	5,94	55	8,55	6,87	32,3	30,13
18	2,54	2,55	5,10	5,72	60	7,48	6,52	27,0	29,93
19	2,26	2,28	5,30	6,53	70	7,69	7,26	31,2	32,98
20	2,14	2,15	5,90	6,13	80	7,92	7,86	36,0	35,43
21	2,48	2,41	8,10	8,59	90	7,81	8,00	39,4	40,85
22	6,35	4,86	13,70	15,15	95	8,77	8,74	42,0	41,73
23	6,85	5,43	15,10	15,80	97	9,01	9,23	43,1	42,93
24	8,22	8,01	19,40	18,60	98	9,46	9,54	42,3	44,65
25	12,03	11,29	31,40	32,50	99	9,00	9,04	42,5	44,40
26	12,27	11,04	31,90	32,35	100 (Sn)	8,74	8,86	41,8	44,00

pów bogatych w miedź, natomiast zaś widać znaczną różnicę dla stopów bogatszych w cynę, niż związek Cu_3Sn. Rozbieżności zaznaczają się szczególnie dla stopów wyżarzonych, co jest zjawiskiem zupełnie naturalnem, biorąc pod uwagę, że wyżarzenia próbek w naszych badaniach trwało dłużej i było dokładniejsze.

Krzywe przewodnictwa elektrycznego (C, rys. 8) i spółczynnika zmiany oporu z temperaturą (α) posiadają ten sam charakter i wskazują na obecność trzech związków chemicznych Cu_4Sn, Cu_3Sn i Cu_3Sn_2.

Pomiędzy czystą miedzią i związkiem Cu_4Sn widać roztwór stały i mieszaninę, również mieszaniny występują pomiędzy związkami chemicznymi Cu_4Sn i Cu_3Sn. Pomiędzy związkami chemicznymi Cu_3Sn i Cu_3Sn_2 widać niewielki roztwór stały w bliskości Cu_3Sn_2, który tworzy mieszaniny ze związkiem Cu_3Sn.

Nareszcie pomiędzy związkiem Cu_3Sn_2 i cyną występuje roztwór stały po stronie związku chemicznego i tworzy mieszaniny z cyną. Porównując między soba wyniki otrzymane dla stopów wyżarzonych i odlanych, można zauważyć tworzenie się przez wyżarzenie roztworów stałych, otaczających związek chemiczny Cu_3Sn_2. Należy zauważyć, że spółczynnik zmiany oporu dla związków chemicznych Cu_3Sn i Cu_3Sn_2 zbliża się do wartości odpowiadającej czystym metalom; rzecz się ma odwrotnie dla związku Cu_4Sn, który posiada niską wartość tego spółczynnika.

Maximum, które winno było odpowiadać związkowi chemicznemu Cu_3Sn_2 występuje nie przy 40%, lecz przy 41%, atomowych cyny. Zjawisko te spowodowane zostało zapewne tem, że ciepło reakcji tworzenie się tlenków jest większe dla cyny, niż dla miedzi. [1]).

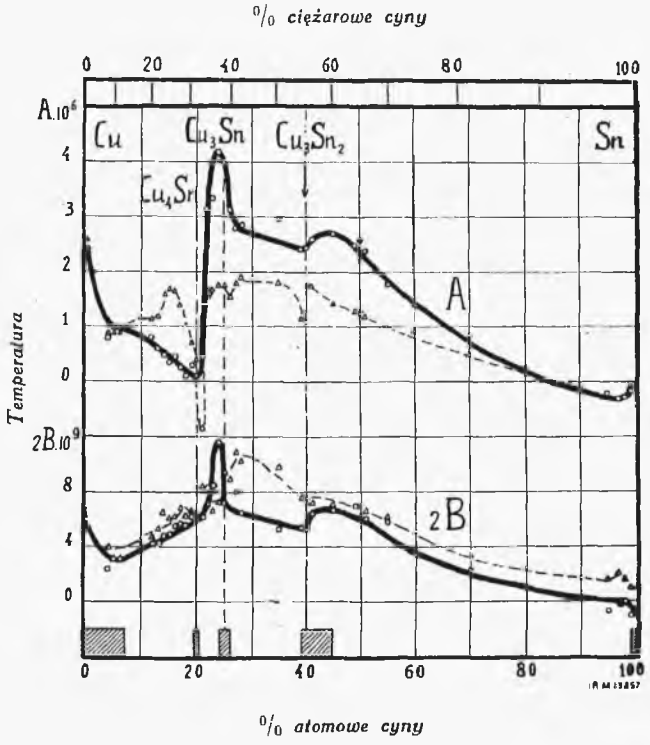
Tlenki utworzone w płynnym stopie, pomimo przedsięwziętych środków, zapewne powstały na rachunek cyny, której pewna część, wskazana przez analizę chemiczną, pozo-

---

[1]) Według Richards'a (Calculs métallurgiques) reakcja $Cu_2O + Sn \rightarrow SnO + 2Cu$ wydziela 26900 kalorji.

stała w formie nieczynnych zanieczyszczeń i nie weszła w skład stopu.

Rozpatrzone krzywe nie ujawniają związku chemicznego *CuSn*, na którego istnienie ewentualnie wskazywały badania stopów niedostatecznie wyżarzonych, również na krzywych tych nie ujawnia się związek chemiczny Cu_6Sn_5.



Ryi. 9. Zdolność termoelektryczna (A) i zmiana jej z temperaturą (2B). Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana oznacza stopy mierzone po odlaniu. Pola kreskowane wskazują roztwory stałe.

Termolektryczność. Siła termoelektryczna stopów została zmierzona w stosunku do miedzi w zakresie temperatur od 0^0 do 100^0 i od 0^0 do -78^0 (mieszanina CO_2 i acetonu), następnie zaś została rachunkowo odniesiona do ołowiu.

Tablica III.

A — Zdolność termoelektryczna przy 0^0 w voltach odniesiona do ołowiu, 2B—zmiana zdolności termoelektrycznej pomiędzy—79^0 i+100^0.

% atom. Sn	A. 10^6		2 B. 10^9		% atom. Sn	A. 10^6		2B. 10^9	
	po odlaniu	po wyżarzeniu	po odaleniu	po wyżarzeniu		po odlaniu	po wyżarzeniu	po odaleniu	po wyżarzeniu
0 (Cu)	+ 2,600	+ 2,436	+ 6,93	+ 6,02	27	+ 1,821	+ 2,827	+ 10,92	+ 7,94
4	+ 0,861	+ 0,817	+ 3,99	+ 2,44	28	+ 1,930	+ 2,903	+ 10,12	+ 6,42
5	+ 0,914	+ 1,004	+ 3,09	+ 3,11	35	+ 1,804	+ 2,982	+ 9,84	+ 5,15
6	+ 0,903	+ 1,004	+ 3,12	+ 3,11	39	+ 1,143	+ 2,435	+ 7,67	+ 5,28
10	+ 1,146	+ 0,832	+ 4,44	+ 3,96	40	+ 1,098	+ 2,460	+ 7,70	+ 5,22
12	+ 1,143	+ 0,790	+ 4,69	+ 4,19	41	+ 1,777	+ 2,623	+ 7,19	+ 6,43
13	+ 1,182	+ 0,627	+ 5,34	+ 4,25	45	+ 1,399	+ 2,700	+ 6,98	+ 6,70
14	+ 1,635	+ 0,493	+ 6,46	+ 4,76	49	+ 1,290	+ 2,479	+ 7,15	+ 7,03
15	+ 1,722	+ 0,356	+ 6,09	+ 4,87	50	+ 1,317	+ 2,599	+ 6,20	+ 6,02
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	+ 1,699	+ 0,433	+ 6,16	+ 5,54	51	+ 1,206	+ 2,412	+ 6,63	+ 5,96
17	+ 1,422	+ 0,247	+ 6,81	+ 5,69	55	+ 1,020	+ 1,787	+ 6,14	+ 5,87
18	+ 1,021	+ 0,098	+ 6,14	+ 5,46	60	+ 0,942	+ 1,371	+ 5,10	+ 3,42
19	+ 0,703	+ 0,301	+ 6,52	+ 6,14	70	+ 0,502	+ 0,841	+ 3,33	+ 2,25
20	+ 0,418	— 0,091	+ 5,86	+ 5,85	80	+ 0,249	+ 0,156	+ 2,39	+ 0,97
21	— 0,849	+ 0,483	+ 8,40	+ 6,16	90	— 0,086	— 0,165	+ 1,74	+ 0,26
22	+ 1,415	+ 3,168	+ 7,06	+ 8,35	95	— 0,208	— 0,199	+ 1,53	— 0,74
23	+ 1,655	+ 3,362	+ 6,65	+ 8,44	97	— 0,287	— 0,294	+ 2,12	— 0,24
24	+ 1,720	+ 4,191	+ 7,34	+ 11,64	98	— 0,292	— 0,273	+ 1,64	— 0,04
25	+ 1,764	+ 4,047	+ 9,46	+ 7,22	99	— 0,100	— 0,149	+ 0,97	— 1,14
26	+ 1,551	+ 3,168	+ 8,93	+ 7,92	100 (Sn)	— 0,069	— 0,067	+ 1,14	— 1,14

Pomiary wykonano metodą kompensacyjną [1]), utrzymując końce próbek w stałych temperaturach. Dwa te pomiary pozwoliły obliczyć zdolność termoelektryczną przy 0^0 i zmianę jej z temperaturą=A+2Bt. Dane liczbowe tych dwóch spółczynników zestawione są w tablicy III i na krzywych rys 9.

Porównując nasze krzywe z wartościami ustalonemi uprzednio dla zdolności termoelektrycznej można zauważyć, że te ostatnie zbliżają się do cyfr znalezionych przez nas dla próbek mierzonych bezpośrednio po odlaniu.

Nasze krzywe dla stopów wyżarzonych wskazują na związki chemiczne, ujawnione przez uprzednie badania, a mianowicie na związki Cu_4Sn, Cu_3Sn i Cu_3Sn_2.

Jednakowoż charakter krzywych otrzymanych temi dwoma metodami różni się między sobą.

Tak więc nieznaczny roztwór stały, otaczający związek Cu_3Sn, nie wskazany na krzywych rys. 8 jest uwidoczniony na wykresach rys. 9, podobnie występuje dość jasno roztwór stały w pobliżu cyny, który nie został wykryty uprzednią metodą.

Napięcie elektrolityczne. Ogniwo, stosowane do pomiarów elektrolitycznego napięcia składało się z anody grafitowej zdepolaryzowanej dwutlenkiem manganu, zaś miejsce katody zajmowała próbka. Użyty elektrolit utworzony był z normalnego roztworu azotanu amonu (NH_4NO_3) zawierającego 1% azotanu miedzi i 1% azotanu cyny. Do pomiarów służył elektrometr kwadrantowy, który posiada tę wyższość nad galwanometrem, że nie zamyka obwodu ogniwa, w którym dana próbka odgrywa rolę katody i tym sposobem nie wyczerpuje tego ogniwa przez pracę zewnętrzną. Normalne ogniwo Westona służyło nam za jednostkę porównawczą. Otrzymane wyniki pomiarów zestawione są w tabelicy IV i na wykresach rys. 10.

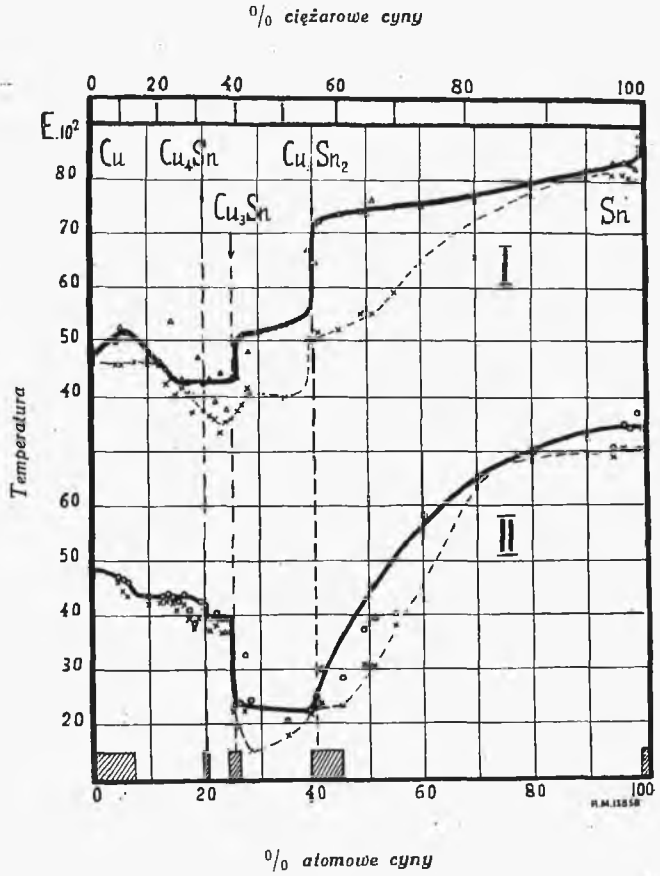
Porównując te dane z wynikami, otrzymanemi przez Puszina [2]) należy stwierdzić duże różnice między nimi;

---

[1]) Broniewski, praca wyżej wymieniona str. 140.

