

Ueber das ternäre System Cu-Sn-Sb

von

Masahiro Tasaki

(Eingegangen am 23. Juli 1929)

Einleitung

Unter dem ternären Systeme haben die Kupfer-reicheren und Zinn-reicheren Legierungen bisher schon mehrfache technische Anwendung gehabt. Es bleibt aber die Untersuchung hinsichtlich seines Zustandsdiagramms noch auszuführen. Um diesen Mangel abzuhefen, habe ich dieses Thema aufgenommen, wobei zuerst die schon bekannten Zustandsdiagramme der binären Systeme mit einigen Veränderungen genau auf ihre Bewährung hier untersucht wurden. Zum Schlusse werden auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Zinn-reicheren Teils als Lagermetalle wohl berücksichtigt.

A. Experimenteller Teil

Die Mischung der Metalle im nötigen Verhältnisse wurde jedesmal im Tammannschen Rohr unter Deckung von Holz-Kohle electrisch geschmolzen. Die Zusammensetzungen der Reguli waren nach Analyse fast dieselben wie die Mischungen. Das zur Temperaturmessung gebrauchte Pt-Pt.Rh-Thermoelement wurde mittels der folgenden Metalle geeicht:

electrolytisches Kupfer.....	1083°
reines Silber.....	961°
Aluminium von Bureau of Standards	658.7°
Zinn von Bureau of Standards	419.4°
Zinn von Bureau of Standards.....	231.9°

Zur Feststellung der Gleichgewichtszustände wurden überhaupt die Abkühlungskurven, und zuweilen bei den Fällen der binären Systeme

die Erhitzungs- und elektrischer Widerstands-Temperatur-Kurven benutzt. Der Widerstand wurde so gemessen, dass 1-2 Ampere zwischen 10 cm auf einen Zylinder von 5 mm Durchmesser geleitet und die Potentialdifferenz zwischen 8 cm genau für alle 5° der Temperatur gelesen wurde.

Ueber die Versuchsmethode der Lagermetalle wird später am geeigneten Orte Näheres angegeben.

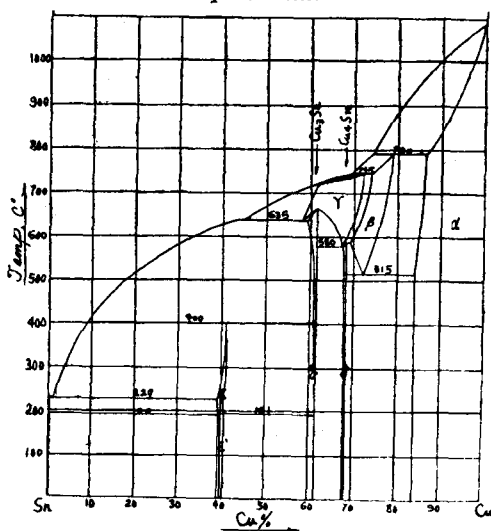
B. Binäre Systeme

1. Kupfer-Zinn

Es gibt wie wohl bekannt mehrere Forscher über dieses System, unter denen T. Isihara das dadurch modifizierte Zustandsdiagramm im Jahre 1924 veröffentlichte. Dazu glaubte ich noch einige Veränderungen nötig zu haben; so sind meine Modificationen wie folgt:—

1. Nach Isihara untergeht γ bei 580° einer eutektoidischen Reaktion, $\gamma = \beta + \eta$, worauf $\beta + \eta$ gleich unter der Temperatur wieder in die Verbindung Cu_4Sn übergeht. Nach meinem Resultat ist dieses aber nicht der Fall; bei 585° bildet δ sich durch die Reaktion $\gamma + \beta = \delta$, und bei 580° zersetzt sich γ in $\eta + \delta$, wo δ die feste Lösung des Cu_4Sn mit Sn ist.

Fig. 1
Kupfer-Zinn



sehr schwachen Knick bei 585° zu zeigen scheinen. . . Gleicherweise

2. Die polymorphe Umwandlung im α -Gebiet ebenso wie die bei 580° auftretende Umwandlung im Gebiet $\alpha + \beta$ nach Isihara wurden auch nicht bestätigt. Die Tatsache war vielmehr dies:— die Schmelzen mit 10-25% Sn zeigen immer bei 585° einen Knick in der Abkühlungskurve. Wenn die Reguli bei 750° lange aufgehalten werden, so geben sie solchen Knick nicht mehr, obwohl die bis unter die eutektoidische Temperatur von 515° abgekühlten Reguli wieder einen

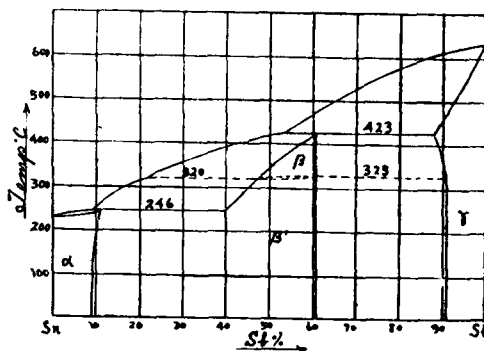
bemerkt man auch bei der Widerstandsmessung mit den nicht wohl ausgeglühten Reguli einen Knick zwischen 590° und 580° , welcher mit den wohl ausgeglühten bei 750° nie auftritt. Deshalb muss diese Tatsache so erläutert werden, dass das entgemischte γ mit β bei der abnehmenden Temperatur ins δ , und das bei der Reaktion, $\delta + \alpha \rightarrow \beta$, nicht verschwundene δ bei der zunehmenden Temperatur ins $\gamma + \beta$ eingeht.

3. Der Regulus mit der Zusammensetzung von CuSn ($=34.3\%$ Cu) ist mikroskopisch nicht homogen, aber der mit 40% Cu, der erst durch Koquillguss feine Struktur erhalten hat, bekommt durch Ausglühen bei 250° für 200 Stunden eine ganz homogene Struktur. So muss der letzte, wie Haughton (1905, 1921) und Vollenbruck (1923) schon gezeigt haben, der ϵ -Phase entsprechen. Die Umwandlungstemperatur kommt aber bei mir etwas höher, als bei den anderen Forschern und zwar bei 190° heraus. Die experimentellen Daten sind in Tab. VIII zusammengestellt.

