

WŁODZIMIERZ HUBICKI

Studia nad układem Sn - Tl - Zn.

On the system Sn - Tl - Zn.

Postęp, jaki nauka o budowie metali i stopów zrobiła w ostatnich latach, zawdzięcza się właściwie zastosowaniu dwóch metod: starszej metodzie tak zwanej mikrograficznej, która przy pomocy mikroskopu przy świetle odbitym pozwalała rozróżniać składowe części stopu, i drugiej metodzie, opartej na zjawiskach, zachodzących przy topieniu, względnie przy krystalizacji stopów. Pierwsza metoda ma już dwuwiekową tradycję, bowiem już René Antoine Ferchault Réaumur¹⁾ w roku 1722, badając ziarnka stali pod mikroskopem o nie większym prawdopodobnie powiększeniu, niż 150, robił rysunki które pokrywają się zupełnie z naszymi pojęciami o budowie krystalicznej stali. Oddawna też znano metody wytrawiania stali w celu odróżnienia cennych stali damasceńskich, od innych mniej cennych. Różnica ta polegała na tym, że stale damasceńskie po wytrawieniu wykazywały charakterystyczne prążki. Mikrografię jednak w obecnym tego słowa znaczeniu wprowadził do metalografii Henry Clifton Sorby²⁾ w roku 1864, oraz Adolf Martens³⁾, zaś samą mikrofotografię wprowadził do metalografii Osmond i Werth⁴⁾ w r. 1885.

Drugą metodą jest metoda polegająca na badaniu topliwości metalu i stopów, pionierami głównymi w tej obszernej dziedzinie metalografii byli Rudberg, Guthrie, Le Chatelier, Heycock i Neville, Backhuis Roozeboom, Tammann. Guthrie⁵⁾ pierwszy zdefiniował pojęcie eutektikum jako też utworzył i wprowadził ten termin do nauki, zaznaczając przy tym analogię, jaką zachodzi między między roztworami metali i roztworami wodnymi soli. Tym samym zbił on hipotezy Rudberga⁶⁾ z roku 1830, który rozróżniał już początek i koniec krystalizacji w stopach, jednak stopy eutektyczne uważał on za związki metali między sobą typu: $Pb Sn_3$, $Bi_2 Sn_3$, $Sn_5 Zn$, $Bi_4 Pb_3$.

Opracowanie teoretyczne tych badań dał nauce Backhuis Roozeboom⁷⁾ opierając je na regule faz. Tamman zaś wykończył technikę topliwości, usystematyzował ją i nazwał analizą termiczną. Analiza termiczna przewyższa o wiele metodą mikrograficzną, nie przedstawia ona bowiem tylko stanu w zakrzepłym stopie, ale pozwala na obserwację całego procesu krzepnięcia od chwili wydzielenia się pierwszego kryształu. Pozwala uchwycić istnienie nietrwałych związków międzymetalicznych i ich dysocjacje, dzięki temu, że razem z każdorazową krystalizacją, jak i każdorazową zmianą stanu, względnie fazy, jest związany pewien efekt cieplny. Analiza termiczna polega właśnie na mierzeniu tych efektów cieplnych i wyciąganiu z nich odpowiednich wniosków. Podstawy teoretyczne analizy termicznej są oparte na nauce o równowagach w układach niejednorodnych i na założeniu, że stopy metaliczne zachowują się jak roztwory wodne.

Badania moje nad układem trójskładnikowym Sn-Tl-Zn oparte zostały na opracowanych układach podwójnych Zn-Tl, Sn-Zn, Tl-Sn. I nie od rzeczy też będzie pokrótce przeglądnąć te trzy układy podwójne, z których każdy zalicza się, jak się przekonamy do innej klasy stopów podwójnych.

Układ Sn-Zn.

Układ Sn-Zn należy do klasy najprostszych typów stopów podwójnych, w stanie ciekłym jest zupełnie jednorodny; w stanie stałym w każdym składzie jest niejednorodny, to znaczy nie tworzy roztworów stałych, lecz mieszaninę kryształów cynku i cyny. Nie jest to jednak pewne, bo E. Kurzyniec⁸⁾ przypuszcza istnienie w bardzo małych granicach, gdyż do 1% cynku, kryształów mieszanych. Układ ten jest bardzo dokładnie zbadany przez kilku badaczy, jak: Rudberga⁹⁾, Mazottiego¹⁰⁾, Gautiera¹¹⁾, Heycocka¹²⁾ i Neville'a, Lorenza-Plumbridge'a¹³⁾, Arnemanna¹⁴⁾ Gureviticha-Hromatko¹⁵⁾. Badania ich zasadniczo zupełnie się pokrywają w granicach błędów doświadczalnych. Temperatura eutektyczna wynosi 199°, a skład mieszaniny eutektycznej, wyrażony w procentach cynku, wynosi 9%. W eutektikum zachodzi równowaga tylko między kryształami cynku i cyny.

Daty układu Sn-Zn według Lorenz - Plumbridge'a.

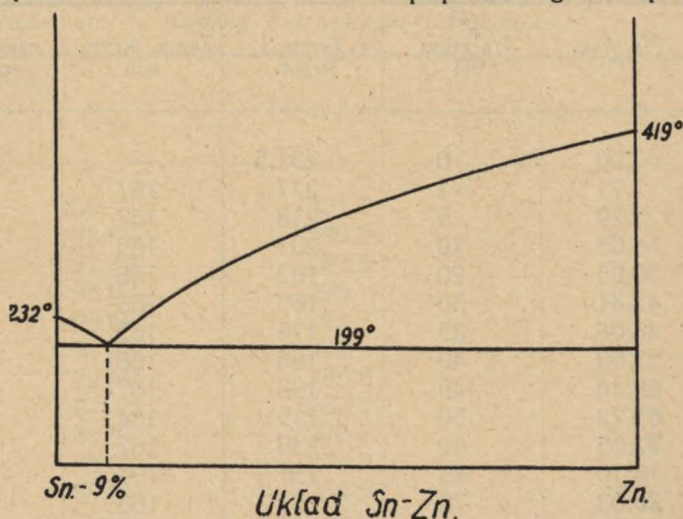
% Zn wag.	% atom Zn	temp. I kryst.	Temp. eutekt.	czas kryst. eutekt.
0.55	1.00	228	198	—
1.11	2.00	224	199	40
1.67	3.00	221	198	70
3.83	6.75	215	198	180
4.50	7.82	210	198	205
6.09	10.54	206	198	275

0/0 Zn wag.	0/0 atom. Zn	temp. I kryst.	Temp. eutekt.	czas kryst. eutekt.
11.00	18.51	221	198	33)
11.50	19.13	223	199	320
13.00	21.36	235	199	310
15.50	25.04	243	200	290
38.10	52.81	329	200	190
68.90	80.00	370	200	130
74.52	84.17	378	199	110
88.00	93.00	394	199	70
96.45	98.01	403	199	50
98.20	99.00	409	199	25
100.00	100.00	418	—	—

Układ Sn - Tl.

Układ ten jest zgoła innego typu, w stanie ciekłym jest zupełnie coprawda mieszalny i podobny pod tym względem do układu Sn - Zn, jednak tworzy on w stanie stałym kryształy mieszane na dość dużej przestrzeni, czem się zasadniczo różni od układu poprzedniego. W punkcie zatem eutektycznym są reprezentowane w stanie

równowagi kryształy cyny, talu, oraz kryształy mieszane. Układ ten został dokładnie opracowany przez Heycock - Neville'a¹⁶⁾, oraz Kurnakowa - Puschina¹⁷⁾ i Fuchsa¹⁸⁾. Dwóch pierwszych badało tylko obniżanie się



temperatury topnienia cyny przez dodawanie talu, od 0,2 do 19,5%. Jak z tego widać, nie było to dokładne opracowanie, i dopiero badania Kurnakowa - Puschina i Fuchsa są zupełne. Kurnakow i Puschin opracowali cały ten układ potwierdzając dotychczasowe wyniki swoich poprzedników, wyznaczyli punkt eutektyczny o składzie 43,5% Tl i oznaczyli temperaturę eutektyczną, która według nich wynosi 170°.

Zakres kryształów mieszanych, które znajdują się w obszarze bogatym w tal zbadał P. Fuchs. Przeprowadził on badania również zapo-

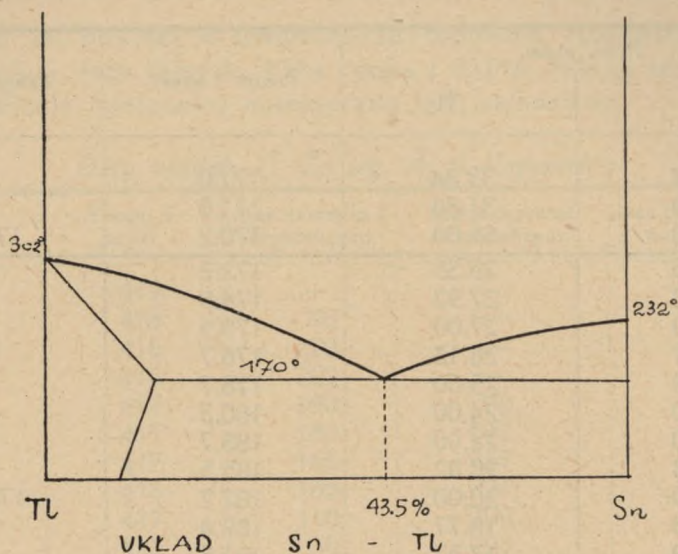
mocą analizy termicznej i na podstawie czasu zatrzymań się krystalizacji eutektycznej wyznaczył, że prosta eutektyczna w tym układzie przebiega tylko do 82,5% talu, a jeszcze przy 81% talu termoelement wykazuje zatrzymanie się temperatury w 170°, co stwierdza, że przy tym składzie wydziela się jeszcze mieszanina eutektyczna. Od 82,5% talu stop staje się w stanie stałym homogeniczny.

Kurnakow i Puschin nie przewidywali widocznie istnienia w tym układzie roztworów stałych, co można zauważyć, patrząc na tabelę podającą ich wyniki, gdzie rzuca się w oczy brak danych w 4-tej kolumnie „temperatura eutektyczna”. Fuchs w swojej pracy zauważył jeszcze szereg efektów termicznych w temperaturze 143,5° i tłumaczył ich istnienie wpływem, jaki mogłaby wyrzucić cyna na kryształy mieszanine. Hansen¹⁹⁾ stawia jednak te ostatnie wyniki pod znakiem zapytania *).

Daty układu Sn - Tl według Fuchsa.