[2]) Puszin, Zs. anorg. chem. 55—1—1908; Rev. de Metall. 12—978—1915.

różnice te zachodzą w daleko większym stopniu dla stopów wyżarzanych, niż dla odlanych.



Ryś. 10. Napięcie elektrolityczne. Krzywa I odpowiada stopom mierzonym po odlaniu, krzywa II — stopom wyżarzonym. Linja ciągła oznacza maxima, linja przerywana — minima. Pola kreskowane wskazują roztwory stałe.

Rozbieżności te w pewnym stopniu mogą być objaśnione odmiennym sposobem wykonania pomiarów, jednak głównym ich źródłem wydaje się niedostateczne wyżarzenie

T a b l i

Napięcie elektroli

Stopy po odlaniu.								
% atom. Sn.	Napięcie elektrolityczne po						N. e.	
	zanurzeniu.	1/2 g.	1 g.	3 g.	6 g.	24 g.	max.	min.
0 *(Cu.)*	0,467	0,463	0,462	0,459	0,462	0,470	0,470	0,459
4	0,502	0,489	0,474	0,462	0,463	0,470	0,502	0,462
5	0,532	0,519	0,510	0,478	0,461	0,470	0,532	0,461
6	0,521	0,504	0,494	0,473	0,466	0,471	0,521	0,466
10	0,467	0,469	0,469	0,469	0,468	0,471	0,471	0,467
12	0,462	0,462	0,464	0,462	0,462	0,463	0,464	0,462
13	0,453	0,456	0,455	0,440	0,431	0,426	0,456	0,426
14	0,542	0,510	0,504	0,472	0,461	0,434	0,542	0,434
15	0,432	0,415	0,406	0,404	0,406	0,416	0,432	0,404
16	0,434	0,418	0,424	0,424	0,423	0,434	0,434	0,418
17	0,409	0,404	0,407	0,410	0,409	0,427	0,427	0,404
18	0,403	0,395	0,384	0,378	0,371	0,372	0,403	0,371
19	0,476	0,467	0,469	0,453	0,439	0,431	0,476	0,431
20	0,423	0,419	0,410	0,380	0,375	0,375	0,423	0,375
21	0,435	0,428	0,413	0,409	0,376	0,368	0,435	0,368
22	0,389	0,371	0,364	0,359	0,362	0,392	0,392	0,359
23	0,435	0,440	0,444	0,439	0,367	0,336	0,444	0,336
24	0,381	0,361	0,355	0,353	0,356	0,367	0,381	0,353
25	0,441	0,437	0,385	0,370	0,371	0,362	0,441	0,362
26	0,438	0,393	0,387	0,381	0,380	0,376	0,438	0,376

c a IV.

t y c z n e w w o l t a c h.

Stopy po odlaniu.								
% atom. Sn.	Napięcie elektrolityczne po						N. e.	
	zanurzenie.	$^1/_2$ g.	1 g.	3 g.	6 g.	24 g.	max.	min.
27	0,499	0,474	0,514	0,451	0,434	0,388	0,514	0,388
28	0,485	0,476	0,471	0,474	0,475	0,417	0,485	0,417
35	0,536	0,522	0,522	0,524	0,526	0,501	0,536	0,501
39	0,672	0,606	0,526	0,514	0,512	0,508	0,672	0,508
40	0,649	0,518	0,516	0,512	0,510	0,508	0,649	0,508
41	0,728	0,541	0,521	0,522	0,524	0,532	0,728	0,521
45	0,739	0,702	0,674	0,526	0,524	0,528	0,739	0,524
49	0,744	0,718	0,697	0,613	0,557	0,554	0,744	0,554
50	0,742	0,716	0,698	0,647	0,564	0,564	0,742	0,564
51	0,768	0,692	0,646	0,554	0,561	0,579	0,768	0,554
55	0,756	0,755	0,741	0,666	0,595	0,605	0,756	0,595
60	0,756	0,753	0,737	0,684	0,687	0,653	0,756	0,653
70	0,763	0,764	0,762	0,760	0,761	0,760	0,764	0,760
80	0,784	0,784	0,781	0,781	0,787	0,795	0,795	0,781
90	0,812	0,816	0,816	0,818	0,816	0,827	0,827	0,812
95	0,840	0,818	0,820	0,825	0,818	0,817	0,840	0,817
97	0,842	0,818	0,819	0,826	0,822	0,817	0,842	0,817
98	0,811	0,816	0,815	0,825	0,830	0,835	0,835	0,811
99	0,807	0,816	0,819	0,824	0,821	0,831	0,831	0,807
100 *(Sn)*	0,892	0,888	0,886	0,876	0,871	0,872	0,892	0,871

Tabli

Napięcie elektroli

(Dokończenie)

Stopy po wyżarzeniu								
% atom. Sn.	Napięcie elektrolityczne.						N. e.	
	zanurzenie.	1/2 g.	1 g.	3 g.	6 g.	24 g.	max.	min.
0 *(Cu.)*	0,474	0,483	0,484	0,481	0,478	0,475	0,483	0,474
4	0,467	0,473	0,475	0,475	0,473	0,474	0,475	0,467
5	0,448	0,459	0,460	0,464	0,465	0,468	0,468	0,448
6	0,437	0,449	0,453	0,459	0,460	0,462	0,462	0,437
10	0,422	0,430	0,432	0,432	0,428	0,434	0,434	0,422
12	0,426	0,430	0,433	0,436	0,430	0,437	0,437	0,426
13	0,431	0,429	0,431	0,438	0,440	0,435	0,440	0,429
14	0,430	0,427	0,427	0,428	0,433	0,435	0,435	0,427
15	0,413	0,412	0,413	0,416	0,420	0,425	0,425	0,412
16	0,421	0,428	0,431	0,436	0,437	0,438	0,438	0,421
17	0,409	0,410	0,410	0,406	0,402	0,397	0,410	0,397
18	0,385	0,387	0,387	0,388	0,382	0,378	0,388	0,378
19	0,397	0,421	0,426	0,428	0,423	0,400	0,428	0,397
20	0,413	0,420	0,421	0,420	0,417	0,410	0,421	0,410
21	0,397	0,395	0,395	0,381	0,377	0,374	0,397	0,374
22	0,382	0,389	0,391	0,396	0,400	0,406	0,406	0,382
23	0,383	0,392	0,394	0,380	0,376	0,368	0,394	0,368
24	0,395	0,393	0,382	0,375	0,375	0,372	0,395	0,372
25	0,238	0,229	0,230	0,231	0,224	0,224	0,238	0,224
26	0,241	0,240	0,240	0,226	0,197	0,194	0,241	0,194

a IV.

czne w woltach.

(Dokończenie)

Stopy po wyżarzeniu.								
% atom. Sn.	Napięcie elektrolityczne po						N. e.	
	zanurzenie.	1/2 g.	1 g.	3 g.	6 g.	24 g.	max.	min.
27	0,328	0,303	0,301	0,304	0,292	0,225	0,328	0,225
28	0,235	0,244	0,242	0,234	0,210	0,152	0,244	0,152
35	0,208	0,205	0,205	0,206	0,200	0,181	0,208	0,181
39	0,223	0,225	0,225	0,226	0,222	0,221	0,226	0,221
40	0,251	0,242	0,245	0,247	0,240	0,230	0,251	0,230
41	0,299	0,301	0,299	0,298	0,286	0,238	0,301	0,238
45	0,284	0,275	0,274	0,280	0,266	0,233	0,284	0,233
49	0,376	0,354	0,348	0,344	0,323	0,311	0,376	0,311
50	0,614	0,483	0,437	0,426	0,408	0,386	0,614	0,386
51	0,396	0,399	0,377	0,360	0,342	0,308	0,396	0,308
55	0,403	0,388	0,385	0,382	0,384	0,393	0,403	0,382
60	0,585	0,546	0,524	0,430	0,478	0,452	0,585	0,430
70	0,647	0,655	0,656	0,655	0,637	0,634	0,656	0,634
80	0,686	0,696	0,693	0,691	0,690	0,701	0,701	0,686
90	0,726	0,704	0,702	0,697	0,694	0,703	0,726	0,694
95	0,692	0,702	0,703	0,704	0,707	0,709	0,709	0,692
97	0,725	0,726	0,732	0,742	0,752	0,708	0,752	0,708
98	0,747	0,708	0,704	,704	0,708	0,711	0,747	0,704
99	0,774	0,745	0,740	0,726	0,724	0,707	0,774	0,707
100 *(Sn.)*	0,745	0,712	0,714	0,713	0,716	0,708	0,745	0,708

lub brak tegoż w próbkach Puszina. Powoduje to powstanie budowy nie będącej w stanie równowagi, gdzie faza stanowiąca cynę występuje jako składnik stopów aż do związku Cu_3Sn, utworzenie się zaś tego ostatniego powoduje gwałtowny spadek krzywej.

Zjawisko to widoczne jest na wykresach naszych stopów bezpośrednio po odlaniu (I rys. 10), które wykazują znacznie wyższe wartości napięcia, niż wartości zaobserwowane dla stopów wyżarzonych.

Na krzywych, odnoszących się do stopów wyżarzonych (II rys. 10), krzywa zbudowana dla wartości maksymalnych ujawnia związek chemiczny Cu_3Sn przez swój gwałtowny spadek. Mieszaniom związków chemicznych Cu_3Sn i Cu_2Sn_3, odpowiada płaskie minimum, co wydaje się być słuszne, biorąc pod uwagę, iż oba związki chemiczne dają zbliżone do siebie wartości napięcia elektrolitycznego. Począwszy od związku chemicznego Cu_3Sn_2 krzywa idzie znacznie, lecz równomiernie w górę, nie wykazując gwałtownych spadków, co zostało zapewne spowodowane trudną polaryzacją związku przez cynę w użytym przez nas elektrolicie.

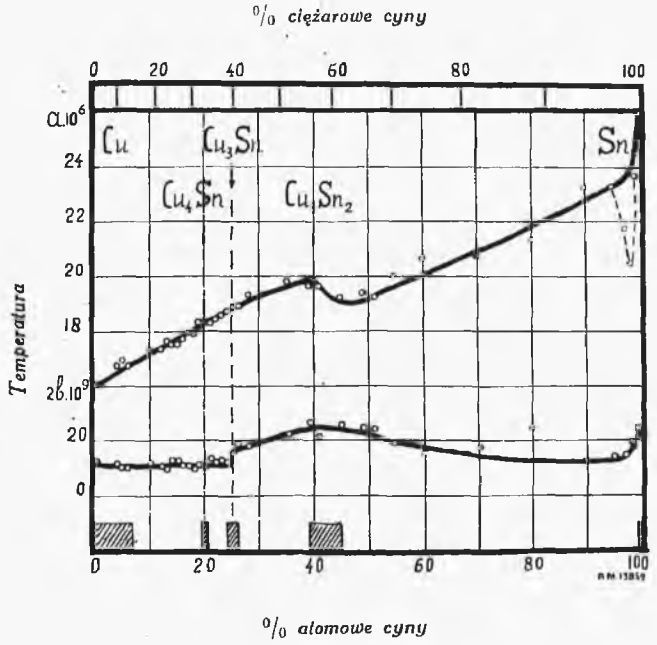
Rozszerzalność. Mierzono rozszerzalność jedynie próbek wyżarzonych. Do tego pomiaru z odlanych uprzednio stopów były odcięte próbki długości 10 cm; pozostałe od tego kawałki służyły następnie do pomiarów twardości i badań mikrograficznych.

Rozszerzanie się, względnie kurczenie się próbek umieszczonych w rurce ze stopionego kwarcu 50 cm. długości działało za pośrednictwem kwarcowego stempelka na lusterko, powodując jego obrót. Promień świetlny, odbity od lusterka padał na skalę umieszczoną w 2-metrowej odległości, tworząc tym sposobem układ dźwigni optycznej o przekładni powyżej x 600.