2. Zinn-Antimon

Die Mittelteile des Systems blieben bisher unsicher. Ausser der thermischen Analyse unternahm ich also die folgenden Versuche. Die Reguli zwischen $35-65\%$ Sb, jeder mit 1% Sb Differenz, wurden in die Metallgiessform mit 10 mm Durchmesser eingegossen, um damit eine feinkörnige Struktur zu erhalten. Diese Zylinder wurden dann noch in Bezug auf ihre Struktur zwischen $200^{\circ}-400^{\circ}$ für 100 Stunden ausgeglüht. So wurden die mit $40-60\%$ Sb mikroskopisch als homogen beobachtet. Die Löslichkeit der Reguli war auch nicht veränderlich nach der abnehmenden Temperatur. Der Regulus mit 40.6% Sb lässt sich als Sn_3Sb_2 , und der mit 60.6% Sb als Sn^2Sb_3 berechnen, und so müssen diese zwei Verbindungen einer Mischkristall β' bilden. Bei den Abkühlungs- ebenso wie bei den Widerstand-Temperatur-Kurven bemerkt man die Knicke auf

Fig. 2
Zinn-Antimon



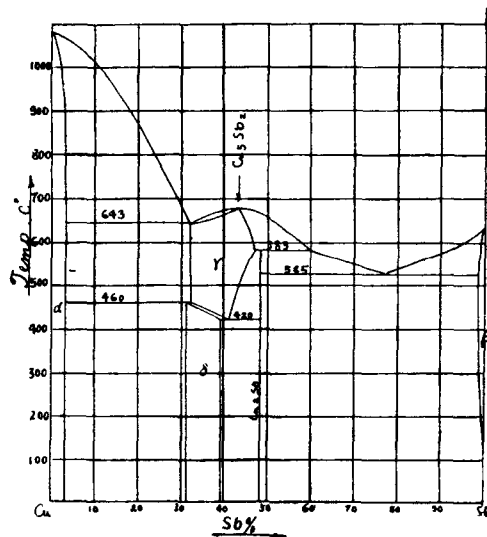
der Sn_3Sb_2 -Seite bei 320° , auf der Sn_2Sb_3 -Seite bei 325° und bei dem Mischkristallgebiete zwischen 320° - 325° ; diese Tatsache wird durch die Annahme der polymorphen Umwandlungen zweier Verbindungen wohl erklärt. Sonst bleibt das Zustandsdiagramm einwandsfrei.

3. Kupfer-Antimon

Hierzu wurde Reimann'sches Zustandsdiagramm (1920) als richtig aufgenommen.

Fig. 3

Kupfer-Antimon



C. Das ternäre System, Kupfer-Zinn-Antimon

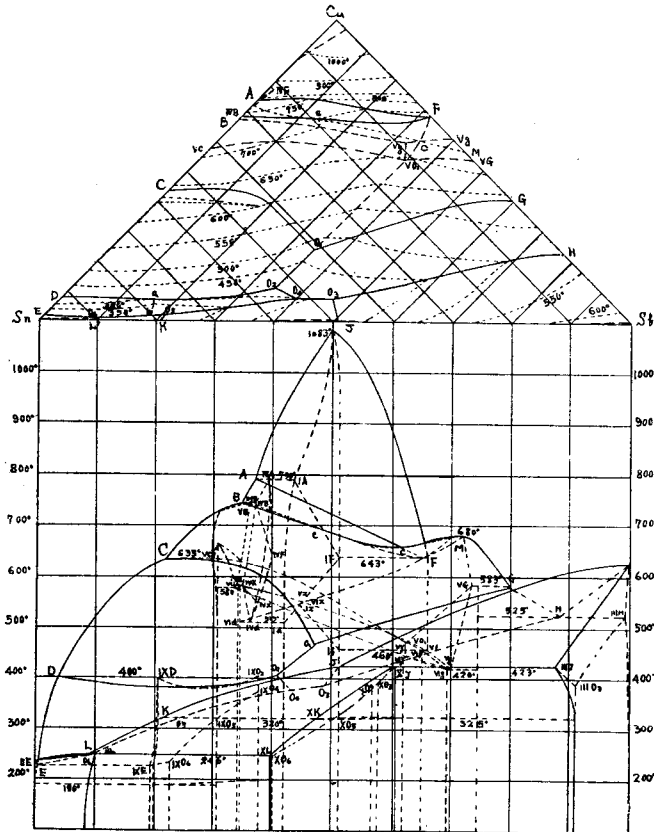
Bei den Zusammensetzungen von 5-, 10-, 15-, 20-, 25-, 30-, 35-, 40-, 45-, 50-, 60- und 79-%Sb wurden zuerst die Schnittdiagramme parallel zur Cu-Sn-Seite des Dreiecks gemacht, auf deren Grund das Raumdiagramm construiert wurde. Zunächst werden hier die ternären Gleichgewichte und dann die Schnittdiagramme näher beschrieben.

1. Das Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den festen Phasen

Wie man aus Fig. 4 ersieht, werden die Flächen der primären Kristallisation in zehn Gebiete verteilt:

- 1) Cu-AF-Cu, 2) ABFA, 3) BCO_1GFB , 4) $\text{CDO}_2\text{O}_1\text{C}$,
 5) $\text{GO}_1\text{O}_2\text{O}_4\text{O}_3\text{HG}$, 6) $\text{HO}_3\text{J-Sb-H}$, 7) $\text{DEO}_6\text{O}_5\text{O}_4\text{O}_2\text{D}$ 8) $\text{JO}_3\text{O}_1\text{O}_6\text{KJ}$,
 9) E-Sn- LO_6E , 10) $\text{KO}_5\text{O}_6\text{LK}$.