0/0 wag. Tl	0/0 atom Tl	Temp. I kryst.	Temp. kryst. eut.	czas kryst. eutekt.	punkt przem.
0.00	0	231.5	—	—	—
1.71	1	227	167	15	—
8.29	5	218	167	40	144
16.03	10	201	165	80	144
30.05	20	182	166	150	144
42.41	30	165	166	270	144
48.06	35	176	165	210	145
53.50	40	186	166	170	145
58.44	45	198	167	130	147
63.22	50	215	164	90	144
72.05	60	235	167	40	145
76.10	65	251	167	30	144
80.03	70	261	166	10	—
87.31	80	271	—	—	155—160
90.67	85	281	—	—	166
93.93	90	286	—	—	184—187
97.02	95	295	—	—	203
100.00	100	301.7	—	—	231—233

*) Fuchs rozporządzał prawdopodobnie talem silnie zanieczyszczonym ołowiem i stąd pochodzi różnica w temperaturze eutektycznej między jego pomiarami a Kurnakowa i Puschina. W związku z tym, to co on uważa za temperaturę przemiany jest prawdopodobnie temperaturą krystalizacji eutektycznej potrójnej Sn - Tl - Pb. W stopach Sn - Tl, które badałem, temperatura eutektyczna wynosiła 170°, czyli zgodziła się z pomiarami Kurnakowa. Punktów przemiany nie znalazłem.



Daty układu Sn-Tl według Kurnakowa i Puschina.

Proc atom.		Temp. I kryst.	Temp. eutekt.
Sn	Tl		
0	100	301.7	
1.08	98.82	299.5	
2.58	97.42	297.5	
4.48	95.92	295	
6.35	93.65	291.7	
8.14	91.26	289	
10.30	89.60	285.8	
12.25	87.15	282.2	
14.43	85.57	278.7	
16.92	83.08	274.2	
20.00	80.00	269.5	
23.92	76.08	265.0	
26.10	73.90	261.7	
29.72	70.28	256.2	
33.37	66.63	250.0	
36.74	63.26	244.0	
40.00	60.00	237.7	
45.40	54.60	226.2	
50.00	50.00	216.5	
55.12	44.88	204.5	
60.00	40.00	192.5	170.2
62.31	37.69	187.0	
64.33	35.47	181.0	

Proc. atom.		Temp. I kryst.	Temp. eutekt.
Sn	Tl		
66.66	33.34	177.0	170.2
68.20	31.80	171.0	
69.00	31.00	170.2	
70.65	29.35	172.2	170.2
72.08	27.92	174.5	
73.00	27.00	175.5	
73.87	26.13	176.7	
75.00	25.00	178.7	
76.00	24.00	180.3	170.2
78.00	22.00	183.7	
79.98	20.02	185.5	
80.00	20.00	187.7	
81.23	18.77	189.4	
82.49	17.51	191.5	170.2
83.83	16.17	194.4	
84.63	15.37	196.0	170.2
85.29	14.71	197.2	
87.63	12.37	202.4	
88.10	11.90	203.4	
88.70	11.30	205.0	
89.58	10.42	206.2	
90.71	9.29	218.6	
91.85	8.15	211.2	
93.03	6.97	213.7	
94.49	5.51	217.0	
96.17	3.83	221.1	
97.96	2.04	225.7	
100.00	0.00	231.5	

Układ Tl - Zn.

Trzecim z kolei układem, zupełnie odmiennym od dwóch poprzednich jest układ Tl — Zn; występuje bowiem tutaj obok całkowitej niemieszalności w stanie stałym, w dużym zakresie koncentracji składników również niemieszalność w stanie ciekłym, która prawdopodobnie zanika dopiero w temperaturach bardzo wysokich. W stanie ciekłym i stałym stop rozdziela się na dwie warstwy widoczne nieuzbrojonym okiem: dolną, złożoną z gatunkowo cięższego talu i górną, złożoną z cynku.

Układ ten zbadał A. V e g e s a c k²⁰⁾ wykazując, że układ ten w granicach 5% — 97% Zn w stanie ciekłym jest dwufazowy. Około 2.5% talu rozpuszcza się w stopionym cynku, przez co temperatura krzepnięcia cynku obniża się z 419° na 416°, tworząc na wykresie punkt monotektyczny. Przy dalszym dodawaniu talu tworzą dwie fazy ciekłe. Dopiero przy 90% talu warstwa cynku znika, to znaczy mamy tylko jedną

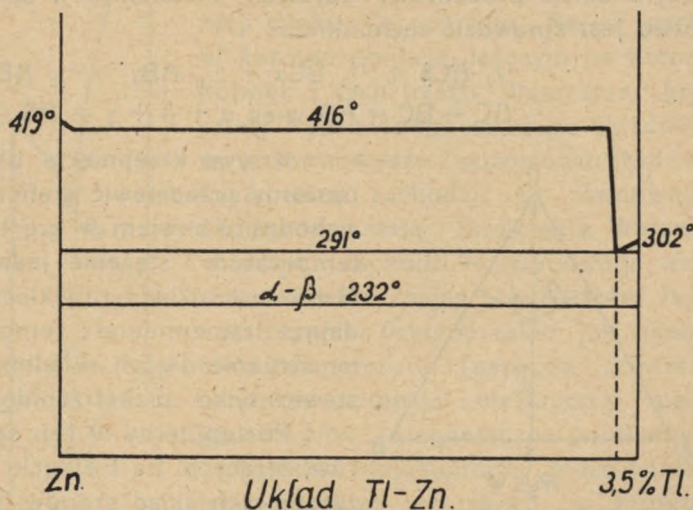
fazę ciekłą, tal bowiem w temperaturze topnienia rozpuszcza w sobie do 5% cynku. Przy składzie 4.5% cynku i 95,5% talu w temperaturze 291° krystalizuje mieszanina eutektyczna tych składników.

Daty układu Tl - Zn wg. A. v. Vegesack'a

% Tl	Temp. I. kryst.	czas trwania I krystalizacji	temp. krystal. eutektycz.	czas trwania kryst. eutektycznej.
0	419	—	—	—
1.00	418	90	—	—
2.500	416	220	—	—
9.09	416	200	—	—
20.00	417	190	292	25
30.00	417	180	292	35
40.00	417	165	287	40
50.00	416	155	291	75
70.00	417	110	290	100
90.00	413	30	290	140
95.00	—	—	291	150
96.00	—	—	291.5	160
98.00	295	—	291	50
100.00	302	—	—	—

O ile więc z tych trzech układów podwójnych zbudujemy układ potrójny, wówczas, opierając się na własnościach układów dwuskładnikowych możemy wysnuć pewne wnioski, dotyczące powstałego układu Sn-Tl-Zn.

To, że układ Tl-Zn posiada duży zakres niemieszalności w stanie ciekłym pozwala nam z góry założyć istnienie takiegoż zakresu niemieszalności w układzie potrójnym. To, że w układzie Sn - Tl występują kryształy mieszane, nasuwa możliwość istnienia takich kryształów w układzie Sn-Tl-Zn.



Zrozumiałe jest, że eutektikum potrójne będzie posiadało temperaturę niższą, niż którykolwiek z eutektyków podwójnych.

Zaistnienie związków międzymetalicznych jest mało możliwe, choć prawdopodobne. Mało możliwe o tyle, że nie spotykamy ich w wymie-

nionych układach podwójnych, a zaś prawdopodobne, bowiem cyna, tal i cynk należą do różnych grup układu periodycznego pierwiastków i jako takie mogłyby między sobą tworzyć związki intermetaliczne.

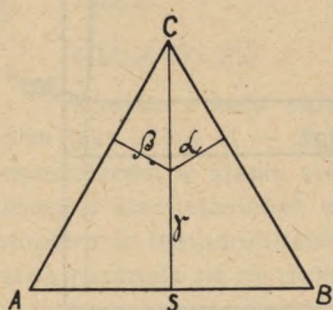
Bliższe natomiast dane dotyczące wysokości temperatury eutektycznej składu eutektycznego, wielkości zakresu niemieszalności w stanie ciekłym jak i zakresu roztworów stałych, nie dadzą się przewidzieć ani teoretycznie obliczyć, można je otrzymać tylko na drodze czysto doświadczalnej.

Dla graficznego przedstawienia składu stopu, składającego się z trzech metali używa się zazwyczaj t. zw. trójkąta Gibbsa. Jest to trójkąt równoboczny, którego wierzchołki odpowiadają czystem składnikom. Każdy punkt, leżący na boku tego trójkąta będzie odpowiadał stopowi o ściśle określonym składzie procentowym dwóch składników.

Z własności trójkąta równobocznego wynika, że o ile wykreślimy z jakiegokolwiek punktu leżącego na płaszczyźnie trójkąta proste prostopadłe do jego boków, to suma ich będzie równa wysokości trójkąta. Gdy oznaczymy tę wysokość jako równą 100, to każda z tych prostopadłych będzie reprezentować odległość między punktem środkowym, a jednym z boków trójkąta w ułamku setnym wysokości. Wierzchołki trójkąta przedstawiają nam czyste składniki, a każdy punkt, leżący na powierzchni trójkąta agregat tych trzech składników, zatem długości tych odcinków prostopadłych do boków trójkąta będą równe liczbom, wyrażającym skład procentowy czystych składników w danym agregacie. Co łatwo jest sprawdzić rachunkiem:

$$\frac{1}{2} AC\beta + \frac{1}{2} BC\alpha + \frac{1}{2} AB\gamma = \frac{1}{2} AB \cdot CS$$

$$AC = BC = AB \text{ więc } \alpha + \beta + \gamma = AS = 100$$

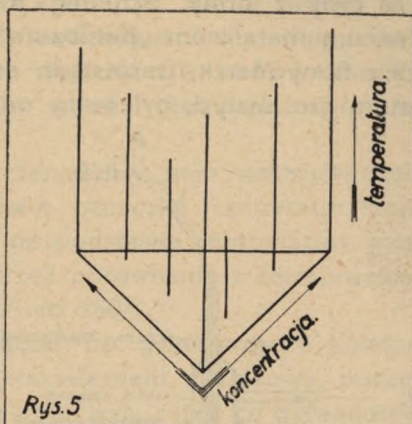


Rys 4

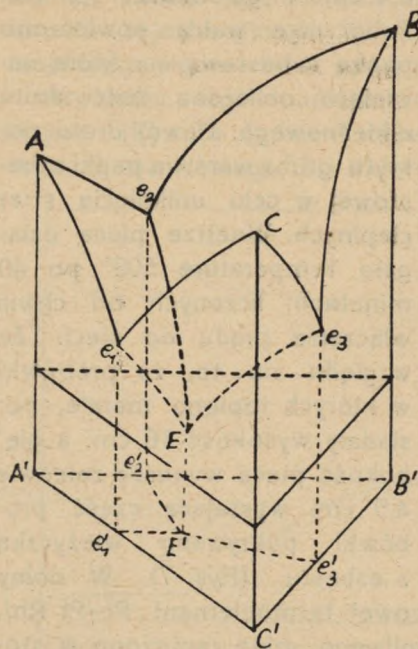
Krzywe krzepnięcia układów podwójnych możemy przedstawić graficznie na płaszczyźnie, wchodzą tu bowiem w grę tylko dwie zmienne: temperatura i stężenie jednego ze składników. Natomiast układy trójskładnikowe, jako posiadające trzy zmienne: temperaturę oraz zmienne stężenie dwóch składników, możemy przedstawić tylko przestrzennie.