Wykonano dwa rodzaje pomiarów, a mianowicie: jeden w granicach pomiędzy temperaturą otoczenia i temperaturą wrzenia naftaliny=217,96°+0,058 (p-760), gdzie p jest ciśnieniem barometrycznem, drugi w granicach pomiędzy tempera-

turą otoczenia i temperaturą ciekłego powietrza, mierzoną za pomocą oporowego termometru elektrycznego. Te dwa rodzaje pomiarów, uskutecznione przy temperaturach stałych pozwoliły obliczyć spółczynnik rozszerzalności i zmianę jego z temperaturą, wyrażającą się wzorem $a+2bt$.

Wyniki w ten sposób otrzymane zebrane są w tablicy V i ułożone zostały w formie wykresów rys. 11.



Rys. 11. Spółczynnik rozszerzalności (a) i jego zmiana z temperaturą ($2b$) w odniesieniu do stopów wyżarzonych. Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

Krzywa, odpowiadając znalezionym przez nas wartościom spółczynnika rozszerzalności linjowej przy 0° C jest bardzo mało podobna do tej, jaką otrzymali Calvert i Johnson [1]), być

[1]) Calvert i Johnson Chem. News. 3-315,357 i 371-1861.

Tablica V.

a — spółczynnik rozszerzalności przy 0^0; 2b — zmiana spółczynnika rozszerzalności pomiędzy -186^0 i $+218^0$. Stopy wyżarzone.

% atom. Sn.	a. 10^6	2b. 10^9	% atom. Sn.	a. 10^6	2b. 10^9	% atom. Sn.	a. 10^6	2b. 10^9
0 (Cu)	16,03	11,8	21	18,25	13,4	50	złamana	
4	16,69	10,7	22	18,45	11,7	51	19,21	24,1
5	16,89	9,9	23	18,54	12,7	55	20,09	19,1
6	16,70	9,9	24	18,71	11,4	60	20,58	15,0
10	17,29	11,5	25	18,85	15,0	70	20,73	17,4
12	17,26	10,3	26	18,88	18,6	80	21,35	24,1
13	17,64	9,5	27	złamana		90	23,23	12,0
14	17,46	12,4	28	19,28	17,3	95	23,19	13,4
15	17,49	12,3	35	19,75	21,7	97	21,77	14,4
16	17,73	10,5	39	19,64	26,5	98	20,45	19,4
17	17,92	10,5	40	19,85	24,1	99	23,64	24,4
18	17,92	9,6	41	19,64	21,1	100 (Sn)	26,07	23,1
19	18,30	11,0	45	19,24	25,4			
20	18,32	9,8	49	19,40	24,05			

może z powodu ograniczonej ilości danych, na zasadzie których została ona wyznaczona przez tych autorów.

Krzywa spółczynnika zmiany rozszerzalności linjowej nie była dotąd ustaloną dla stopów układu miedź-cyna.

Widzimy, że na krzywej spółczynnika rozszerzalności linjowej (a, rys. 11) jest uwidoczniony jedynie związek chemiczny Cu_3Sn_2. Na krzywej zmiany spółczynnika rozszerzalności linjowej (2*b*, rys. 11) występuje jasno związek Cu_3Sn natomiast związek chemiczny Cu_3Sn_2 jest niewyraźnie wskazany przez płaskie maximum. Pomiar rozszerzalności stopów bogatszych w cynę, niż związek Cu_3Sn_2 daje mniejszą dokładność, niż dla stopów bogatszych w miedź. Jest to spowodowane tym, że temperatura wrzenia naftaliny (218°) przewyższa temperaturę przemiany cyny tetragonalnej w romboedryczną (161°), i zbliża się znacznie do temperatury solidusu (225°) co może powodować krzywienie się niektórych próbek.

Twardość. Odcinki próbek długości około 1 cm. były inkludowane po 3 w rurkach mosiężnych wypełnionych szelakiem i były, po zainkludowaniu, polerowane jak dla badań mikrograficznych. Odciski twardości były zrobione podług metody Le Grix [1]) przy użyciu ciężaru 12 kg. Dla stopów miękkich posługiwano się kulką o średnicy 3,18 mm., dla twardych zaś kulką średnicy 1,19 mm. W tych dwóch wypadkach uwzględniliśmy uprzednio znalezioną poprawkę umożliwiającą otrzymanie na twardość wartości odpowiadającej naciskowi 500 kg. i średnicy kulki 10 mm. według skali Brinella.

Odciski twardości były mierzone pod mikroskopem za pomocą okularu mikrometrycznego.

Na każdej próbce robiono po trzy odciski. Średnice wartości, otrzymane z tych trzech pomiarów dla poszczególnych próbek zestawione są w tablicy VI i na krzywej rys. 12. Twardość całości stopów miedzi z cyną była dotąd jedynie zmierzona za pomocą sklerometru [2]), który często daje inne wyniki niż metoda Brinella.

---

[1]) Broniewski l. cit. str. 181.

[2]) Hunghton J. Inst. Met. 6-192 1911. R de Met. 12-981-1915.

Jednakowoż kształt ogólny tej krzywej zbliża się znacznie do krzywej. która została przez nas otrzymana. Na naszym wykresie (rys. 12) krzywa, odpowiadająca stopom wyżarzonym wskazuje za pomocą bardzo zaakcentowanych maximum związki Cu_1Sn i Cu_3Sn_2 natomiast związkowi Cu_3Sn odpowiada minimum.

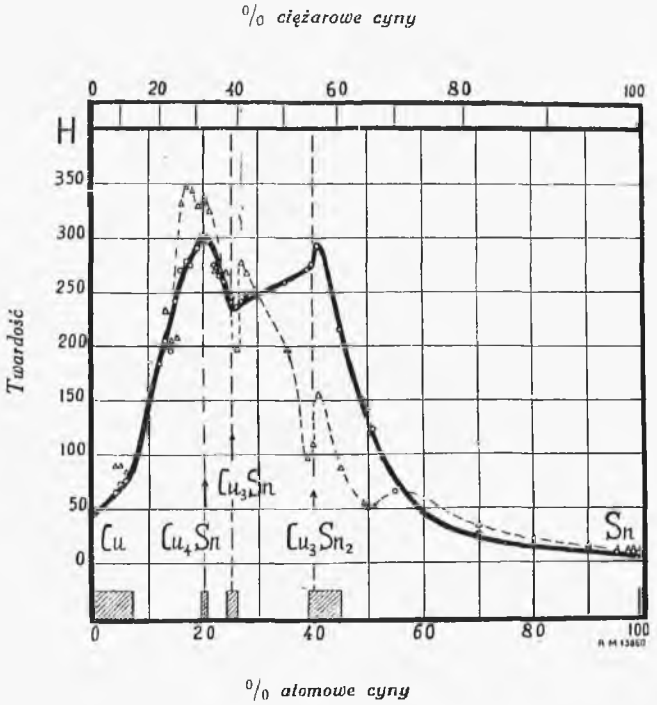
Mikrografja. Badania mikrograficzne uskuteczniono na tych samych próbkach, na których uprzednio wykonano od-

TABLICA VI.

Twardość Brinella. Pomiary oznaczone gwiazdką (*) wykonane zostały przy nacisku 12 kg. na kulkę o średnicy 3,18 mm.; inne za pomocą kulki o średnicy 1, 19 mm. pod takim samem naciskiem.

% atom. Sn.	Twardość po odlaniu	Twardość po wyżarz.	% atom. Sn.	Twardość po odlaniu	Twardość po wyżarz.	% atom. Sn.	Twardość po odlaniu	Twardość po wyżarz.
0 (Cu)	48*	44*	21	325	297	50	52	140
4	89*	64*	22	269	275	51	53*	122
5	91*	72*	23	268	265	55	66*	64
6	85*	74*	24	268	260	60	61*	45
10	188	161	25	244	239	70	35*	24*
12	186	—	26	197	235	80	22*	14*
13	229	204	27	278	240	90	16*	10*
14	205	196	28	268	246	95	11*	8*
15	208	243	35	197	257	97	10*	7*
16	332	269	39	98	270	98	13*	6,5*
17	348	277	40	110	275	99	11*	6*
18	345	275	41	155	293	100 (Sn)	6*	5*
19	329	289	45	88	215			
20	340	303	49	54	151			

ciski twardości. Próbki trawiono odczynnikiem chromowym w roztworze wodnym, zawierającym 1% kwasu chromowego i 10% kwasu solnego. W ten sposób były zbadane wszystkie próbki, jednakowoż ograniczamy się do podania tylko nielicznych mikrografji, gdyż podobna praca była w szerokim zakresie i bardzo starannie zrobiona przez Heycock'a



Rys. 12. Twardość. Linja ciągła odpowiada stopom wyżarzonym, linja przerywana — stopom mierzonym po odlaniu. Pola kreskowane oznaczają roztwory stałe.

i Neville'a [1]). Nasze obserwacje zgadzają się za wyjątkiem nielicznych wypadków z wynikami, podanymi przez tych badaczy.

[1]) Heycock i Neville, praca wyżej podana.

Ograniczamy się więc do podania jedynie tych wyjątków.

Tak więc, na zasadzie naszych obserwacji mikrograficznych można przyjąć, że dla stopów wyżarzonych granica roztworu stałego jest przy 7% atomowych cyny. Przy tej zawartości cyny pojawiają się bowiem pierwsze ślady stopu o budowie eutektoidalnej, jak to wskazuje fotografja rys. 13, która przedstawia jedną z najbardziej niejednorodnych części próbki. Podług pracy Heyckock'a i Neville'a graniczny roz-

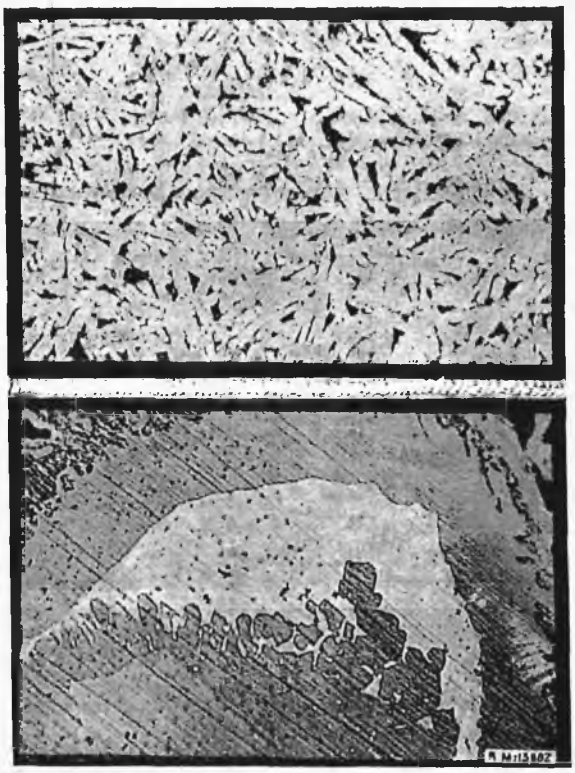
Rys. 13. Stop wyżarzony zawierający 7% atom. cyny. Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. — 150.

twór stały α zawiera 5% atomowych cyny, zaś Stockdale [1]) podaje jako granicę 7% atomowych cyny przy temperaturze solidusu i 9% przy zwykłej temperaturze otoczenia.