Fig. 4

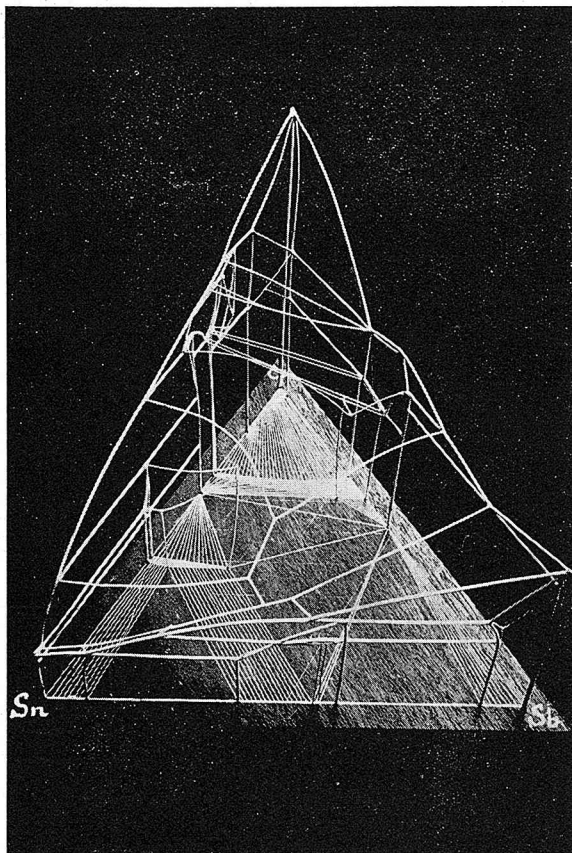


1) Fläche Cu-AF-Cu. Diese Fläche steht für die primäre Ausscheidung des ternären Mischkristalls I aus beiden α von Cu-Sn und Cu-Sb. Wenn die Schmelze bis zur Temperatur von AF abgekühlt wird, so wird sie mit dem Mischkristall I entlang der Kurve IA-IF eine monovariante peritektische Reaktion

Schmelze $\text{AF} + \text{I}$ (entlang IA-IF) $\rightleftharpoons$ IV (entlang IV A-IVF) eingehen, aus welcher die Bildung des ternären Mischkristalls IV sich folgern lässt.

2) Fläche ABFA. Diese Fläche entspricht der primären Ausscheidung des ternären Mischkristalls IV, in dem von Cu-Sn System

Fig. 5



eine kleine Menge von Sb in Lösung enthält. Wenn die Schmelze die Temperatur von BeF bekommt, wird die Schmelze mit dem Mischkristall IV entlang IVB-IVF durch eine monovariante Reaktion (Schmelze $\text{BeF} + \text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ entlang VB-e-F) das ternäre Mischkristall V (wo γ von Cu-Sn-System und γ von Cu-Sb-System in fester Lösung bleiben) entlang der Kurve VB-e-F bilden; inzwischen läuft die Reaktion für Be peritektisch und die Reaktion für eF eutektisch.

3) Fläche BCO_1GMFB . Diese Fläche, welche die primäre Ausscheidung des Mischkristalls V repräsentiert, macht den Rücken entlang der Kurve Mce und das Thal entlang der Kurve FcO_1 ; der Punkt c bildet den Durchschnitt von Rücken und Thal, wo die Schmelze bei einer bestimmten Temperatur gleichzeitig erstarrt. Ob es entlang der Kurve FcO_1 eine eutektische Reaktion geben würde, wurde durch die

thermischen Analyse nicht nachgewiesen. Ebenso wenig wurde ausser dem Schnittpunkt O_1 der Kurve FcO_1 mit CO_1 oder GO_1 , irgend ein nonvarianter Flüssigkeitspunkt gefunden. Aus diesem Grunde gewinnt man den Schluss, dass die Kristallart V ein ternärer Mischkristall ist; er wurde auch mit mehreren Schliffen mikroskopisch geprüft; Photo Fig. 1 gibt die homogene Struktur des bei 600° ausgeglühten und dann ins Wasser abgeschreckten Regulus mit 65% Cu, 25% Sb und 10% Sn wieder und Photo Fig. 2 die desselben Regulus, welche bei 400° für 24 Stunden ausgeglüht wurde. Ueber die Umwandlung der Kristallart V bei niedriger Temperatur in die Kristallart VI, die ein Mischkristall aus δ von Cu-Sn System und δ von Cu-Sb System ist, wird noch später die Rede sein.

Photo Fig. 1

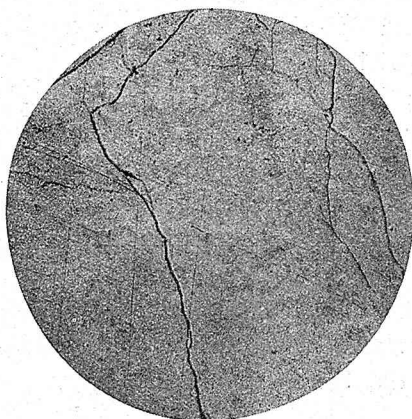
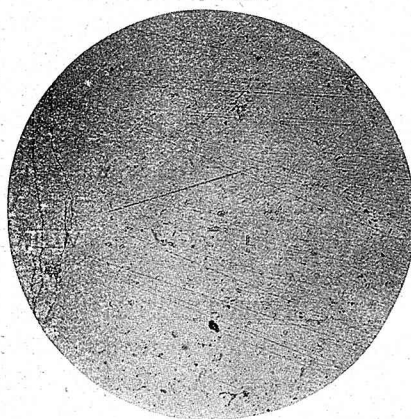


Photo Fig. 2



Wenn die Schmelze bis zur Temperatur der Kurve CO_1 abgekühlt wird, reagiert sie mit der Kristallart V auf der Kurve $VC-VO_1$ um eine neue Kristallart VII zu bilden. Die letztere Kristallart besteht bei höherer Temperatur aus der Verbindung von Cu_3Sn mit kleinen Mengen von Sn und Sb in fester Lösung, während sie bei niedriger Temperatur wegen der Löslichkeitsverminderung einfach aus der Verbindung Cu_3Sn besteht.

Die Schmelze entlang der Kurve O_1G reagiert mit der Kristallart V auf der Kurve $VG-VO_1$, um die Verbindung Cu_2Sb zu bilden. Die Schmelze O_1 steht mit der Kristallart V auf VO_1 , Cu_3Sn und Cu_2Sb im nonvariantem Gleichgewicht, so dass die Temperatur, bis entweder die Schmelze oder die Kristallart V verschwindet, konstant bleibt.