Postępujemy w ten sposób, że do punktów, leżących na trójkącie Gibbsa a reprezentujących skład stopów, prowadzimy prostopadłe odcinki, których długości są proporcjonalne do temperatury i krystalizacji danych stopów (Rys. 5). Powierzchnia przeprowadzona przez końce tych odcinków będzie powierzchnią i krystalizacji. Najwyżej położony punkt tej powierzchni odpowiada albo temperaturze krzepnięcia któregoś z czystych składników, albo związku międzymetalicznego, pow-

stałego z dwóch względnie z trzech składników układu. Teoretycznie rzecz biorąc mogą istnieć dwa, lub więcej punktów maksymalnych, identycznych co do temperatury krzepnięcia. Praktycznie jednak nie trafia się, by w układzie jakimś powstałe związki o różnym składzie posiadały tę samą temperaturę krzepnięcia, względnie, by ta temperatura była równa temperaturze krzepnięcia najwyższej krzepnącego składnika. Minimum, czyli najniższym punktem płaszczyzny I krystalizacji będzie punkt odpowiadający swoim rzutem na trójkącie $Gibbsa$ składowi mieszaniny eutektycznej potrójnej. Dla układu $Sn-Tl-Zn$ powierzchnia pierwszej krystalizacji będzie podzielona przez trzy krzywe przestrzenne na trzy części, obrazujące nam zakres wydzielania się czystych składników. Te trzy krzywe przestrzenne będą wybiegać z punktu odpowiadającym temperaturom i składom eutek-



Rys. 5



RYS. 6

tycznym układów podwójnych, łącząc się w punkcie eutektikum potrójnego. Zilustruje to nam rysunek 6. Płaszczyzna $B'e_2e_3E$ jest płaszczyzną I krystalizacji cynku, Ce_1e_3E talu, Ae_1e_2E cyny. W każdym punkcie, leżącym na którejkolwiek z tych trzech płaszczyzn, kryształ wydzielonego czystego składnika są w równowadze z pozostałym stopem. Czyli musi zachodzić tu równowaga między fazą stałą i fazą ciekłą. Warunki w których zachodzi ta równowaga, możemy określić znając skład każdej fazy oraz czynniki fizyczne takie jak ciśnienie i temperatura, (napięcie powierzchniowe, potencjał elektryczny, pole grawitacyjne i magnetyczne pomijamy).

Układ niejednorodny może istnieć tylko w takich warunkach, w których zachowany jest stan równowagi termodynamicznej pomiędzy wszystkimi składnikami wszystkich faz. Wydzielanie się

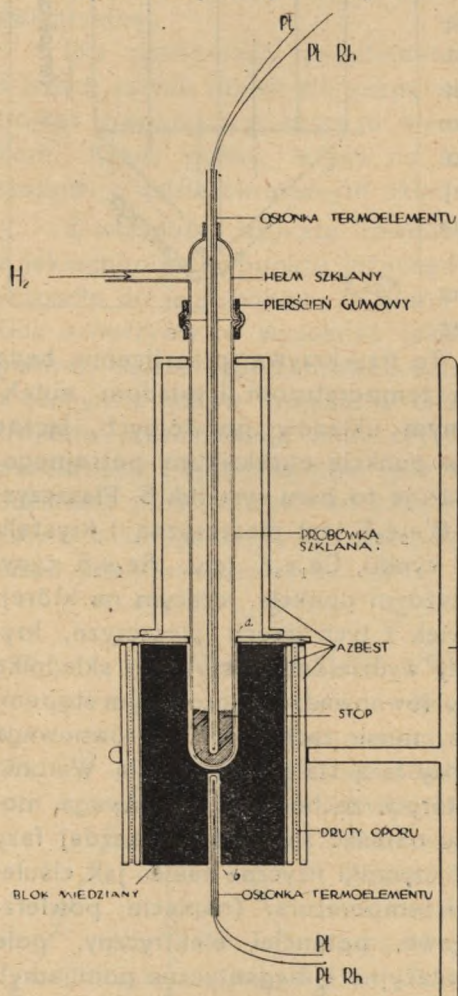
kryształów ze stopu jest procesem izotermicznym i izobarycznym, a w przemianach izotermiczno-izobarycznych równowaga termodynamiczna

na wyraża się tym, że potencjał posiada wartość stałą, czyli, że przyrost jego równa się zeru.

Materiał wyjściowy. Dla badań użyto metali możliwie czystych, a to cyny z firmy Schering-Kahlbaum A. G. Berlin, oznaczonej jako Stannum metallicum „Kahlbaum“ pro analysi Ep = 232. Cynk pochodził z firmy Merck, Darmstadt, oznaczony jako Zincum metallicum purissimum pro analysi, był wolny od As S, O, P. Tal użyty do pomiarów po-

chodził z firmy Dr. T. Schuhardt-Görlitz i był oznaczony jako Thallium metallicum fusum.

Aparatura. Piec do analizy termicznej był zbudowany w następujący sposób: w walcu miedzianym o wymiarach $r = 2,5$ cm, i wysokość 8 cm, wywiercono otwór *a* o średnicy 1,8 cm, głębokości 4,5 cm, z drugiej strony w podstawie wywiercono otwór *b* o średnicy 0,4 cm i głębokości 3,4 cm. Pobocznicę walca powleczono papką azbestową, na którą nawinięto obliczoną ilość drutu nikielinowego. Nawój drutu pokryto grubą warstwą papki azbestowej w celu uniknięcia strat cieplnych. Wnętrze pieca osiągało temperaturę 500° po 40 minutach, liczonych od chwili włączenia prądu do sieci. Ze względu na to, że próbówki w których topiono metale, posiadały wysokość 16 cm, a głębokość pieca wynosiła zaledwie 4,5 cm, wystającą część próbówki pokrywano wieżyczką z azbestu (Rys. 7). W dolny



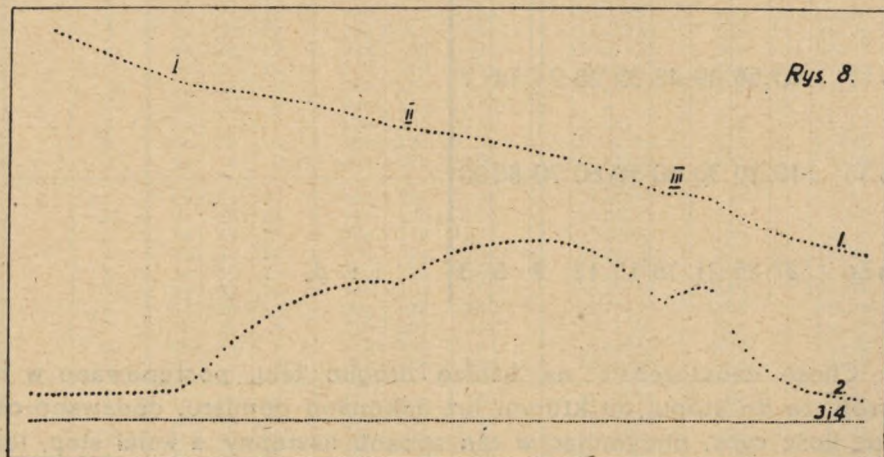
otwór *b* założono na stałe w rurce kwarcowej termoelement Pt/Pt Rh/, drugi termoelement w rurce z trudnotopliwego szkła zanurzono w stopionych metalach, znajdujących się w próbkach tkwiących w otworze *a* pieca. Chcąc uchwycić wszelkie efekty cieplne brano pod uwagę wskazania termoelementu zanurzonego w stopie i różnice temperatur panującą między stopem, a piecem, tę różnicę otrzymywało się z odczytu

wskazań obu termoelementów sprzężonych razem szeregowo drutami Pt-Rh. Trzy końce termoelementów spojono z drutami miedzianymi, spójenia te jako termoelementy wtórne umieszczono w termostacie wodnym, w którym temperatura wynosiła stale 25° . Końce drutów miedzianych połączono z galwanometrem lustrzanym firmy Kipp, Delft. Wychylenia galwanometru zmniejszono, włączając w obwód termoelementu różnicowego opór $20,7$; a w obwód termoelementu bez względnego 370 omów.

Termoelement bezwzględny, t. zn. ten, który nam wskazywał temperaturę stopu, wzorcowano na podstawie oznaczeń temperatur krzepnięcia metali: Zn, Cd, Pb, Tl, Sn, dalej na podstawie temperatury przejścia Tl z odmiany α w β , i wreszcie przez porównanie z termometrem normalnym w przedziale temperatur 100° do 180° .

Samoczynny przełącznik stale włączał do galwanometru kolejno: termoelement bezwzględny, a potem termoelement różnicowy, poczem zamykał obwód galwanometru z termoelementem, przez co galwanometr wskazywał termoprądy powstałe w obwodzie i wreszcie wyłączał całkowicie galwanometr przez co tenże wracał do punktu zerowego.

Co 15 sekund włączał mechanizm zegarowy żarówkę, której promienie rzucało wychylające się zwierciadło galwanometru na szczelinę aparatu rejestracyjnego firmy Askania - Werke, Berlin, naświetlając znajdujący się w tym aparacie papier światłoczuły *). Po wywołaniu i utrwaleniu tego papieru otrzymywało się na nim następujące krzywe: (Rys. 8). (gdzie 1 oznacza wskazania termoelementu bezwzględnego, 2 różnicowego, 3 i 4 termoprądów i punkt zerowy galwanometru).



*) Na opisaną aparaturę, zbudowaną po większej części według pomysłu E. Kurzyna, została wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej U. J., nie ogłoszona jeszcze drukiem praca nad układem Cd - Sn - Tl. Pracę tą wykonał E. Gross.

Pomiary.

Przy opracowywaniu układu Sn-Tl-Zn brałem do analizy termicznej stopy o składzie wyznaczonym następującym szablonem, opartym na trójkącie Gibbsa.

Przekrój A

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Tl	81	72	63	54	45	36	27	18	9
% Sn	10	20	30	40	50	60	70	80	90
% Zn	9	8	7	6	50	4	3	2	1

Przekrój B

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Tl	72	64	56	48	40	32	24	16	8
% Sn	10	20	30	40	50	60	70	80	90
% Zn	18	16	14	12	10	8	6	4	2

Przekrój C

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Tl	63	56	49	42	35	28	21	14	7
% Sn	10	20	30	40	50	60	70	80	90
% Zn	27	25	21	18	15	12	9	6	3

i t. d.

Chcąc zaoszczędzić na bardzo drogim talu, postępowano w ten sposób, że do stopu, na którym już dokonano pomiaru, dodawano obliczoną ilość cyny, otrzymując w ten sposób następny z kolei stop, leżący na tym samym przekroju.