To zwiększanie się zawartości cyny w roztworze stałym przy obniżaniu się temperatury wydaje się mało prawdopodobnem, biorąc pod uwagę, że kryształy roztworu stałego α zawierają z reguły kryształy związku chemicznego Cu_4Sn wydzielone przy stygnięciu. Fakt ten świadczy na korzyść zmniej-

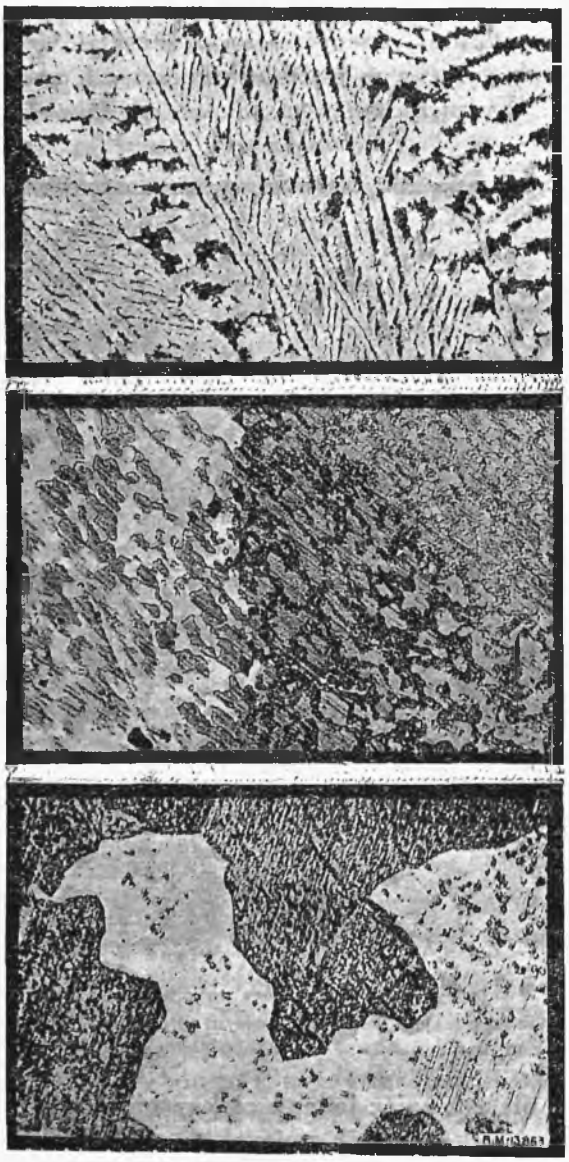
[1]) Stockdale, praca wyżej podana.

szenia się granicy roztworu stałego w miarę obniżania się temperatury. Stop o składzie związku chemicznego Cu_3Sn_2 (rys. 14) po odlaniu jest utworzony z kryształów granicznego roztworu stałego cyny w związku otoczonych stopem bogatym w cynę. Wyżarzenie 42 tygodniowe ujednorodnia budowę



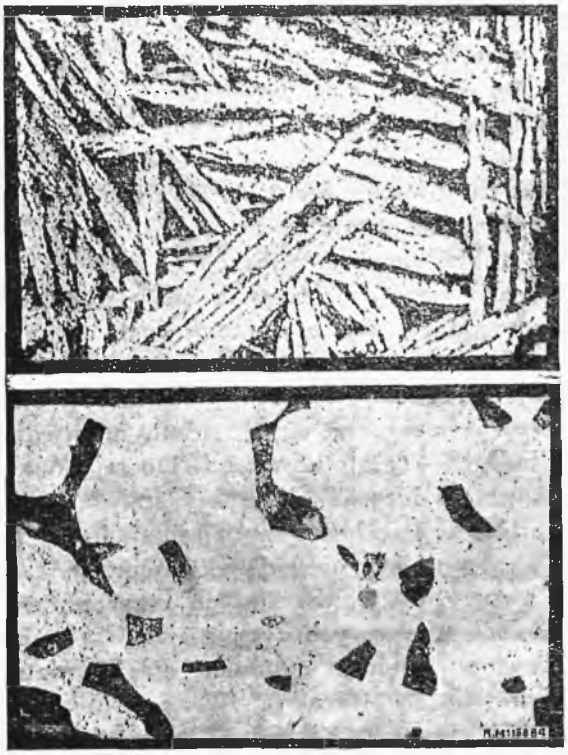
Rys. 14. Stop o składzie Cu_3Sn_2. U góry po odlaniu, u dołu — wyżarzony. Trawiony odczynnikiem chromowym Pow. — 500.

tego stopu, nie usuwając jednak całkowicie śladów obcej fazy o odmiennym składzie, niż związek Cu_3Sn_2. Próbka o zawartości 45% atomowych cyny (rys. 15) po odlaniu ma ten sam charakter budowy, co uprzednio podany stop i posiada jedy-



Rys. 15. Stop zawierający 45% atom. cyny. U góry po odlaniu, w środku — niedostatecznie wyżarzony, u dołu — wyżarzony całkowicie. Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. — 500.

nie więcej składnika bogatego w cynę. Po wyżarzeniu ten stop staje się jednorodnym przekształcając się w komórki roztworu stałego cyny w związku Cu_3Sn_2 bądź jasne, bądź ciemne w zależności od różnej orjentacji krystalicznej. W wypadku, gdy wyżarzenie jest niewystarczające, można zauwa-



Rys. 16. Stop zawierający 50% atom. cyny, U góry — po odlaniu, u dołu — wyżarzony. Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. — 500.

żyć resztki szarych kryształków związku chemicznego Cu_3Sn o zabarwieniu jasnem, o ile występują na tle ciemnych komórek roztworu, lub też o zabarwieniu ciemnym, gdy są obserwowane na tle jasnych komórek. Poszczególne kryształy związ-

zku Cu_3Sn występują często na tle dwóch komórek roztworu stałego odmiennie zabarwionych, co potwierdza identyczność ich składu. Dłuższe wyżarzenie ujawnia jedynie komórkową budowę roztworu stałego.

Budowa stopu, zawierającego 50% atomowych cyny po odlaniu wskazuje na mieszaninę związku Cu_3Sn (rys. 16) i fazy bogatej w cynę. W tym wypadku wyżarzenie powoduje jednak utworzenie się wybitnie niejednorodnej struktury, składającej się z kryształów związku chemicznego Cu_3Sn_2 i z eutektyki, zawierającej 98% atomowych cyny, co jest w zgodzie z naszemi uprzedniemi badaniami i zaprzecza istnieniu związku chemicznego $CuSn$.

Budowa. Budowa stopów układu miedź-cyna jest bardziej prostą w zwykłej temperaturze otoczenia, niż w temperaturze solidusu, a to z powodu dysocjacji faz β i γ. Do 7% atomowych cyny występuje roztwór stały cyny w miedzi— jest to faza α; od 7% do 20% atomowych-stopy są mieszaninami granicznego roztworu stałego α i związku chemicznego Cu_4Sn (faza δ). Dysocjacja fazy przy zawartości około 17% at. cyny daje stop o charakterze entektoidalnym, utworzony przez mieszaninę małych kryształków α i δ. Do tej zawartości cyny występują w polu widzenia duże kryształy α, powyżej tego składu, zawartość kryształów α zmniejsza się i przy 20% atomowych cyny występuje jedynie związek chemiczny Cu_4Sn. Związek ten nie tworzy roztworów stałych z sąsiedniemi składnikami. Przy 25% atomowych cyny zjawia się związek Cu_3Sn, który tworzy w okolicy solidusu ciągłe roztwory stałe ze związkiem Cu_4Sn (faza γ). W zwykłej temperaturze rozpuszczalność wynosi od z 24% do 25% atomowych cyny (faza η,) zaś od 20% do 24% występują jedynie mieszaniny faz $\delta+\eta$.

Wydaje się, że związek chemiczny Cu_3Sn rozpuszcza około 1% atomowego cyny i że ten graniczny roztwór stały (nazwany również fazą η) tworzy mieszaniny ze związkiem Cu_3Sn_2 w obszarze od 26% do 40% atomowych cyny.

W obszarze od 40 do 45% atomowych cyny występują jej roztwory stałe w związku Cu_3Sn_2 (faza ϑ), cyna zaś rozpu-

szcza w sobie poniżej 1% atomowego miedzi. Oba te graniczne roztwory stałe tworzą ze sobą mieszaniny dając eutektykę w okolicy 98% atomowych cyny.

III. Badania nad fazami β i γ.

Hartowane stopy. Fazy β i γ utworzone są przez roztwory stałe, nietrwałe poniżej temperatury 500°C. Najprostsze objaśnienie tej dysocjacji polega na przyjęciu istnienia eutektoidu przy zawartości około 16% atomowych cyny. Hipoteza ta była zaproponowana przez jednego z nas [1]) i była następnie przyjętą przez Bauera i Vollenbrucha (1922), Matsudę (1922) i Isiharę (1924) w pracach wyżej wspomnianych,

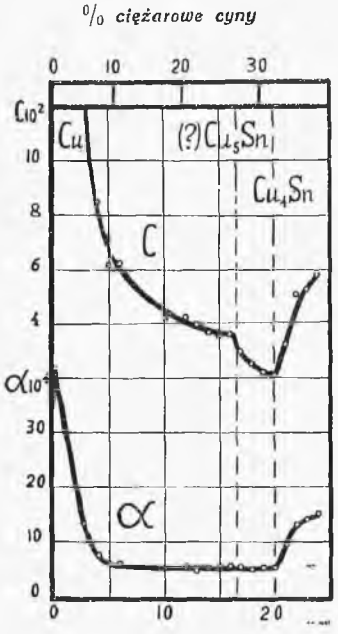
Hipoteza ta nie stoi w sprzeczności z mikrografją, która ujawnia przy zawartości około 16% atomowych cyny stop o drobnej budowie, jaką zazwyczaj występuje przy tworzeniu się eutektoidu.

Przeciw tej hipotezie świadczy jedynie jeden szczegół krzywej krzepnięcia. Mianowicie koniec przemiany eutektoidalnej winien zachodzić przy stałej temperaturze, na wykresie zaś krzepnięcia Heycock'a i Neville'a (rys. 1), jak również na wykresie podanym przez pp. Giolitti i Tavanti (rys. 2) koniec dysocjacji tych roztworów stałych występuje przy temperaturach różniących się mniej więcej o 15° po obu stronach przypuszczalnego eutektoidu. Szczegół ten nie jest potwierdzony w badaniach autorów przyjmujących istnienie eutektoidu.

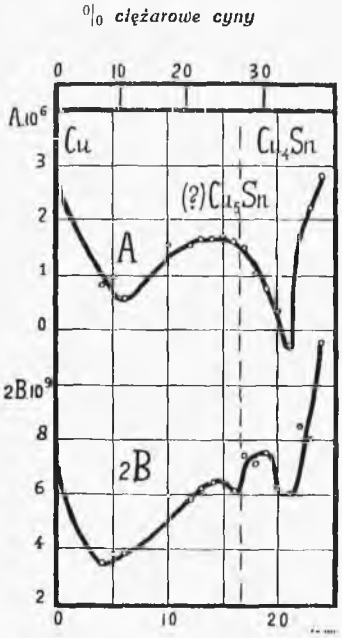
W wypadku, gdyby stałość tej temperatury nie była potwierdzoną, trzeba byłoby przyjąć hipotezę, starającą się wytłomaczyć dysocjację faz β i γ przez dopuszczenie istnienia przy wysokiej temperaturze związku chemicznego, posiadającego skład odpowiadający przypuszczalnemu eutektoidowi i następnie przez późniejszy rozpad tego związku. Tak więc istnienie i późniejszy rozpad związku Cu_5Sn zawierającego 16,7% atomowych cyny dawałoby mikrograficznie wszystkie pozory stopu eutektoidalnego, tak jak to zachodzi przy dy-

[1]) Broniewski, R. de Metall. 12-961-1915.

socjacji związków $CuZn$ i Al_2Zn_3. Wobec tego sądziliśmy, że będzie wskazanem sprawdzić, czy związek chemiczny Cu_5Sn nie został ujawniony na wykresach zahartowanych stopów. W istocie w tych warunkach związek chemiczny powinienby się inaczej zaznaczyć, niż roztwór stały.



Rys. 17. Stopy hartowane przy 620°, C—przewodnictwo elektryczne, α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą.



Rys. 18. Stopy hartowane przy 620°; A — zdolność termoelektryczna przy 0°, 2 B — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą.

Stopy bezpośrednio po odlaniu w kokilce mogą być z pewnym przybliżeniem uważane za stopy hartowane, jednakowoż stopień ich jednorodności pozostawia wiele do życzenia. Konieczne ujednostajnienie budowy stopów, osiągnięto

Tablica VII.

Stopy zahartowane przy 620° po ogrzaniu przez 270 godzin w próżni przy tej temperaturze. *C* — przewodnictwo elektryczne przy 0°; α — spółczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100°; *A* — zdolność termoelektryczna przy 0° odniesiona do ołowiu; *2B* — zmiana zdolności termoelektrycznej pomiędzy — 79° i + 218°.

% atom. Sn	C 10^{-4}	α. 10^4	A. 10^6	2B. 10^9	% atom. Sn.	C. 10^{-4}	α. 10^4	A. 10^6	2B. 10^9
0	61,00	42,20	+2,600	+6,93	16	3,65	5,72	+1,609	+6,15
4	8,52	7,39	+0,802	+3,52	17	2,99	5,50	+1,478	+7,38
5	6,20	6,03	+0,967	+3,81	18	2,56	5,12	+1,003	+7,09
6	6,26	6,11	+0,558	+3,81	19	2,25	5,43	+0,714	+7,48
10	4,27	5,25	+1,522	+5,89	20	2,16	5,52	+0,330	+6,18
12	4,28	5,50	+1,518	+5,78	21	3,31	9,69	—0,291	+6,01
13	3,97	4,83	+1,625	+6,23	22	5,10	13,29	+1,686	+8,51
14	3,72	5,43	+1,618	+6,38	23	5,28	14,30	+2,194	+8,03
15	3,64	5,81	+1,708	+6,38	24	5,85	15,38	+2,817	+11,54

Tablica VIII.