4) Fläche $\text{CDO}_2\text{O}_1\text{C}$. Aus dieser Fläche scheidet sich die Kristallart VII primär aus. Dazwischen kommen die Kristallarten VII ($=\text{Cu}_3\text{Sn}$) und VIII ($=\text{Cu}_2\text{Sb}$) aus der Schmelze $\text{O}_1\text{-O}_2$ gleichzeitig heraus. Die Schmelze auf der Kurve DaO_2 reagiert mit VII und stellt eine neue Kristallart IX her, ein Mischkristall des ϵ vom Cu-Sn-System mit der ternären Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sn}_7\text{Sb}_3$, von welchem später noch die Rede sein wird. Die Schmelze O_2 bildet ein nonvariantes Gleichgewicht mit IX, VII und VIII, und daher bleibt die Temperatur konstant, bis irgend eine Phase aus dem Felde weggeht: Im Falle, dass VII verschwindet, erniedrigt sich die Temperatur von O_2 bis nach O_4 ; im Falle dass VIII verschwindet, lässt die Schmelze sich von O_2 bis nach a abkühlen.

5) Fläche $\text{GO}_1\text{O}_2\text{O}_4\text{O}_3\text{HG}$. Aus dieser Fläche tritt die Kristallart VIII ($=\text{Cu}_2\text{Sb}$) primär auf. Wenn die Schmelze auf der Kurve HO_3 kommt, scheiden sich die VIII- und III- Kristallarten (Sb-reicher ternärer Mischkristall bei Sb-Seite) gleichzeitig aus.

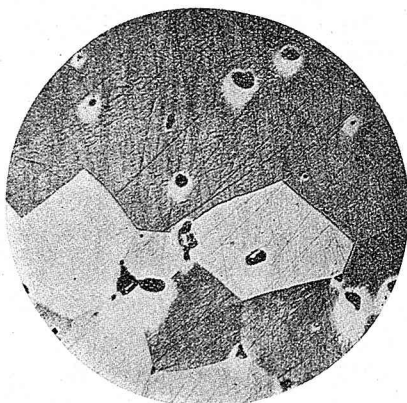
Die Schmelze O_3 steht mit den Kristallarten III-, VIII- und X- im nonvariantem Gleichgewicht: hier ist X die Kristallart, die β vom Sn-Sb-System mit einer kleinen Menge des Cu in fester Lösung ist. Aus der Schmelze $\text{O}_3\text{-O}_4$ treten VIII und X gleichzeitig vor. Endlich steht die Schmelze O_4 mit VIII, IX und X im nonvariantem Gleichgewicht.

6) Fläche HO_3SbH . Aus dieser Fläche scheidet sich der bei Sb-Seite Sb-reichere ternäre Mischkristall III aus. Wenn die Schmelze auf der Kurve JO_3 kommt, bildet die Schmelze mit III eine neue Kristallart X.

7) Fläche $\text{DEO}_6\text{O}_5\text{O}_4\text{O}_2\text{D}$. Aus dieser Fläche scheidet sich die Kristallart IX, die der Mischkristall des ϵ vom Cu-Sn-System mit der ternären Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sn}_7\text{Sb}_3$ ist, primär aus. Nach der thermischen Analyse erniedrigt sich die Temperatur auf der Kurve DO_2 von beiden Seiten D und O_2 , in dem sie bei dem Punkt a das Minimum zeigt, obwohl er keinem nonvarianten Gleichgewichtspunkt zu entsprechen scheint. Die Kurve ab entspricht einem Thal, doch lässt es sich nicht experimentell nachweisen, dass sie einer monovarianten Gleichgewichtslinie entspricht. Auch entspricht der Punkt b keinem nonvarianten Gleichgewichtspunkt. Daher muss sich aus dieser Fläche ein aus ϵ vom Cu-Sn-System aufspringender Mischkristall, dessen Ausscheidungstemperatur nach der Zunahme von Sb-Gehalt einmal sich erniedrigt und dann ansteigt, auskristallisieren. Weil die Linie

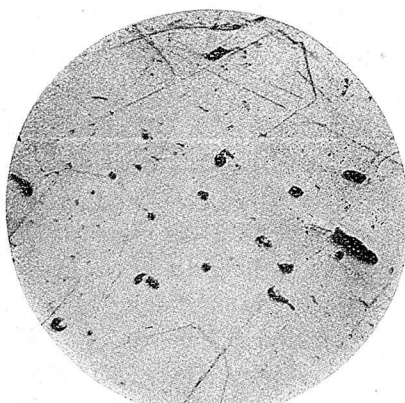
O_2a von O_2 nach α herunter verläuft, muss bei O_2 die Kristallart IX, die sich auf der Cu_3Sn und O_2 verbindenden Linie ebenso wie in ihrem rechten Teil befindet, sich aus der Schmelze ausscheiden. Was den Bestandteil der Grenze dieses Kristallartgebietes betrifft, wurden die mikroskopischen Versuche gemacht, wie man bei den Photos, Fig. 3-6 nachsehen kann. Das Photo Fig. 5 gibt die Struktur des Regulus von 45% Cu, 5% Sb und 50% Sn, der bei 380° für 200 Stunden ausgeglüht wurde, wieder; der weisse Teil ist IX' und der dunkle VII. Das Photo Fig. 6 gibt die Struktur des Regulus von 37% Cu, 20% Sb und 43% Sn, der bei 380° für 200 Stunden ausgeglüht und

Photo Fig. 3



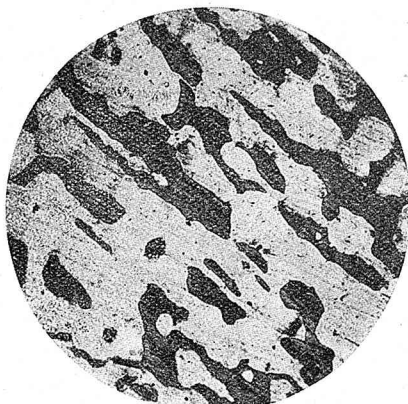
40%Cu, 60%Sn. ϵ'

Photo Fig. 4



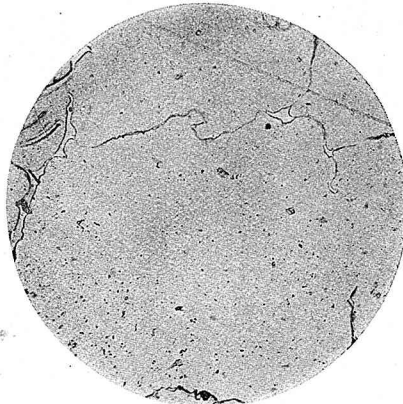
38%Cu, 18.7%Sb, 42.4%Sn. IX'

Photo Fig. 5



45%Cu, 5%Sb, 50%Sn. IX'+VII

Photo Fig. 6



37%Cu, 20%Sb, 43%Sn. IX'+X'

dann langsam abgekühlt wurde, wieder: eine kleine Menge von X' auf der Grundmasse von IX'. Im Gegensatz zu den obigen bemerkt man beim Photo Fig. 4, welches die Struktur des bei 380° für 200 Stunden ausgeglühten Regulus von 38% Cu, 18.7% Sb und 42.4% Sn wiedergibt, die ganz homogene Struktur und die grosse Ähnlichkeit mit der des Regulus von 40% Cu und 60% Sn (=ε'), wie in Photo Fig. 3. gezeigt.