W wielu jednak wypadkach chcąc otrzymać dokładniejszy obszar badanego układu dokonano pomiarów na stopach, których składu powyższy szablon nie przewidywał.

Ze względu, że cynk i tal w temperaturze topnienia bardzo szybko się utleniają, pomiary przeprowadzano w atmosferze wodoru. Na próbkę zawierającą stop, nakładano hełm szklany, przymocowany do niej za pomocą pierścienia gumowego. Rurką szklaną wtopioną w bok tego hełmu doprowadzono do próbki z aparatu Kippa oczyszczony wodór, a przez górny otwór hełmu wprowadzano termoelement w osłonce szklanej.

Temperaturę stopu doprowadzono do 460°, mieszając silnie stop za pomocą osłonki termoelementu. Wylączano prąd i po dziesięciu minutach, gdy temperatura stopu i pieca wyrównała się i wynosiła około 425°, włączano aparaturę rejestrującą i galwanometr. Czas trwania pomiaru wynosił 1½ — 2 godzin. Drogie próbki kwarcowe zastąpiono z dobrym skutkiem próbkami jenajskimi z czarnym paskiem;

Na podstawie dokonanych pomiarów otrzymano następujące wyniki:

Prze- kroj.	Nr. stopu.	Skład w %			Temperatura krystalizacji.			Masa	Czas krystalizacji eutektycz- nej w sek.	Czas krystalizacji eutektycznej na gr. masy.
		Sn.	Tl.	Zn.	I.	II.	III.			
A	1	10	81	9	406	260	152	17.9452	45	2.79
	1	20	72	8	396	254	151	20.1883	135	7.44
	3	30	63	7	326	207	150	23.0723	307	13.06
	4	40	54	6	270	184	150	26.9176	450	16.07
	5	50	45	5	228	166	150	32.3011	585	18.10
	5a	59	37	4	194	154	150	13.0384	405	31.09
	6	60	36	4	190	152	150	18.0036	645	35.80
	6a	61	35	4	176	150	150	11.3885	645	56.69
	7	70	27	3	166	160	150	24.0048	390	16.12
	8	80	18	2	190	160	150	36.0072	285	7.95
	9	90	9	1	204	160	150	22.0611	165	7.51
B	1	10	72	18	410	248	150	7.5062	-	-
	2	20	64	16	396	222	150	14.2484	195	13.68
	3	30	56	14	380	206	150	16.2837	330	20.26
	4	40	48	12	342	187	150	18.9972	360	18.95
	5	50	40	10	300	165	150	12.1062	480	39.05
	5a	55	36	9	260	150	150	15.3133	615	40.17
	6	60	32	8	240	155	150	-	-	-
	7	70	24	6	190	165	150	20.1772	315	15.62
	8	80	16	4	180	170	150	15.2862	210	13.75
	9	90	8	2	200	170	150	30.5724	165	5.39
C	1	10	63	27	408	258	151	31.4885	95	3.02
	2	20	56	24	395	220	150	35.4245	210	5.92
	3	30	49	21	380	178	152	25.2682	150	5.93
	4	40	42	18	356	170	151	12.5095	375	30.00
	5	50	35	15	320	170	150	16.1228	495	30.49
	5a	54	32	14	300	150	150	18.8750	645	34.70
	6	60	28	12	280	178	148	21.9475	285	13.00
	7	70	21	9	216	182	147	29.2566	300	10.03
	8	80	14	6	182	182	147	9.2648	180	19.50
	9	90	7	3	210	188	150	18.5296	120	6.48
D	1	10	54	36	410	250	150	31.6175	60	1.61
	2	20	48	32	390	230	150	35.5696	165	4.64
	3	30	42	28	374	176	150	40.6510	225	5.65
	4	40	36	24	351	170	150	33.3180	345	10.51
	4a	48	31	21	343	150	150	16.9161	600	35.42
	5	50	30	20	340	172	150	39.9816	300	7.50
	6	60	24	16	304	172	150	18.8412	345	18.30
	7	70	18	12	266	177	148	25.1216	285	11.54
	8	80	12	8	230	182	150	20.3691	150	7.36
	9	90	6	4	206	182	150	40.7382	150	3.68

Prze- kroj	Nr. stopu.	Skład w %			Temperatura krystalizacji.			Masa	Czas krystaliz. eutekt. w sek.	Czas krystalizacji eutektycznej na gr. masy.
		Sn	Tl	Zn	I	II	III			
E	1a	2	49	49	414	280	149	19.1969	-	-
	1b	4	48	48	412	274	150	19.5968	30	1.53
	1c	6	47	47	411	266	150	20.4127	75	3.67
	1	10	45	45	410	246	148	14.2188	75	5.28
	2	20	40	40	400	228	149	15.9961	165	10.38
	3	30	35	35	384	211	150	18.2812	195	10.56
	4	40	30	30	364	180	148	21.3280	240	11.20
	4a	44	28	28	353	150	150	21.1685	570	26.95
	5	50	25	25	345	172	146	28.1600	390	13.85
G	6	60	20	20	305	178	150	35.0000	315	8.97
	7	70	15	15	264	180	150	32.6966	225	6.88
	8	80	10	10	214	180	150	28.5350	150	5.26
	9	90	5	5	190	180	150	42.8025	150	3.15
	1	10	27	63	408	248	150	22.2537	75	3.40
	2	20	24	56	398	229	150	25.0354	165	6.60
	3	30	21	49	384	176	150	28.6119	195	6.81
	4a	33	20	47	380	150	150	21.8275	525	24.05
	4	40	18	42	370	174	150	26.0972	255	9.45
I	5	50	15	35	365	176	150	31.3167	270	8.54
	6	60	12	28	326	178	150	39.1458	-	-
	7	70	9	21	296	180	150	33.3611	150	4.49
	8	80	6	14	251	181	150	50.0416	120	2.39
	9	90	3	7	190	180	150	18.1666	60	3.20
	1	10	9	81	405	162	149	32.3500	150	4.63
	1a	13.5	8.5	78	395	134	150	24.0411	165	6.86
	2	20	8	72	388	171	150	36.3934	-	-
	3	30	7	63	380	172	150	39.3000	150	4.69
X	4	40	6	54	370	178	150	45.8500	120	2.61
	5	50	5	45	350	179	150	17.3200	120	6.24
	6	60	4	36	332	182	151	21.6502	105	4.85
	7	70	3	27	310	186	151	28.8666	75	2.59
	8	80	2	18	250	190	151	11.4508	45	3.93
	9	90	1	9	193	190.5	149	22.9017	15	0.65
	1	61	35	4	176	150	150	11.3885	645	56.79
	2	55	36	9	260	150	150	15.3133	615	40.17
	3	54	32	14	300	150	150	18.8750	645	34.70
—	4	48	31	21	343	150	150	16.9161	600	35.42
	5	44	28	28	353	150	150	21.1685	570	26.95
	6	33	20	47	360	150	150	21.8275	525	24.05
	7	13.5	8.5	78	395	154	150	24.0411	150	6.28
	α	10	88	2	256	240	-	24.1198	-	-
	β	20	78	2	242	232	148	28.8551	180	6.24
	κ	5	94	1	280	260	-	18.3462	-	-
	φ	9	90	1	272	254	-	23.2583	-	-
	γ	50	48	2	272	170	150	29.3943	270	9.17
	Eu	61	36	3	-	-	149	11.1650	670	60.11

Wykresy układów pseudopodwójnych.

Łącząc ze sobą punkty, odpowiadające temperaturom I krystalizacji wszystkich pomiarów, wykonanych w danym przekroju otrzymamy krzywe I krystalizacji. Krzywe II krystalizacji otrzymamy przez połączenie odpowiadających jej punktów. Łącząc natomiast punkty III krystalizacji otrzymamy proste, wyznaczające temperaturę eutektyczną. W rezultacie z tych dwóch krzywych i prostej eutektycznej otrzymamy dla każdego przekroju wykres pseudodwuskładnikowy.

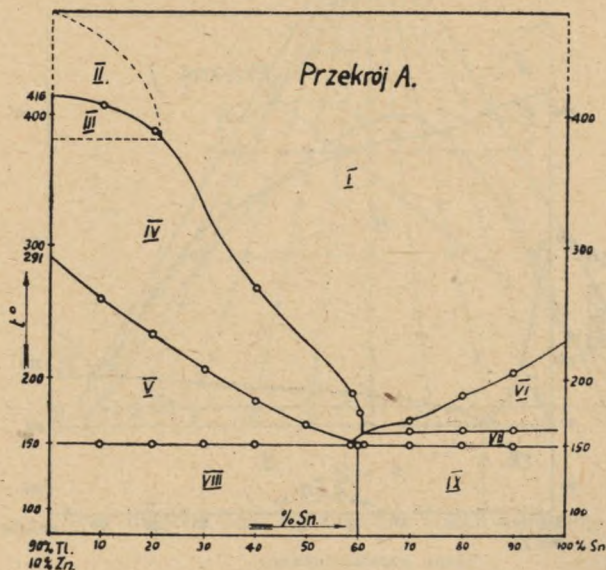
Poszczególne pola wykresów oznaczają następujące zakresy równowagi faz:

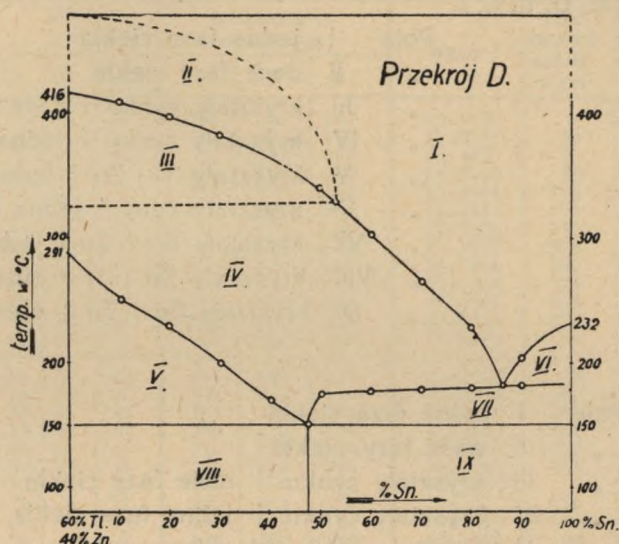
Przekrój A, B, C, D, E, G, I.