Stopy zahartowane przy 620° po uprzedniem wyżarzeniu w próżni przy tej temperaturze przez 270 godzin. Napięcie elektrolityczne.

% atom Sn	Napięcie elektrolityczne po						N. e.	
	zanurzeniu	2/3 g.	1 g.	3 g.	6 g.	24 g.	max.	min.
0	0,552	0,548	0,546	0,553	0,540	0,543	0,553	0,540
4	0,540	0,545	0,543	0,540	0,538	0,541	0,545	0,538
5	0,539	0,544	0,544	0,540	0,538	0,539	0,544	0,538
6	0,548	0,547	0,547	0,546	0,543	0,543	0,548	0,543
10	0,544	0,542	0,541	0,537	0,536	0,527	0,544	0,527
12	0,552	0,546	0,545	0,537	0,536	0,516	0,552	0,516
13	0,550	0,546	0,544	0,536	0,537	0,523	0,550	0,523
14	0,543	0,544	0,543	0,538	0,537	0,525	0,544	0,525
15	0,515	0,505	0,502	0,481	0,482	0,473	0,515	0,473
16	0,495	0,480	0,478	0,470	0,471	0,468	0,495	0,468
17	0,536	0,496	0,486	0,471	0,470	0,467	0,536	0,467
18	0,502	0,484	0,481	0,475	0,476	0,470	0,502	0,470
19	0,512	0,480	0,475	0,465	0,462	0,464	0,512	0,462
20	0,511	0,502	0,486	0,463	0,463	0,467	0,511	0,463
21	0,544	0,535	0,526	0,514	0,499	0,466	0,544	0,466
22	0,536	0,535	0,530	0,523	0,505	0,491	0,536	0,491
23	0,554	0,552	0,552	0,541	0,536	0,523	0,554	0,523
24	0,536	0,532	0,532	0,518	0,506	0,471	0,536	0,471

przez ich wyżarzenie w próżni przy 620°C w ciągu 270 godzin, poczem dopiero zostały one zahartowane przy wyżej wskazanej temperaturze.

Hartowanie musiało być uskutecznione w oliwie, gdyż ostrzejsze hartowanie w wodzie powodowało pękanie i krzywienie się próbek i czyniło je niezdatnemi do projektowanyh pomiarów.

Zastosowane przez nas hartowanie próbek w oliwie nie mogło być naturalnie uważane za całkowite i nie jest to skuteczny sposób zmierzający do zatrzymania budowy stopów właściwej wysokim temperaturom, pewna część stopu podlegała niewątpliwie przemianie, jak to zresztą wskazała mikrografja. Wyniki pomiarów mogły jednak dać niektóre ciekawe wskazówki, zwłaszcza przy porównaniu z odpowiedniemi danemi dla stopów odlanych, jednakowóż nie mogły one całkowicie rozstrzygnąć zagadnienia.

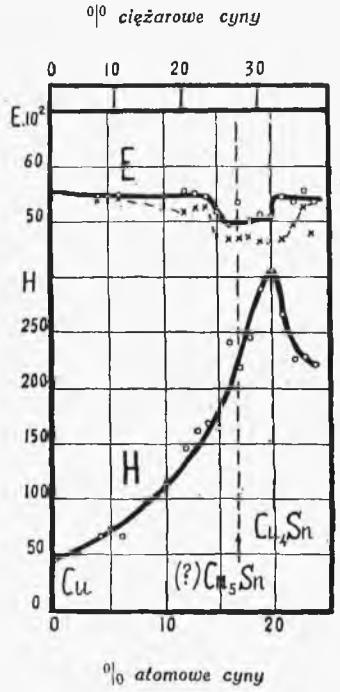
Tablica IX.

Stopy zahartowane przy 620° po uprzedniem wyżarzeniu w próżni przy tej temperaturze przez 270 godzin.
Twardość Brinella. Pomiary oznaczone gwiazdką wykonane zostały przy nacisku 12 kg. na kulkę o średniej 3,18 mm.; inne pomiary wykonano pod takim samym naciskiem za pomocą kulki o średnicy 1,19 mm.

% atom. Sn.	Twardość	% atom. Sn.	Twardość	% atom. Sn.	Twardość
0	45*	13	159	19	287
4	66*	14	167	20	305
5	72*	15	163	21	265
6	66*	16	241	22	226
10	112*	17	217	23	227
12	145	18	295	24	220

Dane otrzymane z pomiarów hartowanych stopów zestawione zostały w w tablicach VII, VIII i IX, jak również na na wykresach rys. 17, 18 i 19.

Na krzywych przewodnictwa elektrycznego (C rys. 17) hartowanie wydaje się powodować zjawienie się słabego wzniesienia w okolicy związku Cu_5Sn. Żaden szczególny punkt



Rys. 19. Stopy hartowane przy 620°. E — napięcie elektrolityczne; H — twardość w jednostkach Brinella.

nie występuje na krzywej zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (α rys. 17).

Bardziej wyraźnym jest wpływ hartowania na zdolność termoelektryczną. Wykres zdolności termoelektrycznej daje nowy odcinek krzywej, przechodzącej przez związek chemiczny Cu_4Sn i tworzący maximum w okolicy związku

Cu_5Sn (A rys. 18), jednak ta postać krzywej może równie dobrze odpowiadać roztworom stałym, otaczającym, związek Cu_4Sn, które utworzyłyby się przez hartowanie. Hartowanie mogłoby dać bardziej pewne wskazówki co do istnienia związku Cu_5Sn na krzywej zmiany zdolności termoelektrycznej z temperaturą (2B rys. 18), lecz wychylenia, tworzące punkt szczególny na krzywej są tego samego rzędu, co błędy pomiarowe. Podobne, lecz bardziej zaakcentowane punkty szczególne ujawnione są na krzywej zdolności termoelektrycznej stopów bezpośrednio po odlaniu (rys. 9).

Na krzywej napięcia elektrolitycznego (E rys. 19) hartowanie wywołuje wygięcie, której raczej prędzej należy przypisać powstaniu roztworu stałego, niż utworzeniu się związku chemicznego.

Nakoniec wykres twardości (H rys. 19) dla stopów, hartowanych nie ujawnia żadnego szczególnego punktu w okolicach, w których przypuszczamy istnienie związku chemicznego. Natomiast na krzywej, odpowiadającej stopom odlanym (rys. 12) dla składu związku Cu_5Sn widoczne jest bardzo wyraźne maximum wyższe, niż to jakie odpowiada związkowi Cu_4Sn na krzywej stopów wyżarzanych. To ostatnie maximum występuje wyraźnie jedynie na krzywej twardości stopów wyżarzonych, natomiast jest ono prawie niewidoczne na krzywej, odpowiadającej stopom odlanym.

Tak więc badania nad hartowanemi stopami w tym zakresie, w jakim mogły być przez nas przeprowadzone, nie dają kategorycznej i definitywnej odpowiedzi na kwestję istnienia związku Cu_5Sn. Nie można wprawdzie zaprzeczyć, że wszystkie wykresy w okolicy tego związku wykazują punkty szczególne, jednak na jednych krzywych punkty te zbyt słabo zaznaczają się, ażeby mogły być uważane za pewne, na innych zaś krzywych obecność ich może być wyjaśniona zjawiskiem tworzenia się oczekiwanych roztworów stałych.

Punkty przełomowe. Sposób, w jaki zachodzi dysocjacja faz β i γ może być wyświetlony nie tylko przez harto-

wanie, lecz również za pomocą badania punktów przełomowych.

Badanie termicznych punktów przełomowych, będące zazwyczaj integralną częścią analizy termicznej, daje dosyć rozbieżne wyniki, biorące pod uwagę, że badanie to wymaga stosunkowo szybkiej zmiany temperatur, co przeszkadza ustaleniu się równowagi.

Wobec tego woleliśmy użyć metody dilatometrycznej, która pozwala na bardziej powolne mierzenie punktów przełomowych. Metoda ta była uprzednio użyta przez Matsudę (1922) i przez Isiharę (1926).

W pracy Matsudy [1]) podane są 7 krzywych rozszerzalności. Do zawartości 7% atomowych cyny żaden punkt przełomowy nie występuje na nich; od 10 do 20% atomowych widać rozszerzenie się próbek, występujące w temperaturze około 530° przy ogrzewaniu i ich skurcz, zachodzący przy 505° podczas oziębiania. Wreszcie próbka posiadająca 22% atomowych cyny wykazuje gwałtowny wzrost rozszerzalności powyżej 600°C.

Isihara [2]) podaje krzywe rozszerzalności 17 próbek o zmiennym składzie, zawartym pomiędzy 3 i 45% atomowemi cyny. Dla próbek, zawierających do 20% atomowych cyny jego dane potwierdzają wyniki podane przez Matsudę. Obie próbki zawierające 20 i 22% atomowych cyny wykazują wzrost rozszerzalności przy temperaturze około 580°, dla stopu zaś o 24% atomowych cyny występuje oprócz tego analogiczne zjawisko przy 650°C. W próbce, zawierającej 25% atomowych cyny widać jedynie punkt przełomowy przy 650°C. Sądziliśmy, że będzie pożytecznie podjąć na nowo tego rodzaju badania, stosując regestrowanie fotograficzne, które daje najwięcej szczegółów.

W tym celu zastosowaliśmy dilatometr różnicowy Chevenard'a [3]) W metodzie tej promień świetlny, dający regestro-

[1]) Matsuda, praca wyżej cytowana.

[2]) Isihara, praca wyżej cytowana.

[3]) Chevenard, R. de Metall. 19—610—1917,

wanie fotograficzne jest odbity za pomocą lusterka, mogącego jednocześnie wychylać się w płaszczyźnie poziomej i pionowej. Poziome wychylenie lusterka, wskazujące temperatury, daje wzorcowa próbka pirosu. Pionowe zaś wychylenie, spowodowane jest różnicą, jaka zachodzi pomiędzy rozszerzalnością badanego stopu i próbką pirosu. Można uważać, że zdolność powiększająca tego aparatu jest dostatecznie wysoka do ujawnienia nawet nieznacznie zaakcentowanych punktów przełomowych, jeżeli wziąć pod uwagę, że aparat nie regestruje rzeczywistej rozszerzalności, a jedynie różnicę dwuch rozszerzalności, będacych wielkościami jednakowego rzędu. W ten sposób zostały zbadane stopy, zawierające od 10 do 24% atomowych cyny.

Do tych badań zostały użyte próbki 5 cm. długości; zostały one wycięte z wyżarzonych próbek, uprzednio użytych do badań cyklu wyżej podanych własności fizycznych. Stosowana przez nas szybkość ogrzewania próbek podczas pomiaru wynosiła średnio 10°C na minutę.

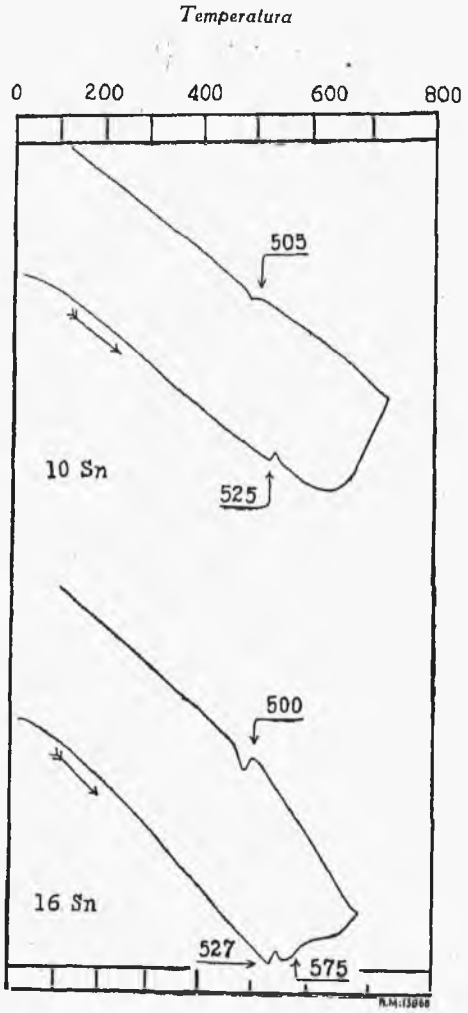
Na krzywych, otrzymanych przez nas na osi temperatur, temperatury wzrastają w kierunku na prawo, zaś rozszerzalność zaznacza się wychyleniem w dół, jakiemu podlegał promień świetlny. Wykresy zarejestrowane w ten sposób można podzielić na kilka wyraźnych kategorji.