Diese Normalstrukturen sind aber nicht leicht zu erhalten, weil die Reguli, die aus der Schmelze in der Tammannschen Röhre langsam zur Solidification gebracht wurden, trotz des langen Ausglühens nie homogeniert werden können, indem das VII und II ausserhalb des IX bleiben und nicht zum Reagieren kommen. Es war daher nötig, um die Normalstrukturen zu bekommen, dass man die Schmelze in den Metallmuster giesst und den dadurch fein körnig-gemachten Regulus ausglüht. Aus der Zusammensetzung 38.9% Cu, 18.7% Sb und 42.4% Sn berechnet sich die Formel $2\text{Cu}_3\text{Sn} \cdot 3\text{Cu}_2\text{Sb} \cdot 5\text{Sn} = \text{Cu}_{12}\text{Sn}_7\text{Sb}_3$. Die ternäre Verbindung muss also die Grenze des IX-Gebietes bilden.

8) Fläche $\text{JO}_3\text{O}_4\text{O}_5\text{KJ}$. Aus dieser Fläche kommt die Kristallart X heraus. Auf der Schmelze der Raumkurve O_4O_5 werden X und IX gleichzeitig getrennt. Die Schmelze O_5K reagiert mit X, um X' zu bilden. Beim Punkt O_5 existiert das nonvariante Gleichgewicht zwischen den Schmelzen X', IX und X.

9) Fläche $\text{KO}_5\text{O}_6\text{I.K.}$ Aus diesser Fläche kristallisiert die umgewandelte Kristallart X' der X. Die Schmelze O_6L reagiert mit X' um II zu bilden.

10) Fläche $\text{ESnI.O}_6\text{E.}$ Die Kristallart II, der Sn-reiche ternäre Mischkristall, scheidet sich aus dieser Fläche aus. Die Schmelze EO_6 trennt IX und II gleichzeitig bei der Abkühlung.

Die obigen gleichgewichtszustände sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:—

Tab. I: Zweivariante Gleichgewichte

Phasen		Beschreibung der primären Kristallarten
Fläche der primären Kristall	primären Kristallarten	
CuAFCu	I	Cu-reicherer ternärer Mischkristall
ABFA	IV	Ternärer Mischkristall von β des Cu-Sn-Systems mit Sb
BCO ₁ GFB	V	Ternärer Mischkristall von γ des Cu-Sn-Systems mit γ des Cu-Sb-Systems, der sich bei niedriger Temperatur in VI (ternärer Mischkristall aus δ des Cu-Sn-Systems und des Cu-Sb-Systems) umwandelt
CDO ₂ O ₁ C	VII	Cu ₃ Sn mit kleinen Mengen von Sn und Sb bei höherer Temperatur
GO ₁ O ₂ O ₃ O ₄ HG	VIII	Cu ₂ Sb
HO ₃ JSbH	III	Sb-reicherer ternärer Mischkristall
JO ₃ O ₄ O ₅ KJ	X	Ternärer Mischkristall von β des Sb-Sn-Systems mit kleiner Menge von Cu
KO ₅ O ₆ LK	X'	Umgewandelte Form von X bei niedriger Temperatur
DO ₂ O ₄ O ₅ O ₆ ED	IX	ϵ des Cu-Sn-Systems mit grosser Menge von Sb, das sich bei niedriger Temperatur in IX' umwandelt
ESnLO ₆ E	II	Sn-reicherer ternärer Mischkristall

Tab. II: Monovariante Gleichgewichte

Nr.	Phasen		
	Schmelze	Kristallart	Kristallart
1	A — F	I(IA—IF)	IV(IVA—IVF)
2	B — F	IV(IVB—IVF)	V(VB—e-F)
3	C — O ₁	V(VC—VO ₁)	VII
4	G — O ₁	V(VG—VO ₁)	VIII
5	O ₁ — O ₂	VII	VIII
6	D — O ₂	VII	IX(IXD—XO ₂)
7	O ₂ — O ₁	VIII	IX(IXO ₂ —IXO ₄)
8	H — O ₃	VIII	III(IIH—IIIO ₃)
9	O ₃ — O ₄	VIII	X(XO ₃ —XO ₄)
10	J — O ₃	III(IIJ—IIIO ₃)	X(XJ—XO ₃)
11	O — O ₅	IX(IXO ₄ —IXO ₆)	X(XO ₄ —XO ₆)
12	K — O ₅	X(XK—XO ₅)	X'(XK—X'O ₅)
13	O ₅ — O ₆	X'(X'O ₅ —X'O ₆)	IX(IXO ₅ —IXO ₆)
14	L — O ₆	X'(X'L—XO ₆)	II(II L—II O ₆)
15	O ₆ — E	II(II O ₆ —IIE)	IX(IXO ₆ —IXE)

Tab. III: Nonvariante Gleichgewichte

Nr.	Gleichgewichts-Temperatur in °C	Phasen
1	643	Schmelze (F), I(IF), V(F), IV(IVF)
2	470	" (O ₁)V(VO ₁), VII, VIII
3	405	" (O ₂), VII, VIII, IX(IXO ₂)
4	386	" (O ₃), III(IIIO ₃), VIII, X(XO ₃)
5	372	" (O ₄), VIII, X(XO ₄), IX(IXO ₄)
6	319	" (O ₅), IX(IXO ₅), X(XO ₅), X'(X'O ₅)
7	242	" (O ₆), IX(IXO ₆), X'(X'O ₆), II(II O ₆)