Pole	I	jedna faza ciekła
"	II	dwie fazy ciekłe
"	III	kryształy cynku + dwie fazy ciekłe
"	IV	kryształy cynku + jedna faza ciekła
"	V	kryształy Tl i Zn + jedna faza ciekła
"	VI	kryształy cyny + jedna faza ciekła
"	VII	kryształy Sn + Zn + jedna faza ciekła
"	VIII	kryształy Zn i Tl + eutekt. potrójny
"	IX	kryształy Sn i Zn + eutekt. potrójny

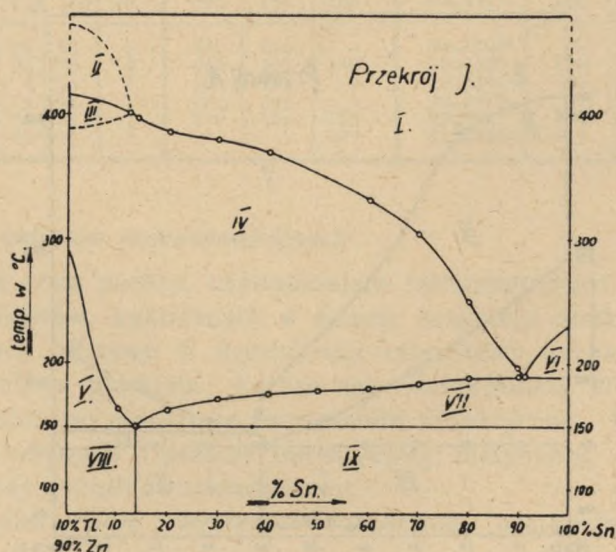
Przekrój P.

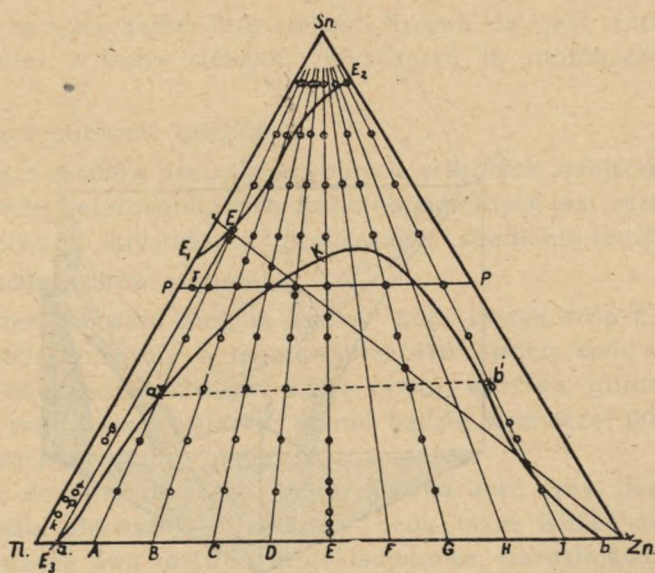
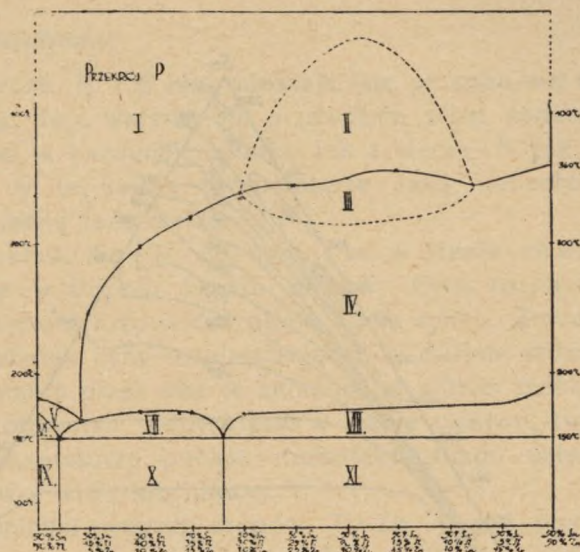
Pole	I	jedna faza ciekła
"	II	dwie fazy ciekłe
"	III	kryształy cynku + dwie fazy ciekłe
"	IV	kryształy cynku + jedna faza ciekła
"	V	kryształy Tl + jedna faza ciekła
"	VI	kryształy Sn i Tl + jedna faza ciekła
"	VII	kryształy Zn i Tl + jedna faza ciekła
"	VIII	kryształy Sn i Zn + jedna faza ciekła
"	IX	kryształy Sn i Tl + eutektikum potrójne
"	X	kryształy Zn i Tl + eutektikum potrójne
"	XI	kryształy Sn i Zn + eutektikum potrójne





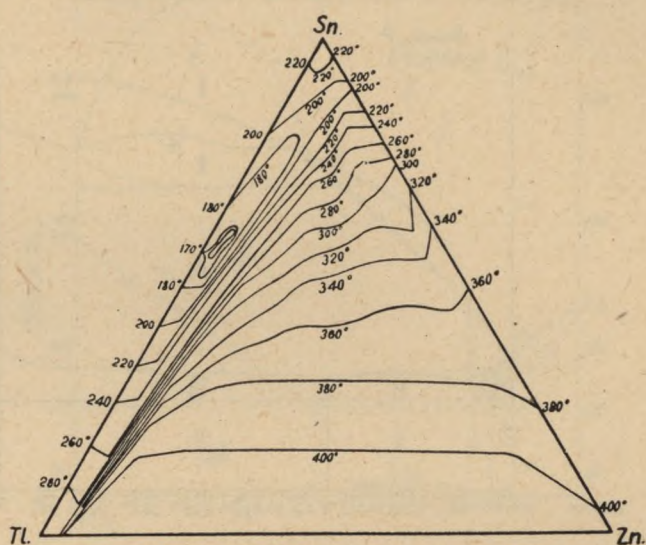
Z tych układów pseudopodwójnych możemy zbudować przestrzeny model układu Sn - Tl - Zn, taki, jak nam przedstawia rysunek 11. Rzut zbadanych punktów płaszczyzny przestrzennej, tworzącej ten model, na płaszczyznę trójkąta obrazuje rys. 9. Przez rzut punktów, leżących na tej płaszczyźnie przestrzennej, reprezentujących tę samą temperaturę i przez połączenie ich otrzymamy izotermy pierwszej krystalizacji, rys. 10.





Rys. 9.

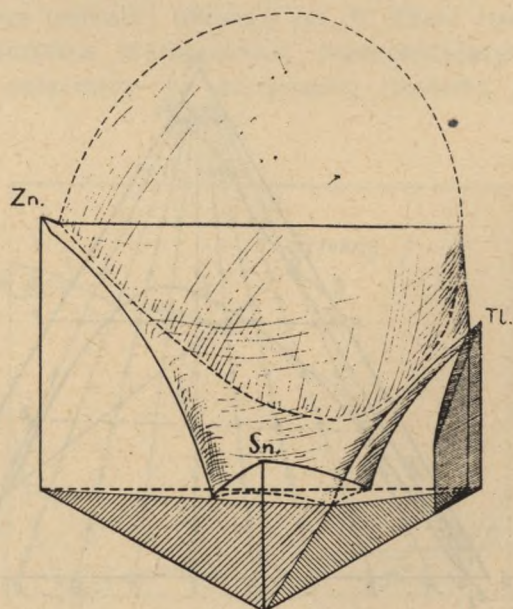
The diagram of system Sn - Tl - Zn showing the measurements made.



Izotermy I krystalizacji układu Sn-Tl-Zn.

Rys. 10.

The isotherms of I cristalization.



MODEL PRZESTRZENNY UKŁADU
Sn. - Tl. - Zn

Rys. 11.

Zakres niemieszalności.

O ile dwie cieczce A i B nie mieszają się ze sobą we wszystkich stosunkach, tworząc dwie warstwy, to przeważnie przez dodatek trzeciej cieczy C, mieszalnej w każdym stosunku tak z cieczą A jak i z cieczą B, można uzyskać w tej samej temperaturze taką koncentrację, przy której otrzymamy jedną fazę ciekłą.

W wypadku układu Sn - Tl - Zn, cynk i tal w stanie ciekłym rozpuszczają się w sobie w stopniu bardzo nikłym. Cynk rozpuszcza około 2.5% talu, tal natomiast rozpuszcza około 4.5% cynku. Zrozumiałe jest zatem, że przez dodatek cyny rozpuszczającej w dużym stopniu tak tal jak i cynk, i wzajemnie przez oba te składniki w stanie ciekłym rozpuszczalnej, można otrzymać stopy które w stanie ciekłym, tworzą jedną ciekłą fazę, w temperaturze punktu monotektycznego układu Tl - Zn t. zn. w temperaturze 416°, lub niższej.

Dodając stopniowo cyny do stopów Tl - Zn, t. zn., posuwając się w trójkącie Gibbsa po prostych łączących bok Tl - Zn z wierzchołkiem Sn, dojdziemy do takich koncentracji składników, przy których stopy te w temperaturze i krystalizacji tworzą tylko jedną fazę ciekłą. Punkty reprezentujące te koncentracje na trójkącie Gibbsa wykreślą nam krzywą, oddzielającą zakres koncentracji, przy których stop rozdziela się na dwie warstwy, dolną bogatą w gatunkowo cięższy tal i górną bogatą w cynk, od zakresu koncentracji, przy których stopy w temperaturze krzepnięcia tworzą tylko jedną fazę ciekłą. Krzywa ta jest zatem granicą niemieszalności w stanie ciekłym. Wyznaczyć ją można zapomocą trzech metod:

I. zapomocą punktów konjunktji.

II. zapomocą układów pseudopodwójnych, w których przejście ze stopów w fazie ciekłej heterogenicznych do homogenicznych jest zaznaczone na krzywej pierwszej krystalizacji gwałtownym spadkiem temperatury.

III. zapomocą szlifów stopów.

By rozpatrzyć pierwszą metodę weźmy pod uwagę stop E o składzie 50% Tl i 50% Zn, który w temperaturze 416° tworzy dwie warstwy. Warstwa dolna talu będzie zawierać 2,5% cynku, warstwa górna będzie zawierać 4,5% talu. Skład warstwy dolnej będzie wyznaczał punkt „a” (rys. 9), skład warstwy górnej punkt „b”.

O ile teraz dodamy do tego stopu pewną ilość cyny, dość małą, to w temperaturze pierwszej krystalizacji będą także istnieć dwie warstwy ciekłe, tworzące dwa roztwory trójskładnikowe, pozostające ze sobą w równowadze. Punkty reprezentujące skład tych warstw będą leżeć na krzywej a - k · b (rys. 9) i noszą nazwę skonjungowanych. Prosta, łącząca te dwa punkty musi przechodzić przez punkt reprezentujący całkowity skład danego układu stopionego. Stosunek mas obu warstw kon-

jungujących będzie równy stosunkowi odwrotności odcinków łączących punkty skonjungowane z punktem przedstawiającym ogólny skład stopu. Np. dla stopu E_3 otrzymamy proporcję:

$$\frac{\text{masa warstwy dolnej}}{\text{masa warstwy górnej}} = \frac{1}{a^1 E^3} : \frac{1}{b^1 E^3} \quad \text{i t. p.}$$

Opierając się na zasadzie, że oziębianie roztworu nasyconego wywołuje wydzielenie się ciała rozpuszczonego, a oziębianie roztworu rozcieńczonego wywołuje wydzielanie się czystego rozpuszczalnika, i na układach podwójnych Sn - Zn oraz Sn - Tl, możemy wywnioskować, że cynę bardziej będzie rozpuszczała warstwa talu niż warstwa cynku. Zatem posuwając się po prostej E będziemy otrzymywać przez stopniowe dodawanie cyny stopy, w których warstwa talu będzie posiadać coraz większą masę, aż dojdziemy do takiego stężenia, przy którym warstwa cynku całkowicie zniknie na korzyść warstwy talu. Stężenie to będzie wyznaczone przez punkt powstały z przecięcia się krzywej $a, a^1 \dots b^1, b$ z prostą E. Muszą jednak istnieć też stopy, które w stanie ciekłym rozpadają się na dwie warstwy o masach równych. Posuwając się po prostej prowadzącej przez punkty reprezentujące skład sumaryczny tych stopów, przetniemy krzywą $a, a^1 \dots b^1, b$ w punkcie K reprezentującym skład stopu, którego górna i dolna warstwa staną się pod względem koncentracji wszystkich trzech składników między sobą identyczne.