Od 10 do 16% atomowych cyny krzywe posiadają ten sam charakter,

Początek przemiany wskazuje na nich załamanie, występujące w temperaturze około 525° przy ogrzewaniu i 505° podczas oziębiania. Skurcz towarzyszący tworzeniu się fazy β pojawia się w stopach zawierających od 10 do 12% atomowych cyny dopiero z opóźnieniem około 100 stopni (I rys. 20), dla stopów zaś zawierających od 13 do 16% atomowych cyny prawie jednocześnie, z początkiem przemiany. Przejście stopu w obszar roztworu stałego β zaznacza się na odcinku wykresu, odpowiadającego skurczowi przez mało widoczną zazwyczaj zmianę nachylenia krzywej (II rys. 20).

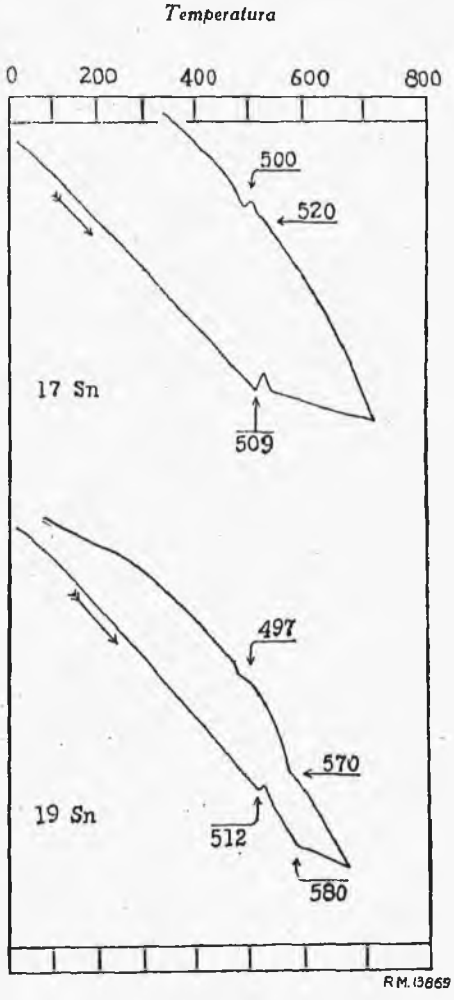
Począwszy od 17% atomowych cyny, bieg krzywej

zmienia się i zachowuje swój charakter aż do 20% atomowych cyny. Wydaje się, że temperatura przemiany spada do 510° przy ogrzewaniu i do 500°C przy oziębianiu, samej



Rys. 20. Krzywe różnicowe rozszerzalności w stosunku do pirosu. I — stop o składzie 10% atom. cyny; II — stop o składzie 16% atom. cyny.

przemianie zaś towarzyszy rozszerzenie się, które występuje zamiast kurczenia się, obserwowanego w poprzednio badanych stopach, co dowodzi, że zmienia się nawet radykalnie kierunek samego zjawiska.



Rys. 21. Krzywe różnicowe rozszerzalności w stosunku do pirosu. I — stop o składzie 17% atom. cyny; II — stop o składzie 19% atom. cyny.

Przejście w obszar roztworów stałych przejawia się przez punkt szczególny, który dla próbki o zawartości 17% at. cyny zlewa się prawie z początkiem przemiany (I rys. 21), następnie zaś, w miarę wzrostu zawartości cyny, przenosi się do wyższych temperatur tak, że dla stopu zawierającego 19% atomowych cyny ma on miejsce przy temperaturze 585° podczas ogrzewania i 573° przy oziębianiu (II rys. 21).

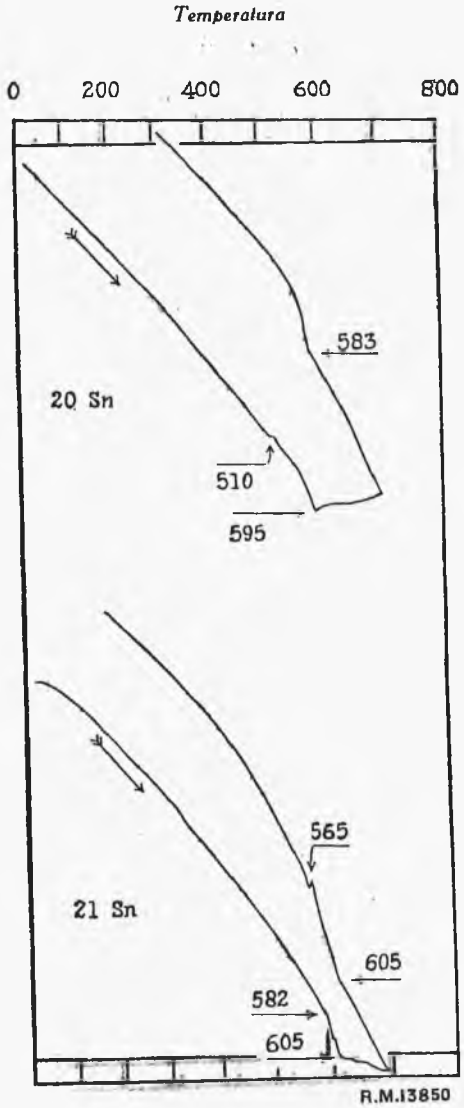
Przy zawartości 20% atomowych cyny, odpowiadającej związkowi Cu_4Sn, dominującym punktem krytycznym jest przemiana tego związku, zachodząca przy temperaturze około 591° podczas ogrzewania i 583° przy oziębieniu (I Rys. 22). Punkt przełomowy przy 510° zanika, uwidoczniając się jedynie jako pozostałość spowodowana zapewne obecnością nieznacznej ilości tlenku cyny, zmieniającą skład stopu na korzyść zawartości miedzi.

Rzeczywiście, przy 21% atomowych cyny punkt ten już nie występuje (II, Rys. 22), przemiana zachodzi przy 583° (567° przy oziębieniu) i daje punkt szczególny przy temperaturze 610° C.

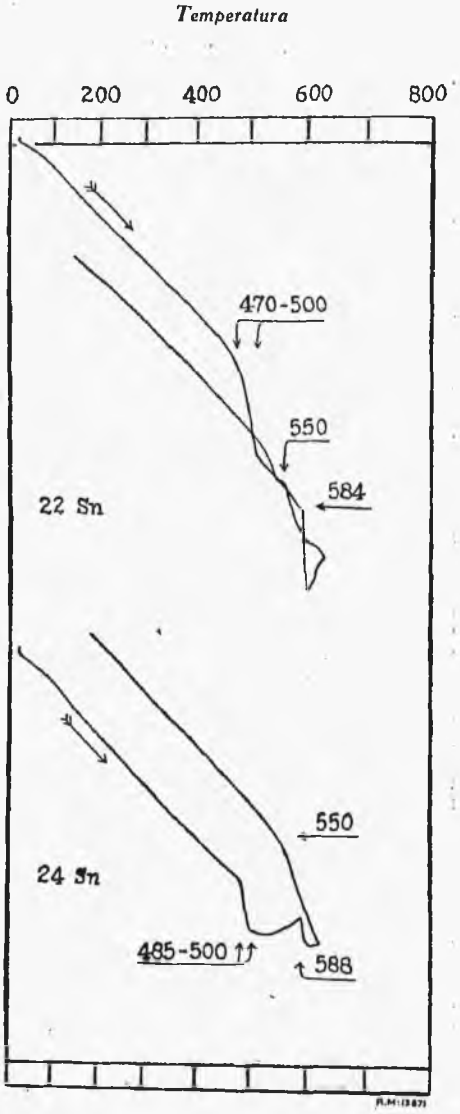
W stopach zawierających od 22 do 24% atomowych cyny można zauważyć przy ogrzewaniu poniżej 500° C zjawisko zwiększania się rozszerzalności, które nie posiada swego odpowiednika podczas oziębienia. Jest ono zapewne spowodowane zmianą rozpuszczalności składników. Efektywne punkty przełomowe przejawiają się w okolicach temperatury 585° przy ogrzewaniu i 550° przy oziębianiu (rys. 23). W tych stopach oziębianie, zachodzące podczas regestrowania wywołuje już hartowanie tych stopów, które wystarcza do znacznej zmiany charakteru krzywych podczas następnego pomiaru.

Wyniki otrzymane przy pomiarze punktów przełomowych zestawione są w tablicy X i na wykresie rys. 24.

Widzimy tam zjawisko, uprzednio obserwowane przez Heycock'a i Neville'a oraz Giolitti'ego i Tavanti, polegające na tem, że temperatura końca dysocjacji faz β i γ nie jest jednakową, a mianowicie jest ona wyższą o 15° dla stopów bogatszych w miedź. Spadek temperatury zachodzi pomiędzy



Rys. 22. Krzywe różnicowe rozszerzalności w stosunku do pyrosu. I — stop o składzie 20% cyny (Cu_4Sn); II — stop o składzie 21% atom. cyny.



Rys. 23. Krzywe różnicowe rozszerzalności w stosunku do pirosu. I — stop o składzie 22% atom. cyny; II — stop o składzie 24% atom cyny.

16 i 17% atomowymi cyny, t. j. przy składzie zbliżonym do przypuszczalnego związku chemicznego Cu_5Sn.

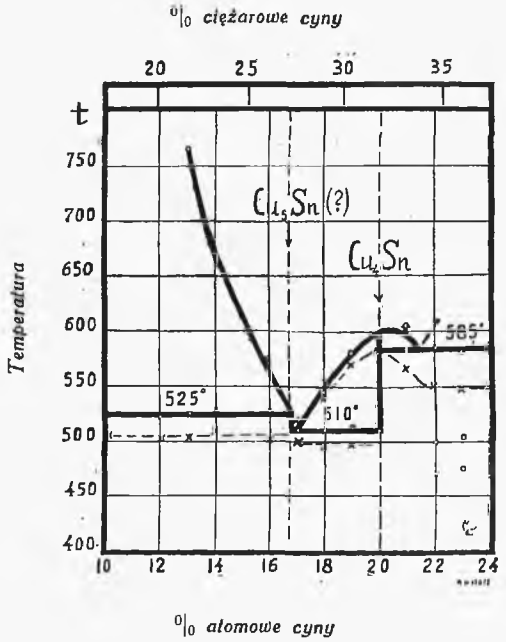
Przyjmując istnienie eutektoidu przy tym składzie, bylibyśmy zmuszeni mniemać, że mamy do czynienia z błędem pomiarowym, mało prawdopodobnym w danym wypadku, jeżeli wziąć pod uwagę, że zachodzi tu zgodność otrzymanych wyników, lub też założyć, że zachodzi tu opóźnienie przemiany

Tablica X.

Rozszerzalnościom punkty przełomowe w stopach odpuszczonych przez 330 godzin przy 620° i przez 670 godzin przy 400°.

% atom. Sn	Punkty przełomów			
	przy ogrzewaniu		przy oziębianiu	
	1—*y*	2—*i*	1—*y*	2—*i*
10	525	—	505	—
12	523	—	502	—
13	525	765	503	—
14	528	670	510	—
16	527	575	500	—
17	509	—	500	520
18	510	545	495	540
19	512	580	497	570
20	(510)	595	583	—
21	582	605	565	605
22	470—500	584	550	—
23	475—505	581	547	—
24	485—500	588	550	—

różne dla stopów po obu stronach eutektoidu. Lecz w takim razie opóźnienie to winno było zachodzić w obu kierunkach w ten sposób, że przemiana występująca przy najwyższej temperaturze podczas ogrzewania, powinna była mieć miejsce przy najniższej temperaturze podczas oziębiania, co nie zostało potwierdzone przez badania.

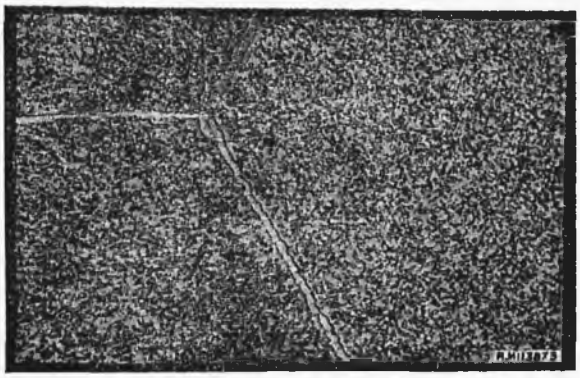


Rys. 24. Przełomowe punkty rozszerzalności stopów wyżarzonych. ooo — przy ogrzewaniu, xxx — podczas oziębiania.