2. Gleichgewichte zwischen den festen Phasen

i. Die Temperatur der eutektoidalen Reaktion des Cu-Sn-Systems bei 515° betreffend β wird durch Zusatz von Sb immer mehr erhöht. Die Reaktion wird durch die folgende Gleichung repräsentiert: $-IV \rightleftharpoons VI + I$, so dass IV auf der Linie IVd-IVx mit I auf der Kurve Id-Ix und VI auf der Kurve VIId-VIx im Gleichgewicht steht. Das nonvariante Gleichgewicht bei 550° besteht aus vier Phasen; nämlich IV (beim Punkt IVx), V (beim Punkt VIx) VI (beim Punkt VIx) und I (beim

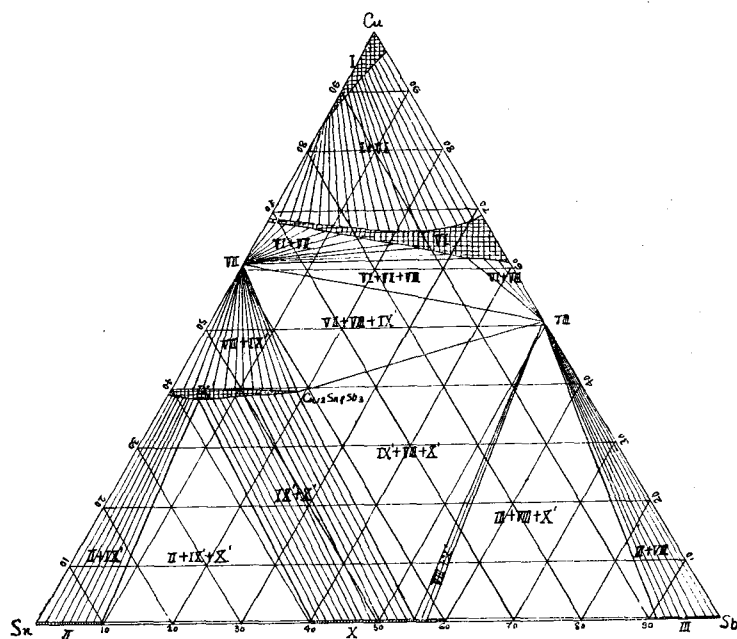


Fig. 6

Punkt Ix). Nachdem die Umwandlung von VI in VI sich vollendet hat, wird die Temperatur wieder steigen, um im Gleichgewicht des IV auf der Kurve IVx-IVF gegen V auf der Kurve Vx-F und I auf der Kurve Ix-IF zu beharren, bis zuletzt bei 643° die Schmelze sich hinzusetzt, um das nonvariante Gleichgewicht entstehen zu lassen.

ii. Die Umwandlung von V in VI wird durch die Berührungsfläche zwischen der Fläche Vh-Vi-Vy-Vg-Vf-Vx-Vh und der Fläche VIh-VIi-Vfy-VIg-VIf-VIx-VIh repräsentiert. Was das monovariante Gleichgewicht betrifft, so ist es wie folgendes:

Die V-Kristallart auf der Kurve Vf-Vx steht mit VI auf der Kurve

Fig. 7
Parallelschnitt 5% Sb

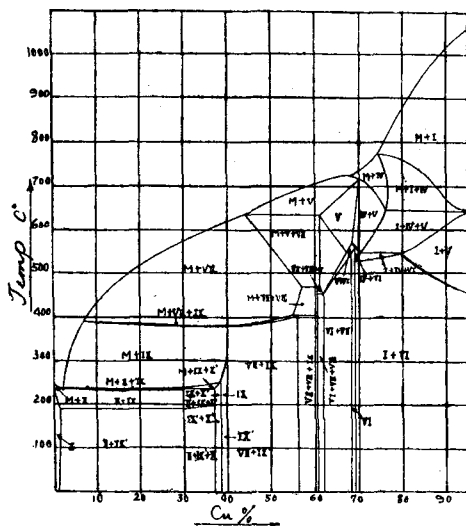


Fig. 8
Parallelschnitt 10% Sb

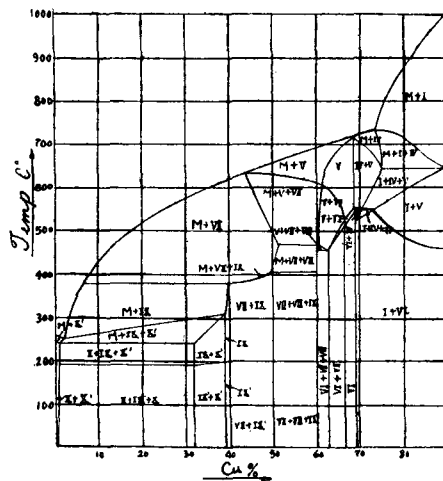


Fig. 9
Parallelschnitt 15% Sb

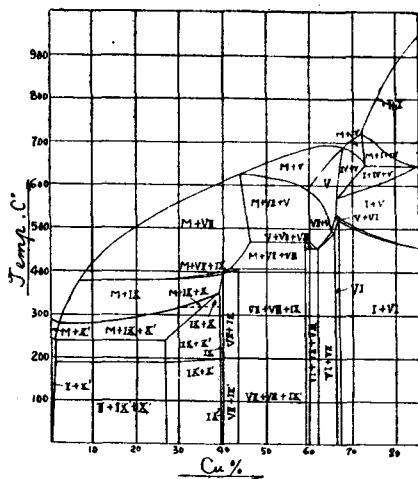


Fig. 10
Parallelschnitt 20% Sb

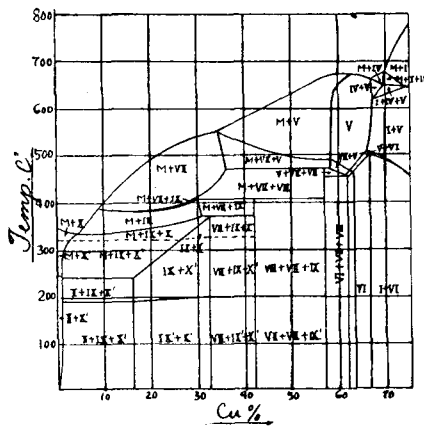


Fig. 11
Parallelschnitt 25% Sb

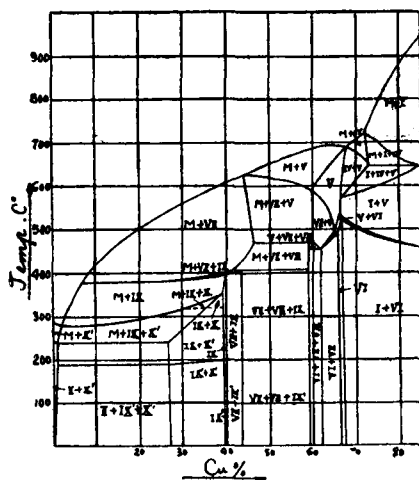


Fig. 12
Parallelschnitt 30% Sb

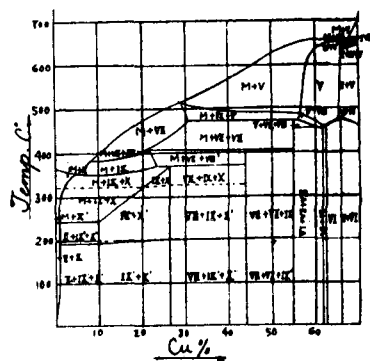


Fig. 13
Parallelschnitt 35% Sb

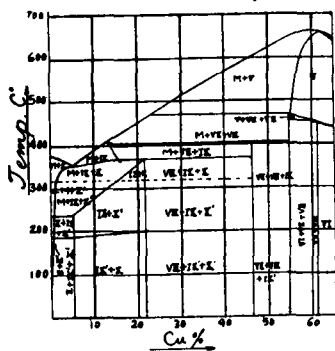


Fig. 14
Parallelschnitt 40% Sb

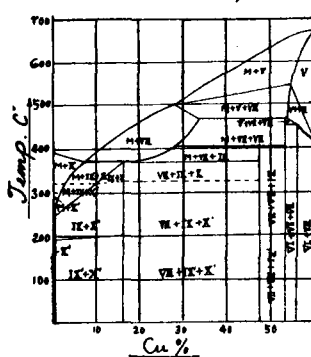


Fig. 15
Parallelschnitt 45% Sb

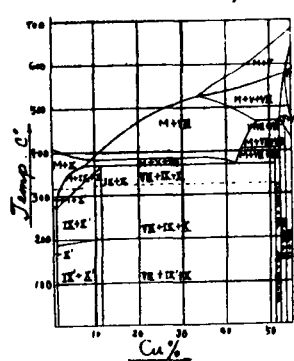


Fig. 16
Parallelschnitt 50% Sb

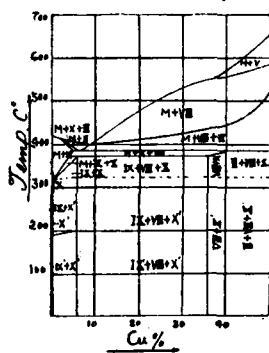


Fig. 17
Parallelschnitt 60% Sb

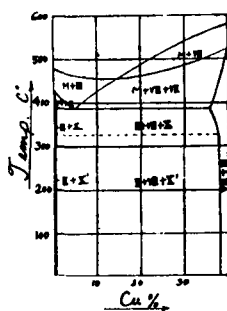


Fig. 18
Parallelschnitt 70% Sb

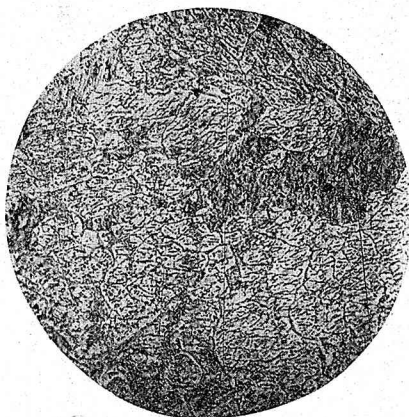


VI_f-VI_x und I auf der Kurve I_f-I_x im Gleichgewicht, während V auf der Kurve V_x-V_h mit VI entlang der Kurve VI_x-VI_h und IV entlang der Kurve IV_x-IV_h im Gleichgewicht steht. Ausserdem hält V der Vi-V_y das Gleichgewicht mit VI entlang der Kurve VII_i-VI_y und VII, V der Vy-V_g mit VI der VI_y-VI_g und VIII, und auch V der Vo_r-Vy mit VII und VIII. Zuletzt existieren nonvariante ternäre Gleichgewichte zwischen V (des Punktes V_x), IV (von IV_x), I (von I_x) und VI (von VI_x) bei 550°, und auch zwischen V (von V_y), VI (von VI_y), VII und VIII bei 455°.

iii. Die Kristallart IX wandelt sich in IX' bei niedriger Temperatur um. Obwohl diess Umwandlung im Cu-Sn-System bei 190° geschieht, erhöht sich die Temperatur allmählich mit der Zunahme von Sb, bis sie zuletzt ungefähr 200° erreicht.

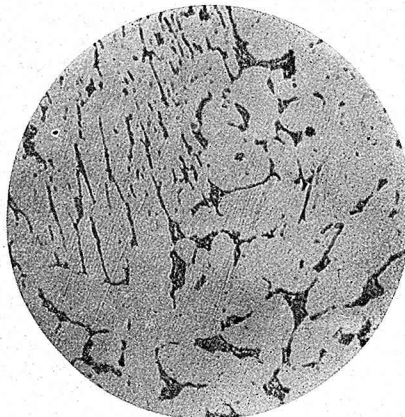
Also ist der normale Gleichgewichtszustand bei der Raumtemperatur so wie in Fig. 6 wiedergegeben. Wegen der Reschabkühlung ist solch ein Zustand gewöhnlich nur sehr selten zu erhalten. Bei Photo Fig. 8, wo die normale Struktur des 24 Stunden lang bei 400° ausgeglühten Regulus mit 65% Cu, 10% Sb und 25% Sn wiedergegeben wird, bemerkt man leicht im Grund von VI eine sehr kleine Menge von VII zerstreut. Bei Photo Fig. 9, wo die Struktur des 4 Stunden lang bei 400° ausgeglühten Regulus mit 60% Cu, 30% Sb und 10% Sn wiedergegeben wird, bemerkt man VIII im Grund von VI. Das Photo Fig. 10 steht für die Struktur des bei 400° ausgeglühten Regulus mit 50% Cu, 20% Sb und 30% Sn, die deutlich aus 3 Phasen von

Photo Fig. 7



Reg. mit 65%Cu, 10%Sb und 25%Sn,
bei 400° geglüht: VI+VII. 100 Verg.