Chcąc oznaczyć punkty koniunkcji zakresu niemieszalności układu Sn - Tl - Zn zanalizowano ilościowo górną i dolną warstwę stopu E^3 o sumarycznym składzie 30% Sn, 35% Tl, 35% Zn, otrzymując następujące wyniki:

	% Tl	% Sn	% Zn
warstwa górna	60,9	30,98	8.12
warstwa dolna	8,1	28,88	63.02

Przed wykonaniem tej analizy stop ten wygrzewano przez 6 godzin w temperaturze 380° , by nastąpił możliwie najdokładniejszy stan równowagi między warstwami stopu. Następnie stop szybko ochłodzono przez wyjęcie próbki z pieca.

Tal oznaczono jak TlI, cynę jako SnO_2 , cynk pośrednio odejmując procent znalezionych Tl i Sn od 100.

Posługując się drugą metodą oznaczenia zakresu niemieszalności musimy wpięrow rozpatrzyć przebieg krystalizacji w tym zakresie, układu Sn-Tl-Zn. Krystalizacja ta może przedstawiać się dwojako:

1). Gdy stop będzie wyznaczony przez punkt, leżący poniżej prostej X-X, to począwszy od temperatury pierwszej krystalizacji z warstwy bogatej w cynk będą się wydzielały w miarę obniżania się temperatury kryształy cynku oraz „krople” stopu o składzie analogicznym do składu warstwy bogatej w tal. Z chwilą, gdy wszystkie mające się wydzielić

kryształy cynku wydzielią się z warstwy bogatej w cynk, cynk zaczyna krystalizować z warstwy bogatej w tal i z wydzielonych uprzednio „kropki” stopu. Krystalizacja ta przebiega do pewnej temperatury, w której równocześnie z kryształami cynku zaczynają się wydzielać kryształy talu. Pozostały ciekły stop zbliża się swym składem do składu mieszaniny eutektycznej i osiągnąwszy ten skład w temperaturze eutektycznej wykrystalizowuje.

2). Gdy stop będzie oznaczony przez punkt, leżący w zakresie nie mieszalności poza prostą X-X to po wydzieleniu się kryształów cynku z warstwy pierwszej a następnie z warstwy drugiej i kropel pozostałych z warstwy pierwszej, zaczyna wraz z cynkiem krystalizować cyna, a reszta stopu przybierając skład mieszaniny eutektycznej w temperaturze eutektycznej wydziela się.

Dla stopów o danym składzie, granicy między zakresem, w którym kryształy cynku występują w równowadze z dwiema fazami ciekłymi a zakresem, w którym kryształy cynku występują w równowadze tylko z jedną fazą ciekłą, nie da się na drodze analizy termicznej oznaczyć. Praktycznie bowiem nie sposób jednorazowo i całkowicie połączyć „kropki” stopu, wydzielonego z warstwy bogatej w cynk z warstwą bogatą w tal. Granica ta na wykresach układów pseudopodwójnych jest wyznaczona linią kreskową i oddziela od siebie pola III i IV.

Można natomiast na drodze analizy termicznej wyznaczyć granicę między zakresem dwufazowości w stanie ciekłym a zakresem jednofazowości, w temperaturze pierwszej krystalizacji. Punkty krzywej, tworzącej tę granicę są reprezentowane na wykresach układów pseudopodwójnych, jako punkty poczwórne wspólne polom I, II, III, IV. Przekroje A, B, C, D, E, G, I, będą posiadały po jednym takim punkcie, natomiast wykresy X, P, po dwa takie punkty. To jest zrozumiałe, bowiem poruszając się po prostej łączącej wierzchołek trójkąta Sn z bokiem Tl-Zn możemy raz tylko przekroczyć krzywą a, a¹...k...b¹, b, natomiast poruszając się po równoległych lub skośnych do boku Tl-Zn przekraczamy tę krzywą dwukrotnie.

Znany jest fakt, że w układach podwójnych, lub pseudopodwójnych krzywa pierwszej krystalizacji w zakresie niemieszalności przebiega w temperaturze stałej, lub bardzo powoli opadającej, a natomiast w zakresie mieszalności w stanie ciekłym przebiega przy gwałtownym spadku temperatury. Punktami, od których krzywa pierwszej krystalizacji będzie na wykresach układów pseudopodwójnych gwałtownie opadać, będą wspomniane punkty poczwórne.

Położenie tych punktów na krzywych pierwszej krystalizacji można oznaczyć biorąc pod uwagę pierwszy nagły wzrost różnicy temperatur I krystalizacji, sąsiadujących na danym przekroju stopów, przy tej samej zmianie koncentracji dc.

Przekrój	Sąsiadujące stopy		dc	T ₁	T ₂	T ₁ - T ₂	punkt poczwórny leży między :
	1	2					
A	A	A ₁	10% Sn	416	406	10	A ₂ i A ₃
	A ₁	A ₂	" "	406	396	10	
	A ₂	A ₃	" "	396	326	70	
	A ₃	A ₄	" "	326	270	56	
B	B	B ₁	" "	416	410	6	B ₂ i B ₃
	B ₁	B ₂	" "	410	396	14	
	B ₂	B ₃	" "	396	380	16	
	B ₃	B ₄	" "	380	342	38	
	B ₄	B ₅	" "	342	300	42	
C	C	C ₁	" "	416	408	8	C ₃ i C ₄
	C ₁	C ₂	" "	408	395	13	
	C ₂	C ₃	" "	395	380	15	
	C ₃	C ₄	" "	380	356	24	
	C ₄	C ₅	" "	356	320	36	
D	D	D ₁	" "	416	408	8	D ₄ i D ₅
	D ₁	D ₂	" "	408	390	18	
	D ₂	D ₃	" "	390	374	16	
	D ₃	D ₄	" "	374	361	13	
	D ₄	D ₅	" "	361	340	21	
E	E	E ₁	" "	416	408	8	E ₅ i E ₆
	E ₁	E ₂	" "	408	400	8	
	E ₃	E ₃	" "	400	384	16	
	E ₃	E ₄	" "	384	364	20	
	E ₄	E ₅	" "	364	345	19	
	E ₅	E ₆	" "	345	305	40	
	E ₆	E ₇	" "	305	264	41	
G	G	G ₁	" "	416	408	8	G ₅ i G ₆
	G ₁	G ₂	" "	408	398	10	
	G ₂	G ₃	" "	398	384	14	
	G ₃	G ₄	" "	384	370	14	
	G ₄	G ₅	" "	370	355	15	
	G ₅	G ₆	" "	355	326	29	
	G ₆	G ₇	" "	326	296	30	
I	I	I ₁	" "	416	405	11	I ₁ i I ₂
	I ₁	I ₂	" "	405	388	17	
	I ₂	I ₃	" "	388	380	8	
	I ₃	I ₄	" "	380	370	10	
	I ₄	I ₅	" "	370	350	20	
	I ₅	I ₆	" "	350	332	18	
	I ₆	I ₇	" "	332	310	22	

Wyniki otrzymane metodą drugą nie są pewne i można je sprawdzić metodą trzecią, polegającą na oglądaniu szlifów stopów danych przekrojów i obserwacji, czy na danym szlifie jest widoczna jeszcze dwuwarstwowość, czy też nie. Wyniki otrzymane tą metodą potwierdziły całkowicie wyniki poprzednie, a dla przekroju I stwierdzono zanik dwuwarstwowości między stopem I_1 i I_2 .

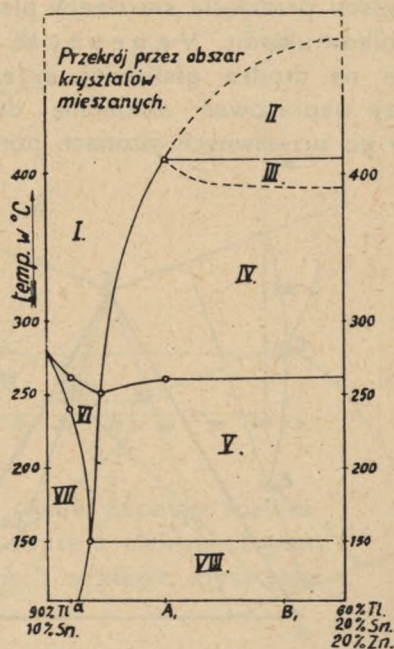
Kryształy mieszane.

Jeżeli stop dwóch, lub kilku metali w stanie stałym jest jednorodny, to wówczas mówimy, że tworzy kryształy mieszane, czyli roztwory stałe. Roztwory stałe mogą istnieć dla każdego składu procentowego składników, mamy wtenczas do czynienia z roztworami stałymi ciągłymi, lub też może istnieć tylko dla pewnego przedziału koncentracji składników, tworząc t. zw. roztwory stałe graniczne. W pierwszym wypadku istnieje całkowita rozpuszczalność w stanie stałym, w drugim ograniczona.

Żaden z układów podwójnych, tworzących układ Sn - Tl - Zn nie posiada roztworów stałych ciągłych, więc też w układzie potrójnym nie może być mowy o istnieniu roztworów stałych ciągłych. Możemy mieć tylko do czynienia z roztworami stałymi granicznymi, takie bowiem tworzy układ Sn - Tl i ewentualnie układ Sn - Zn⁸⁾.

Badając układ trójskładnikowy Sn - Tl - Zn znaleziono w kącie talu zakres kryształów mieszanych, dla stopów o składzie mniejszym, niż 30% Zn i 18% Sn. Stopy badane w tym zakresie w stanie stałym wykazały zupełną jednorodność nie okazując przy krzepnięciu efektów cieplnych związanych z tworzeniem się eutektikum potrójnego.

Ze względu na bardzo szczupły zakres tych kryształów mieszanych, zbadano zapomocą analizy termicznej tylko cztery stopy, z tych trzy wskazywały dobitnie istnienie kryształów mieszanych (stop, φ , χ , α) natomiast stop czwarty (β) leżał już poza granicami tego zakresu. Ewentualnego zakresu kryształów mieszanych w kącie cyny nie badano, dlatego że, pomiary w tym szczupłym zakresie przy użyciu analizy termicznej leżą z powodu zbyt wielkiej utlenialności tak talu jak i cynku w granicach błędu doświadczalnego.