Przeciwnie, przyjmując istnienie nietrwałego związku chemicznego, niejednakowy sposób jego dysocjacji byłby wyjaśniony faktem, że całkowita utrata zdolności rozpuszczania się w tym związku zachodzi przy rozmaitych temperaturach w zależności od rodzaju rozpuszczanego metalu, a mianowicie przy temperaturze 525° dla miedzi i przy 510°C dla cyny.

Mikrografja nie daje rozwiązania dla tego zagadnienia, gdyż z jednej strony nie pozwala ona odróżnić związku chemicznego od roztworu stałego, z drugiej zaś strony produkty rozpadu związku chemicznego posiadają tę samą budowę, co eutektoid. (Rys. 25).

Charakter tego wydzielania eutektoidalnego wydaje się być jednakowy, gdy jest otrzymany przy 525 lub przy 510°C. Nadmiar miedzi ujawnia ciemne kryształy fazy α na tle eutektoidalnym (Rys. 26), nadmiar zaś cyny zmniejsza jedynie ilość małych kryształów α występujących na jasnem



Rys. 25. Stop wyżarzony o składzie 16% atom. cyny. Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. 500.

tle związku Cu_4Sn i wskutek tego stop zachowuje nadal charakter eutektoidu (Rys. 27).

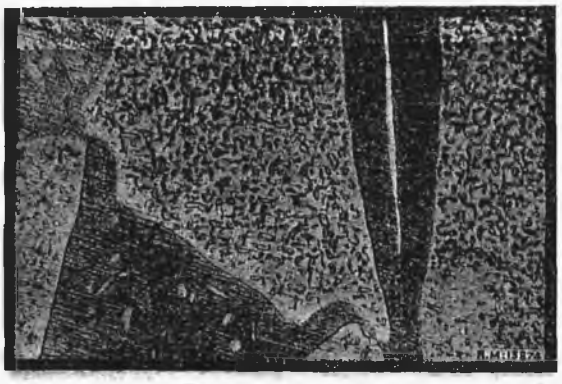
Dla stopów o składzie zawartym pomiędzy związkam Cu_4Sn i Cu_3Sn wydaje się możliwym istnienie eutektoidu przy 585° i przy 21,5% atomowych cyny, który był podany przez Isiharę (Rys. 7). Nie podaliśmy na wykresie biegu jego wznoszącej się krzywej, gdyż ogrzewanie zostało przez nas posunięte jedynie do temperatury około 600°C, a to celem uniknięcia wyginania się próbek przy wyższej temperaturze.

Mikrografja potwierdza powyższe przypuszczenie, gdyż

ujawnia w stopach wyżarzonych elementy o budowie eutektoidalnej, które zanikają po hartowaniu stopów przy temperaturze około 620°C (Rys. 28).

Zestawiając wyniki pomiarów, otrzymane dla stopów hartowanych z wnioskami, wysnutemi z badania punktów przełomowych, będziemy musieli przyjąć możliwość istnienia związku chemicznego. Cu_5Sn

Chociaż żaden element naszej pracy nie daje pewnego i ścisłego dowodu istnienia tego związku chemicznego,



Rys. 26. Stop wyżarzony o składzie 14% atom. cyny, Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. 500.

jednak całość otrzymanych faktów daje się łatwiej wytłomaczyć i powiązać, przyjmując raczej istnienie nietrwałego związku chemicznego, niż eutektoidu.

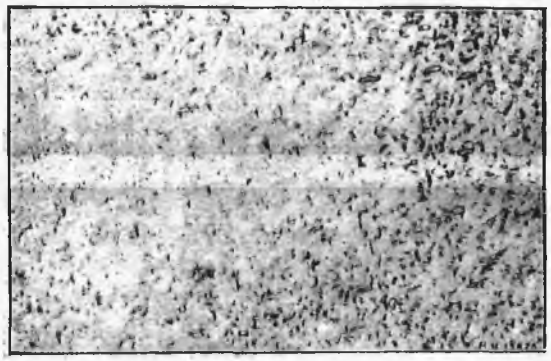
IV. Wnioski.

1. Przy badaniu stopów miedź-cyna wykonano pomiary przewodnictwa elektrycznego przy 0°C, spółczynnika zmiany oporu w zakresie temperatur od 0 do 100°C, zdolności termoelektrycznej przy 0° i zmiany jej w zakresie temperatur od — 186° do + 218°, również zmierzono twardość Brinell'a. Mikrografja służyła do sprawdzania

tych pomiarów, które zostały kolejno wykonane na próbkach bezpośrednio po ich odlaniu, jak też po ich wyżarzeniu.

Istota faz β i γ badana była na próbkach hartowanych przez zastosowanie metod elektrycznych i pomiarów twardości. Również zastosowano regestrację rozszerzalności badanych stopów.

Te same próbki służyły do wszystkich pomiarów, co dawało możność ścisłego porównywania między sobą otrzymanych wyników.



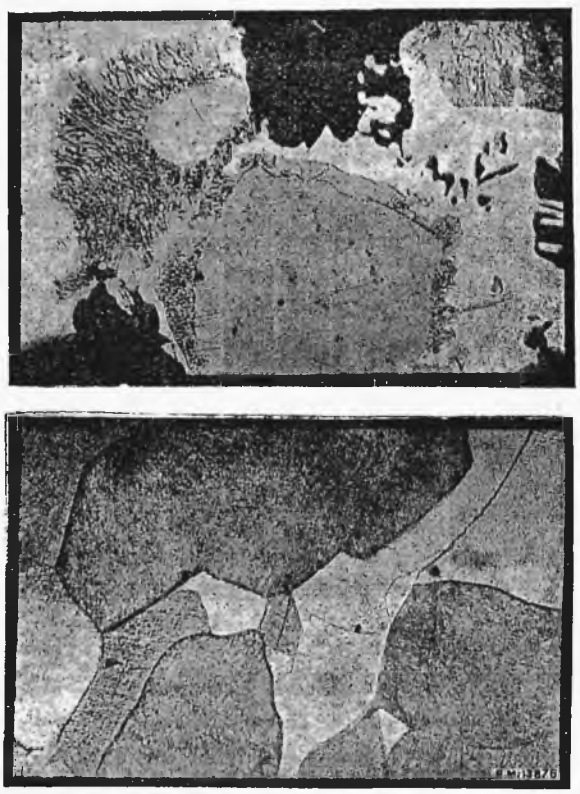
Rys. 27. Stop wyżarzony o składzie 18% atom. cyny. Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. = 500.

2. Wyżarzenie, zastosowane przez nas i mające na celu ujednorodnienie stopów było znacznie dłuższe, niż we wszystkich uprzednich badaniach. Stopy zawierające do 24% atomowych cyny były wyżarzone w próżni w ciągu 330 godzin przy 620°C. i następnie przez 670 godzin przy 400°C. Próbki zawierające od 25 do 40% atomowych cyny były kolejno wyżarzone 1000 godzin przy 400° i 6000 godzin przy temperaturze 200°C.

Nakoniec stopy zawierające więcej niż 40% atomowych

cyny były bez przerwy wyżarzone 7000 godzin (42 tygodnie) przy 200°C.

Hartowanie stopów przeznaczonych do badania faz β i γ uskutecznione zostało w oliwie przy 620°C. To zbyt łagodne



Rys. 28. Stop o składzie 23% atom. cyny. U góry wyżarzony, u dołu hartowany przy 62°, Trawiony odczynnikiem chromowym. Pow. = 150.

hartowanie musiało być przyjęte z powodu tego, że ostrzejsze hartowanie w wodzie niszczyło próbki.

3. Badania stopów wyżarzonych potwierdziły istnienie związków Cu_4Sn *i* Cu_3Sn i ujawniły istnienie związku chemicz-

nego Cu_3Sn_2, który nie został dotąd wykryty. Badania te nie potwierdziły istnienia związków $CuSn$ i Cu_6Sn_5.

Roztwór stały cyny w miedzi zawiera do 5% atomowych, zaś roztwór miedzi w cynie zawiera mniej niż 1% miedzi. Związek chemiczny Cu_3Sn_2 rozpuszcza w sobie około 1% każdego z metali, nakoniec związek chemiczny Cu_5Sn tworzy jedynie mieszaniny.

4. Badanie faz β i γ wskazuje, że istota dysocjacji fazy β może być wyjaśniona przyjmując istnienia eutektoidu, lub też związku chemicznego Cu_5Sn. Całość obserwowanych faktów wskazuje raczej na słuszność tej ostatniej hipotezy.

...RSZ. ZWIĄZEK SŁUCHACZÓW WARSZ...

BIBLJOGRAFJA.

Inż. Władysław Wrażej. Naprężenia wewnętrzne objętościowe, jako powody zmian własności fizycznych żelaza w temperaturze między 20° i 300°. Czasopismo Techniczne, t. 46, Str. 252, 266 i 282 z 1928 r. (Rozprawa doktorska).

Rozprawa p. Inż. W. Wrażeja, drukowana ostatnio w Czasopiśmie Technicznem jest pierwszą na Politechnice Lwowskiej pracą doktorską z dziedziny metalografji. Już sam fakt ukazania się takiej rozprawy należałoby więc powitać z radością.

Gdyby nawet praca wykazywała pewne usterki lub niedociągnięcia, należałoby mieć na uwadze, okoliczności łagodzące w postaci niedostatecznego być może uposażenia laboratorjum i braku tradycji naukowej.

Okoliczności łagodzące nie powinny jednak powodować przemilczenia tych usterek i tych niedociągnięć, gdyż ponosiłoby się wtedy odpowiedzialność za ustalenie u nas tradycji pewnego typu pracy naukowej tak odmiennego od wzorów zachodnio-europejskich, że mógłby tam wogóle za pracę naukową nie być uważany.

Takiemi poglądami niech mi wolno będzie kierować się w tych uwagach.

Prawie połowę pracy pana Wrażeja zajmuje wstęp motywujący jej potrzebę. Wiadomo mianowicie, iż żelazo wykazuje znaczną kruchość w okolicy 400°. Dotychczasowe sposoby wyjaśnienia tej właściwości wydają się autorowi niewystarczające, wobec czego stawia hypotezę, że kruchość ta może pochodzić od naprężeń wewnętrznych w żelazie powstających przy rozszerzaniu. Stąd tytuł rozprawy: „Naprężenia wewnętrzne objętościowe jako powody zmian własności fizycznych żelaza w temperaturach między 20° i 300°".

Mamy więc wszelkie powody oczekiwać pracy o żelazie przez tytuł i wstęp wskazanej. Materjał do takiej pracy musiałby oczywiście posiadać znaczną czystość, gdyż nawet słabe domieszki ciał obcych do żelaza mogą zasadniczo zmienić jego własności. Zresztą zaopatrzenie się w taki materjał nie jest obecnie trudnem, gdyż zarówno żelazo elektrolityczne, jak i żelazo „Armco" zawierające poniżej 0,2% zanieczyszczeń znajdują się w handlu.

Tymczasem autor dość nieoczekiwanie oświadcza, że na materjał doświadczalny wybrał stal niklowo-chromową o przeszło 5% rozmaitych domieszek. Jakiekolwiek wyniki z tym materjałem otrzymane nie mogą być oczywiście ekstrapolowane na czyste żelazo, gdyż wpływ domieszek niewątpliwie znaczny, nie jest bliżej znany.

Niemniej praca doświadczalna nie odpowiadająca ani założeniu ani tytułowi mogłaby nie być pozbawioną wartości. Dla należytej jej oceny wystarczyłoby ze strony czytelnika zapomnieć o przydługim nieco wstępie i samoczynnie nadać właściwszy tytuł.

Ta nowa praca miałaby więc na celu przeprowadzenie doświadczalnego dowodu, że przy wzroście temperatury objętościowy przyrost mniejszy jest w bloku pewnej stali niż w kryształach, z których się składa i że stąd powstają naprężenia.

Założenie takie jest sprawdzalne, gdyż pojedyńcze kryształy mogą być wydzielone i badane na rozszerzalność równolegle ze stopem. Podejmując jednak taką pracę należy być przygotowanym na słabe różnice zmian objętościowych

dające się uwydatnić jedynie wytrawnemu badaczowi przy użyciu najczulszych metod.