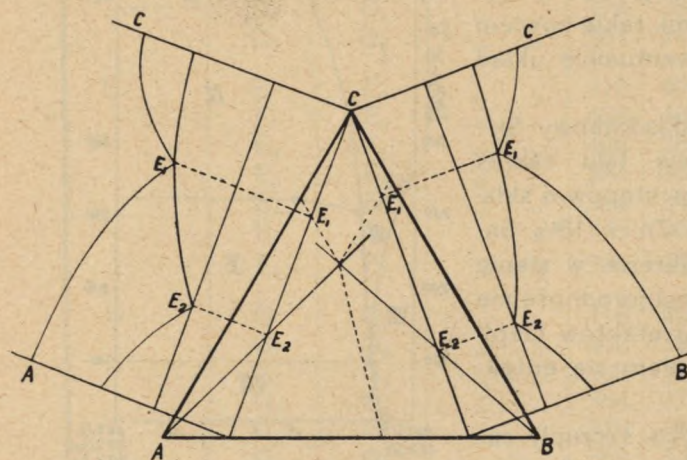
Pola załączonego wykresu przekroju przez kryształy mieszane oznaczają następujące warunki równowagi faz:

Pole	I	jedna faza ciepla
"	II	dwie fazy cieple
"	III	kryształy cynku + dwie fazy cieple
"	IV	kryształy cynku + jedna faza ciepla
"	V	kryształy cynku i talu + jedna faza ciepla
"	VI	kryształy talu + jedna faza ciepla
"	VII	kryształy mieszane + kryształy talu
"	VIII	kryształy talu i cynku + eutektikum potrójne

Przestrzenny zasięg kryształów mieszanych mamy zaznaczony na rys. 11 jako gęsto zakreskowany klin w kącie talu.

Punkt eutektyczny potrójny.

Punkt eutektyczny potrójny układu trójskładnikowego będzie leżał w miejscu przecięcia się trzech płaszczyzn pierwszej krystalizacji czystych składników układu. *V e g e s a c k i S a h m e n*²¹⁾ podali metodę wyznaczania na drodze graficznej eutektikum potrójnego. Według nich wystarczy wypracować dokładnie dwa przekroje układu tak dobrane, by leżały po przeciwnych stronach punktu eutektycznego, a wybiegały z jednego boku trójkąta



Gibbsa, łącząc się w przeciwnym temu bokowi wierzchołku. Przez przeprowadzenie dwóch prostych przez dwa wierzchołki trójkąta, nie wspólne obu przekrojom i przez rzuty punktów najniższej temperatury drugiej krystalizacji obu przekro-

jów otrzymamy punkt, w którym się te dwie proste przetną. Punkt ten będzie reprezentował stop o składzie eutektycznym. Najlepiej objaśni to powyższy rysunek.

Przy opracowywaniu układu Sn - Tl - Zn posłużono się przy oznaczaniu punktu eutektycznego potrójnego nieco odmienną metodą. Mianowicie opracowywano szereg stopów, które przy krzepnięciu nie wykazywały efektów cieplnych związanych z drugą krystalizacją, a których

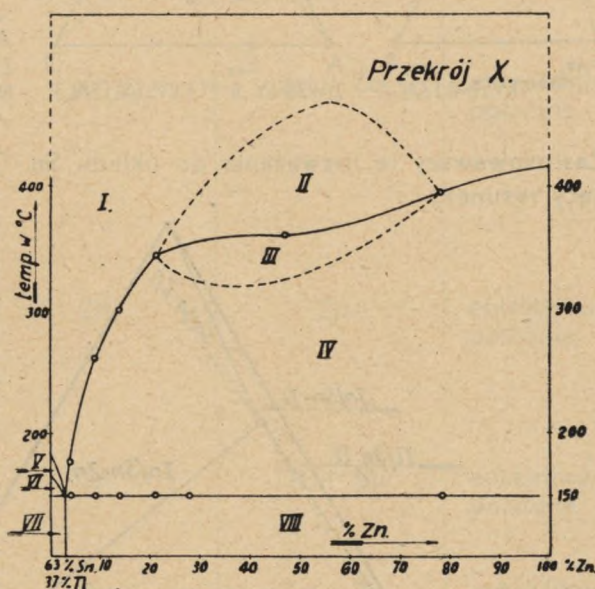
punkty reprezentujące leżały w trójkącie Gibbsa na jednej prostej X — X. Poza tym wyznaczono szereg punktów, reprezentujących skład stopów, leżących na krzywej powstałej z przecięcia się powierzchni pierwszej krystalizacji cynku ze stopu, wyznaczając tym samym krzywą, łączącą punkt eutektyczny układu Sn - Tl z punktem eutektycznym układu Zn - Tl.

Punkt przecięcia się prostej X — X z wspomnianą krzywą odpowiadał stopowi o składzie 61% Tl, 3% Zn i 36% Sn. Stop o tym składzie poddany analizie termicznej nie wykazał żadnej innej krystalizacji oprócz eutektycznej która przebiegała w temperaturze 149,8° C.

Poniższy wykres przedstawia przebieg krystalizacji przekroju X — X, przyczem pola tego wykresu oznaczają następujące warunki równowagi faz:

- I 1 faza ciekła
- II 2 fazy ciekłe
- III Zn + 2 fazy ciekłe
- IV Zn + 1 faza ciekła
- V Sn + 1 faza ciekła
- VI Sn + Tl + 1 faza ciekła
- VII Sn + Tl + eut. potrójne
- VIII Zn + eut. potrójne

Według M. Keinert²²⁾ można przeprowadzić wyznaczenie eutektikum na drodze analizy chemicznej, w ten sposób, że w temperaturze eutektycznej, ze stopu o składzie zbliżonym do eutektycznego wyciąga się za pomocą kapilary trochę ciekłego stopu i bada się jego skład ilościowo.

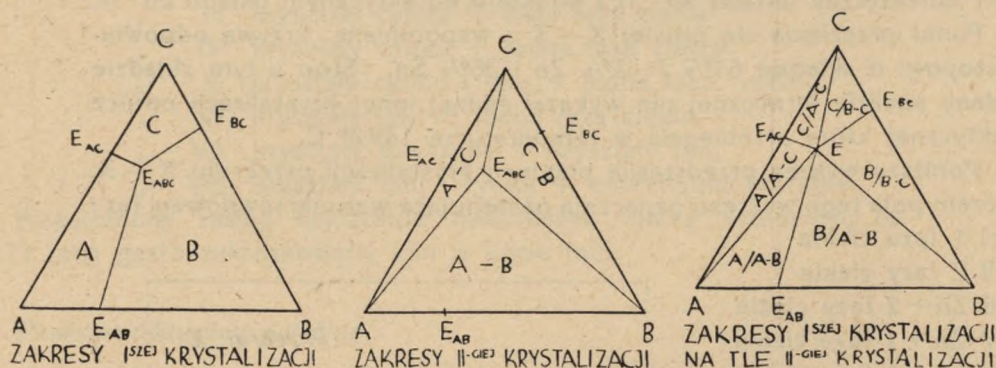


Dwa oznaczenia wykonane tą metodą dały wyniki zupełnie rozbieżne i sprzeczne. Tłumaczyć to można tym, że zawsze z ciekłym stopem zostanie do kapilary wciągnięta część zawieszonych w stopie kryształów uprzednio wydzielonych składników.

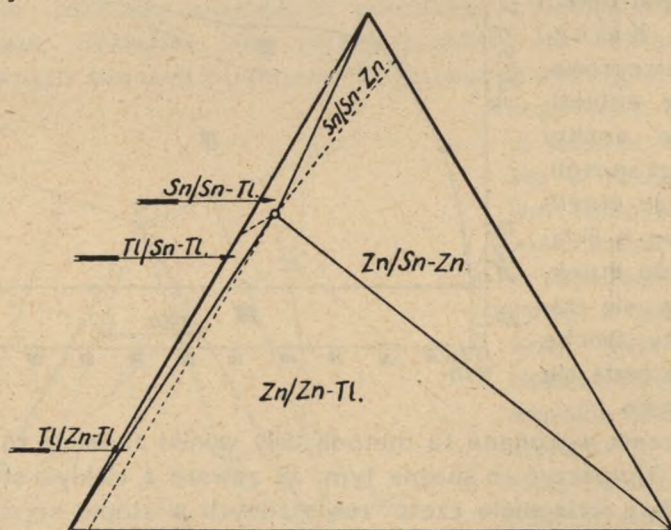
Analiza mikroskopowa.

Jeżeli na trójkącie Gibbsa połączymy punkt eutektikum potrójnego, danego układu za pomocą trzech prostych z trzema punktami odpowiadającymi składom trzech eutektików podwójnych, wówczas trzy powstałe czworoboki będą nam przedstawiać pola pierwszej krystalizacji czystych składników. Gdy natomiast przeprowadzimy trzy proste, które będą łączyć wierzchołki trójkąta z punktem eutektycznym potrójnym, otrzyma-

my trzy pola, obrazujące nam zakresy drugiej krystalizacji. Umieszczając proste pierwszego i drugiego rodzaju na jednym rysunku dostaniemy obraz zakresów pierwszej krystalizacji na tle krystalizacji drugiej danego układu. Tłumaczą nam to poniższe rysunki:



Zastosowawszy te rozważania do układu Sn · Tl · Zn otrzymamy następujący rysunek:



Z tego rysunku możemy określić, który składnik danego stopu o składzie reprezentowanym przez dowolny punkt leżący na powierzchni trójkąta, będzie krystalizował pierwszy oraz jakie składniki będą krystalizować podczas drugiej krystalizacji. Trzecia krystalizacja jako krystalizacja eutektyczna będzie zajmowała całe pole trójkąta z wyjątkiem małego skrawka (zaznaczonego kreskami na rys. 11), który przedstawia zakres istnienia kryształów mieszanych; na powyższym rysunku nie dało się go zaznaczyć, ze względu na jego małość.

Zatem badane stopy będzie można podzielić na następujące grupy:

S t o p y	I krystalizacja	II krystalizacja	III krystalizacja
I grupa $A_1 - A_4$ $B_1 - B_4$ $C_1 - C_5$ $D_1 - D_4$ $E_1 - E_4$ $G_1 - G_3$	Zn	Tl i Zn	eutektikum potrójne
II grupa A_{6a} $B_6 - B_7$ $C_6 - C_7$ $D_5 - D_7$ $E_5 - E_8$ $G_4 - G_8$ $I_2 - I_9$	Zn	Sn i Zn	eutektikum potrójne
III grupa B_{5a} C_{5a} D_{4a} E_{4a} G_{4a} I_{2a}	Zn	Zn	eutektikum potrójne
IV grupa $A_7 - A_8$	Sn	Tl i Sn	eutektikum potrójne
V grupa $B_8 - B_9$ $C_8 - C_9$ $D_8 - D_9$ $E_9 - G_9$	Sn	Sn i Zn	eutektikum potrójne
VI grupa A_9	Sn	Sn	eutektikum potrójne
VII grupa γ	Tl	Tl i Sn	eutektikum potrójne
VIII grupa — . —	Tl	Tl i Zn	eutektikum potrójne
IX grupa β	Tl	Tl	eutektikum potrójne

S t o p y	I krystalizacja	II krystalizacja	III krystalizacja
X grupa $\alpha, \varphi, \chi,$	Tl	kryształy mieszane	— — —
XI grupa C_8	—	Sn i Zn	eutektikum potrójne
XII grupa — · —	—	Tl i Zn	eutektikum potrójne
XIII grupa — · —	—	Sn i Tl	eutektikum potrójne
XIV grupa Eu.	—	— — —	eutekt. potr.

By sprawdzić te teoretyczne wywody oparte na wynikach analizy termicznej przeprowadzono badania mikroskopowe poszczególnych stopów. Badania te przeprowadzono w Zakładzie Metalografii Akademii Górniczej w Krakowie. Z kilkunastu stopów wykonano szlify, które następnie po wytrawieniu odpowiednim odczynnikiem oglądano przez mikroskop Le Chateliera. Do trawienia stosowano stężony kwas azotowy, alkoholowy roztwór $FeCl_3$, lub stężony roztwór amoniaku. Prawie we wszystkich wypadkach zostały potwierdzone wyniki analizy termicznej oraz poprzednie rozważania. Szlify sześciu najbardziej charakterystycznych stopów zostały w tymże zakładzie sfotografowane w powiększeniu stukrotnym. Z fotografii tych można dokładnie określić jakiego rodzaju kryształy występowały w czasie krzepnięcia danego stopu i tak: szlif stopu A_{6a} (grupa II) trawiony alkoholowym roztworem $FeCl_3$ pod mikroskopem wykazał długie ciemne igły cynku na tle jasnych kryształów cyny. Przeważną jednak część powierzchni szlifu zajmują charakterystyczne blaszkowate kryształy mieszaniny eutektycznej potrójnej, co nam każe przypuszczać, że stop ten jest zbliżony składem swym do składu mieszaniny eutektycznej, jak to już zresztą wykazała analiza termiczna.

Szlif stopu D_3 (grupa I) trawiony alkoholowym roztworem $FeCl_3$ wykazuje drobne kryształy cynku w otoczeniu jasnego eutektikum i duże ciemne kryształy talu. Zdjęcie pokazuje dolną warstwę stopu i to tłumaczy wielką ilość talu wydzielonego w stanie czystym.

Szlif stopu B_{5a} w analizie mikroskopowej wykazał tylko dwa rodzaje kryształów: jasne kryształy cynku na tle eutektikum potrójnego.

Stop ten należy do grupy III i obraz jego zupełnie się zgadza z wynikami analizy termicznej.

Szlif stopu D₉ (grupa V) powinien pod mikroskopem wykazywać jasne kryształy cyny na tle drobnych kryształów cynku i eutektikum potrójnego i co zresztą, jak widać ze zdjęcia, pokazuje. Szlif ten był trawiony stężonym amoniakiem.

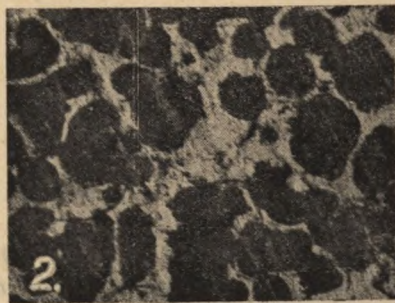
Szlif stopu Eu (grupa XIV) trawiony alkoholowym roztworem FeCl₃ pod mikroskopem wykazał charakterystyczne dla eutektikum potrójnego kryształy zebrane w blaszki, których pionowe i poziome przekroje widzimy na zdjęciu. Ciemne smugi oznaczają prawdopodobnie spękania stopu podczas stygnięcia, bowiem analiza termiczna nie wykazała przy tym stopie żadnych efektów cieplnych poza krystalizacją eutektyczną.

Wszystkie te stopy były bardzo trudne do szlifowania. Trudność w szlifowaniu przysparzała szczególnie duża rozpiętość w skali twardości poszczególnych składników. Odrywające się podczas szlifowania kryształy cynku, jako najtwardsze rysowały mocno powierzchnię szlifów, co jest widoczne na załączonych fotografiach.

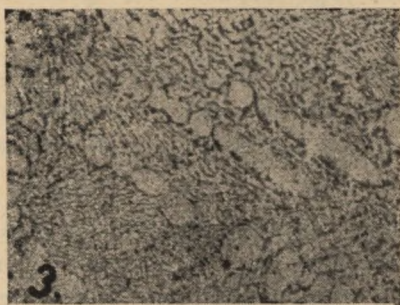
Odmienne jednak ta sprawa przedstawiała się przy szlifowaniu stopu α, w tym wypadku mianowicie miękkie kryształy talu przy szlifowaniu zasmarowały całkowicie powierzchnię szlifu, dając pod mikroskopem całkowite złudzenie jednorodności stopu. Mocne jednak wytrawienie stężonym kwasem azotowym usunęło zupełnie cienką warstwę talu, wykazując, że mamy tutaj do czynienia z długimi kryształami talu na tle mieszanych kryształów o budowie komórkowej.



Stop A_{0a} (Sn 610/0, Zn 40/0, Tl 350/0)
trawiony alkoholowym roztworem
FeCl₃.



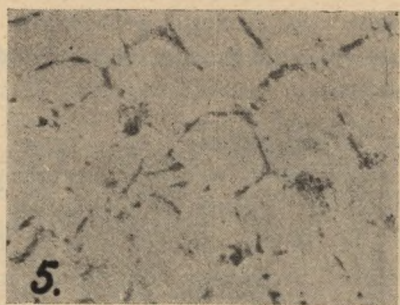
Stop D₃ (Sn 300/0, Zn 280/0, Tl 420/0)
trawiony alkoholowym roztworem
FeCl₃.



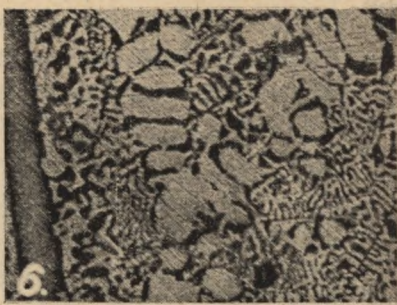
Stop B₅₁ (Sn 55⁰/₀, Zn 9⁰/₀, Tl 36⁰/₀)
nietrawiony.



Stop α (Sn 10⁰/₀, Zn 20⁰/₀, Tl 88⁰/₀)
trawiony stężonym kwasem azotowym.



Stop D₉ (Sn 90⁰/₀, Tl 6⁰/₀, Zn 40⁰/₀)
trawiony stężonym roztworem amoniaku.



Stop Eu (Sn 61⁰/₀, Zn 2⁰/₀, Tl 36⁰/₀)
trawiony alkoholowym roztworem FeCl₃.

Wszystkie powiększenia stukrotne.

Praca ta została wykonana w 1939 r. w I Zakładzie Chemicznym U. J. w Krakowie. Uważam za swój miły obowiązek podziękować Prof. Dr Tad. Estreicherowi za patronat nad tą pracą, Prof. Dr E. Kurzyńcowi za wszelkie wskazówki i wyjaśnienia, Prof. Dr inż. A. Krupkowskiemu za umożliwienie mi wykonania w Zakładzie Metalografii Akad. Górń. analizy mikroskopowej.

PIŚMIENNICTWO.

- 1) Réaumur: L'art de convertir le fer forgé en acier, Paris 1722.
 - 2) Sorby: Sheffield Literary a Philosophical Society, luty 1864.
 - 3) Martens: Zs. des Ver. d. deutsch. Ing. 21—11, 205 i 481, 1878, 24, 297—1880.
 - 4) Osmond-Wert: Annales des Mines 8—5, 1885.
 - 5) Guthrie: Phil. Mag. (5)—17 462—1884.
 - 6) Rudberg: Ann. chim. et phys. 48—353—1831, Pogg. Ann. 19—125—1820.
 - 7) Roozeboom: Zs. Phys. Chem. 30—385—1899.
 8. E. Kurzyniec: Ueber die Aenderung des elektr. Widerstandes Zn-Sn Legierungen bei niedrigen Temperaturen. Bull. Akad. Wiss. Krakau, 1939.
 - 9) Rudberg: Pogg. Ann. 18, 240, 1830.
 - 10) Mazotto: Mem. R. Ist. Lombardo, 16, 1, 1886.
 - 11) Gautier: Bull. Soc. Encouvr. Ind. nat. 5, 1293, 1896.
 - 12) Heycock-Neville: J. Chem. Soc. 57, 392, 1897.
 - 13) Lorenz-Plumbridge: Z. Anorg. Allg. Chem. 83, 228, 1913.
 - 14) Arnemann: Metalurgie 7, 205, 1910.
 - 15) Gurevitch-Hromatko: Trans. Amer. Inst. min. metalurg. Engr. 64, 234, 1921.
 - 16) Heycock-Neville: J. Chem. Soc. 57, 379, 1890.
 - 17) Kurnakow-Puschin: Z. anorg. allg. Chem. 30, 101—108, 1902,
 - 18) P. Fuchs: Z. anorg. allg. Chem. 107, 308, 1919.
 - 19) Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen I Auflage 1936, str. 832.
 - 20) Vegesack: Z. anorg. allg. Chemie 52, 30—34, 1907.
 - 21) Vegesack i Sahmen: Z. f. phys. Chem. 59, 257, 1902.
 - 22) Keinert M.: Z. Phys. Chem. A. 162, 229—304, 1932.
-

S U M M A R Y.

The author investigated the tertiary system Sn-Tl-Zn. He based his investigations on thermic analysis and microphotography. The alloys in corresponding compositions were melted in Jena test tubes in electric furnace which is shown on page 10. Because of great oxydability of thallium and zinc, these alloys were melted in the atmosphere of hydrogen. The thermic effects caused by curdling were measured by means of two differentially combined thermocouples. Each 15 sec. the temperature of melted alloy, the temperature of furnace, thermocurrents and zero point of mirror galvanometer were automatically registered on light sensitive paper, and in this way the curdling curves of alloys were obtained. From the temperatures of I, II, III crystalizations of suitable alloys the pseudobinary systems [Section (Przekrój) A, C, I, P, X], were built, on the basis of which the diagram of system Sn-Tl-Zn and the diagram of isotherms of I crystalization were made.

The system Sn-Tl-Zn shows in liquid state a large region of immiscibility and in solid state a small field of mixed crystals in corner Tl. The eutectic alloy of the three components has a composition 61% Sn, 36% Tl, 3% Zn, and melting point 149,8° C.

The micrographic analysis confirmed the results of thermic analysis.