Aby ominąć trudność wydzielania pojedyńczych kryształów, autor niedość poprawnie upraszcza sobie zadanie. Bierze on dwie kostki stali o budowie gruboziarnistej i kraje jedną z nich na jakąś, w rozprawie nie podaną ilość słupków, zaś tak wycięte słupki uznaje za pojedyńcze kryształy. Założenie takie jest oczywiście nie tylko dowolne ale i wręcz mylne, gdyż obok grubszych ziaren ferrytu słupki stali zawierały perlit (rys. 16—18) złożony z licznych drobnych kryształów. Nie został nawet podany żaden dowód wspólnej orjentacji tych kryształów.

Na równoległem badaniu jednej kostki stali i grona słupków symbolizujących pojedyńcze kryształy miała więc polegać praca doświadczalna rozprawy doktorskiej.

Zwęża to niezmiernie jej zakres. Nawet przy doskonałem wykonaniu tematu takiego nie wydawałby się on wystarczający według pojęć zachodnio-europejskich. Wykonanie zaś tematu w danym wypadku nie może uchodzić za doskonałe.

Kostka stalowa i słupki umieszczone zostają kolejno w żelaznem naczyniu napełnionem rtęcią i zakończonem żelazną rurką i szklanną kapilarką przymocowaną zapomocą rurki gumowej. Dolna część podgrzewana jest do 300° piecykiem oporowym przyczem temperatury podaje termometr umieszczony obok naczynia.

Rozszerzalność własna naczynia skalibrowana nie została i autor nie sądzi nawet, by możliwem było to uczynić „a to ze względu, że całość urządzenia nie była z jednolitego materjału, pozatem objętość naczyńka nie mogła być ściśle oznaczona" (str. 283). Również nie została sprawdzona zależność rzeczywistej temperatury wewnątrz naczynia od temperatury wskazywanej przez termometr umieszczony obok tego naczynia; zupełnie więc dowolnie przyjmuje autor, że ta różnica temperatur „nie mogła być w tym wypadku znaczna lub może też nie istniała" (str. 271).

Taki stan przyrządów uniemożliwiał oczywiście wszelki pomiar rozszerzalności. Rezygnuje też i z tego pomiaru

autor twierdząc, że zresztą nie szło mu wcale o „wykazanie rozszerzalności danego materjału, gdyż celem pracy było jedynie wykazanie samej różnicy przyrostów objętości obu badanych prób" (str. 283).

Zakres pracy doktorskiej ograniczony zostaje w ten sposób jeszcze bardziej i sprowadza się jedynie do wykazania różnicy pomiędzy rozszerzalnością kostki i słupków przy warunku jednakowych nieścisłości, które mają się wzajemnie znosić. Nie wykonano jednak znowu żadnych pomiarów dla udowodnienia tak dowolnie przyjętego założenia.

Przed wykonaniem tego ostatniego, a właściwie jedynego pomiaru, autor zupełnie słusznie stara się o usunięcie ze swych próbek przylegającej do nich warstwy gazowej, której obecność uniemożliwiałoby nawet jako tako ścisły pomiar.

W tym celu ogrzewa on zarówno kostkę stalową jak i słupki w rtęci obniżając przytem ciśnienie w naczyniu za pomocą pompki próżniowej. Po tej operacji autor utrzymuje jeszcze przez 12 godzin próżnię w naczyniu, które poddaje wstrząsom.

Wątpić, należy czy zabieg taki istotnie pozwolił na usunięcie powierzchniowej warstwy gazowej. Każdy kto pracował przy wysokiej próżni wie dobrze jak trudne jest usunięcie tej wystwy nawet ze szkła. Przy najdoskonalszych pompach próżniowych i przy silnem podgrzewaniu, zabieg musi być powtarzany kilkakrotnie. W urządzeniu stosowanem przez autora warstwa gazowa na próbkach znajduje się nie w otoczeniu próżni ale pod ciśnieniem kilkudziesięciu milimetrów spoczywającej na niej rtęci. Dołącza się do tego ciśnienie nie usunięte przez pompkę, o której systemie autor nic nie wspomina (na rycinie 21 widzimy nie nadającą się do uzyskania zadowalającej próżni pompkę wodną). O „najdokładniejszem" jak twierdzi autor usunięciu warstwy gazowej na próbkach nie może być w tych warunkach mowy, tembardziej że przy temperaturze paruset stopni możliwa jest regeneracja tej warstwy przez wydzielenie ze stali rozpuszczonych lub uwięzionych w niej gazów.

Gdy więc autor obserwuje następnie nieco większą rozszerzalność dla słupków niż dla kostki stali, jedynem wnios-

kiem stąd wynikającym jest chyba ten, że powierzchnia słupków jest większa od powierzchni kostki i że warstwa gazowa do tej powierzchni przylegająca ma większy od stali współczynnik rozszerzalności. W sprawie tej nie mogło być żadnych wątpliwości nawet gdyby żadna praca przez autora wykonana nie była.

Natomiast wszelkie inne wnioski szeroko przez autora wysnuwane jako bezpodstawne odpaśćby musiały.

Zapytać się należy bardzo poważnie, czy praca doświadczalna o takim zakresie i o tym poziomie może być brana jako świadectwo uzdolnień autora do twórczej pracy naukowej, jak tego wymaga ustawa o doktoratach.

Na to pytanie odpowiada skromnie sam autor: „Badanie opisane jest bardzo drobną cząstką i niejako początkiem dla nowoutworzonego kierunku badania(?). Jest ono wskazówką, że do wytłomaczenia niektórych zjawisk nie można się wiązać utartemi sposobami fizycznemi". (str. 28).

Nie ulega wątpliwości, że autor istotnie nie wiązał się utartemi sposobami fizycznemi, jednakże dla dobra nauki byłoby pożądanem, by jego praca nie stała się początkiem dla nowoutworzonego kierunku.

Pomimo takiego optymistycznego przeświadczenia o wartości swej pracy, zapowiada autor, że nowa rozprawa ma być oparta„ na tej samej metodzie lecz przy użyciu innych urządzeń, które wykluczą całkowicie wszystkie możliwe nieścisłości w myśl porady referentów pracy i członków komisji egzaminu doktorskiego złożonego przez autora w dniu 13-go grudnia 1926 r. na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lwowskiej". (str. 287).

Rada komisji egzaminacyjnej dana autorowi już dwa lata temu w celu wykluczenia wszystkich możliwych nieścisłości istotnie w jego pracy zawartych, była niezaprzeczalnie dobra. Być może jednak dla nadania jej pożądanej skuteczności należałoby ją uzupełnić samorzutnie nasuwającym się wnioskiem wstrzymania promocji aż do chwili zastosowania się kandydata do tej rady.

Sądzić można, że takie postawienie sprawy mieć mogłoby jedynie skutki dodatnie dla powagi najwyższego tytułu naukowego najstarszej Polskiej Politechniki, a być może także dla samego kandydata do tego tytułu.

Powyższe uwagi o pracy doktorskiej p. Inż. W. Wrażeja przesłane zostały w końcu 1928 r. do „Czasopisma Technicznego". Umieszczenie krytyki w piśmie, gdzie się omawiana rozprawa ukazała i była czytelnikom znana dawało im możliwość stwierdzania stopnia słuszności tych uwag, dając równocześnie autorowi krytykowanej pracy sposobność do natychmiastowej odpowiedzi w swej obronie.

Przykra, ale skądinąd konieczna dyskusja o dopuszczalnym poziomie rozpraw doktorskich mogła więc być przeprowadzona w warunkach możliwie znacznej bezstronności.

Redakcja „Czasopisma Technicznego" nie uznała jednak za właściwe recenzji tej umieścić. Nie sądzę bym potrafił bardziej objektywnie wyłuszczyć, trochę dziwne warunki tej odmowy, jak przytaczając, bez komentarzy, odnośną korespodencję.

R. Czasopisma Technicznego Lwów, dn. 16 marca 1929.

Jaśnie Wielmożny Panie Profesorze. Przepraszam bardzo za zwłokę w odpowiedzi na list z recenzją pracy doktorskiej inż. Wrażeja, którą otrzymałem w połowie stycznia b. r. Recenzję J. W. Pana Profesora przedłożyłem wszystkim członkom komisji redakcyjnej, a po zasięgnięciu opinji przedkładam J. W. P. Profesorowi propozycję pewnych skreśleń.

Ustępy tyczące się pracy inż. Wrażeja pozostają niezmienione lecz tylko końcowe ustępy omawiające postępek komisji egzaminacyjnej Wydz. mech. Pol. Lw. uległyby skreśleniu. Chcąc ograniczyć ewentualną polemikę do osoby J. W. Pana profesora i inż. Wrażeja nie chciałbym dopuszczać do mieszania się osób trzecich a nawet jakichś ewent. zbiorowych wystąpień, co mogłoby zaprowadzić polemikę na tory dla redakcji nieprzyjemne i nieprzewidziane.

Zmiany polegałyby na skreśleniu końcowych ustępów, a mianowicie;

Ustęp— „Pomimo takiego optymistycznego przeświadczenia o wartości swej pracy, zapowiada autor, że nowa rozprawa ma być oparta na tej samej metodzie lecz przy użyciu innych urządzeń, które wykluczą całkowicie wszystkie możliwe nieścisłości..."—

kończyłby się w tem miejscu, a dalszy ciąg t. j.:

„w myśl porady referentów pracy i członków komisji egzaminu doktorskiego złożonego przez autora 13 grudnia 1926 r. na Wydz. Mech. Pol. Lw... (str. 287)" — skreślonoby.

Dalsze dwa ustępy. „Rada komisji egzaminacyjnej dana autorowi... etc." i „Sądzić można, że takie postawienie sprawy etc." uległyby skreśleniu.

W przekonaniu, że J.W. Pan Profesor uwzględni moje propozycje kreślę się z wysokiem poważaniem

(—) Inż. Roniewicz Wł, Red.

Odpowiedziałem listem następującej treści:

Szanowny panie Redaktorze, w odpowiedzi na list z dnia 16 b. m. komunikuję, że zgadzam się na skreślenie ostatniego alinea mojego artykułu od słów: „Sądzić można że takie"...

Natomiast ze względów zasadniczych nie uważam za możliwe zgodzić się na proponowane skreślenie innych ustępów, gdyż sądzę, że jako recenzent, mam prawo zaznaczyć swe stanowisko do jakiejkolwiek części omawianej przezemnie pracy, zaś zakwestjonowane ustępy ściśle odnoszą się do cytaty p. Inż. Wrażeja. (dopisek na str. 287 Czas. T.).

Uprzejmie proszę o powiadomienie mnie, czy Redakcja zgadza się z takiem stanowiskiem.

Pragnę przytem lojalnie zaznaczyć, że w razie nieprzyjęcia mej recenzji przez „Czasopismo Techniczne" zamierzam wydrukować ją gdzieindziej. Wobec tego, że umieszczenie recenzji w innem piśmie niż to, w którem drukowana była omawiana praca wymagałaby wyjaśnienia, zmuszony byłbym wskazać przyczyny, które to spowodowały.

Odpowiedź brzmiała w sposób następujący:

Lwów, dnia 24—III—1929. „Jaśnie Wielmożny Panie Profesorze, Propozycję skreśleń J. W. Pana Profesora przyjmuję i tego stanowiska bronić będę w razie potrzeby na komisji redakcyjnej. Manuskrypt przesyłam p. inż. Wrażejowi do przeglądnięcia. Recenzję J. W. Pana Profesora postaram się umieścić jak najrychlej. Łączę wyrazy szacunku i wysokiego poważania.

(—) Inż. Roniewicz W.

Od tego czasu nie mogłem uzyskać od Redakcji Czasopisma Technicznego żadnej wiadomości, czy i kiedy moja recenzja ma się ukazać w druku. Na listy moje (z 20. IV i 4. V b. r.) w tej sprawie odpowiedzi nie otrzymałem.

Zgodnie z zapowiedzią nie dodaję do przytoczonych faktów żadnych komentarzy.

W. B.

Warszawa, dnia 18 maja 1929 r.

SPIS RZECZY.

		Str.
1.	O stopach antymonu z cyną. — Prof. W. Broniewski i inż. L. Śliwowski.	3
2.	O stopach ołowiu z antymonem. — Prof. W. Broniewski i inż. L. Śliwowski.	27
3.	Badania nad stopami miedzi z cyną. — Prof. W. Broniewski i inż. B. Hackiewicz.	45
4.	Bibljografja.	101

POLITECHNIKA WARSZAWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA
nr 504