Photo Fig. 8



Reg. mit 60%Cu, 30%Sb und 10%Sn,
bei 400° geglüht: VI+VIII+VII. 100 Verg.

VII, VIII und IX' besteht. Das Photo Fig. 11 ist für den von 500° langsam abgekühlten Regulus mit 30% Cu, 40% Sb und 30% Sn, der aus VIII, IX' und X' besteht. Schliesslich ist das Photo Fig. 12 für den aus der Schmelze langsam abgekühlten Regulus mit 80% Cu, 10% Sb und 10% Sn, der aus I und VI besteht.

Photo Fig. 9



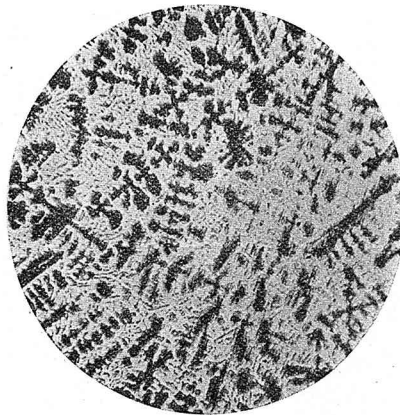
Reg. mit 50%Cu, 20%Sb und 30%Sn, bei 400° geglüht: der oberste Pfeil für VII, der Mittelpfeil für IX', und der unterste Pfeil für VIII. 100 Verg.

Photo Fig. 10



Reg. mit 30%Cu, 40%Sb und 30%Sn; von 500° langsam abgekühlt: Der oberste Pfeil für VIII, der Mittel-Pfeil für IX', und der unterste Pfeil für X'. 100 Verg.

Photo Fig. 11



Reg. mit 80%Cu, 10%Sb und 10%Sn, aus der Schmelze langsam abgekühlt: Weiss für VI, Dunkel für I. 100 Verg

3. Schnittdiagramme

Die Schnittdiagramme parallel durch 5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,60 und 70% Sb, die in der Darstellung des ternären Gleichgewichtsdiagramms Grund legten, werden in den Figuren, Nr. 7—Nr. 18, wiedergegeben. Darin steht das Zeichen M für die Schmelze. Die mit M und einer anderen Phase bezeichneten Gebiete entsprechen den im zwei-varianten Gleichgewichte, wo die Schmelze bei der Abkühlung auf der primären Kristallisationsfläche fließt. Die mit M und noch zwei anderen Phasen bezeichneten Gebiete entsprechen den im monovarianten Gleichgewichte, wo die Schmelze bei der Abkühlung auf dem monovarianten Liquidus fließt. Auf den horizontalen Linien existieren die nonvariante Gleichgewichte, wo die im Gleichgewichte teilnehmenden Phase einfachheitswegen nicht bezeichnet werden. Trotzdem sind sie nicht schwer zu verstehen.

**D. Eigenschaften der Legierungen auf der Zinnseite,
d. h. der Weissguss-Lagermetalle**

Die ternären Legierungen dieses Systems bei der Zinnseite wurden bisher schon als Lagermetalle gebraucht. Sie haben gewöhnlich die Zusammensetzung von 2–8% Cu und 3–15% Sb ausser Zinn und einer kleinen Menge von Blei. Auf Grund unserer strukturellen Untersuchung wurden einige Legierungen unter diesen zu Versuchen ausgewählt, und

Tab. IV

Nr. der Proben	Zusammensetzung			
	Sb%	Cu%	Sn%	Pb%
1	0	3	97	—
2	0	5	95	—
3	0	7	93	—
4	0	10	90	—
5	4	0	96	—
6	4	3	93	—
7	4	5	91	—
8	4	7	89	—
9	7	0	93	—
10	7	3	90	—
11	7	5	88	—
12	7	5	87	I
13	7	7	86	—
14	10	0	90	—
15	10	3	97	—
16	10	5	85	—
17	10	5	84	I
18	10	7	83	—
19	13	0	87	—
20	13	3	84	—

als Resultat konnten die vorzüglichsten Zusammensetzungen nachgewiesen werden.

1. Zusammensetzungen der Proben und ihre mikroskopischen Strukturen

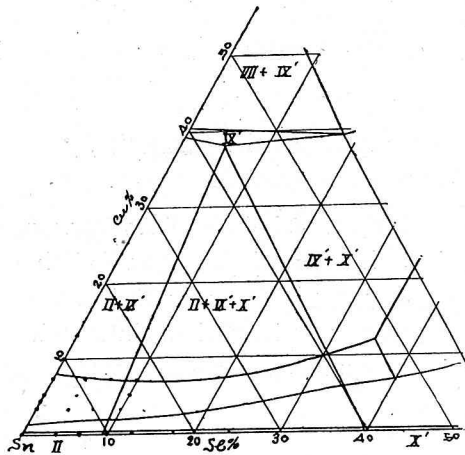
Die Zusammensetzungen von 20 Proben sind in Tab. IV zusammengestellt.

Wie aus Fig. 19 ersichtlich, scheiden die Schmelzen mit $< 7\% \text{Sb}$ und $3\text{--}7\% \text{Cu}$ ausser Sn den sehr harten und spröden Mischkristall IX primär und dann zusammen mit II sekundär aus. Mit der Vermehrung

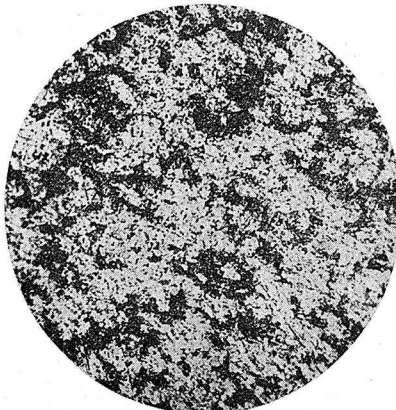
von Sb wachsen hier die Festigkeit und die Härte bei II ebenso wie bei IX, während mit der Vermehrung von Cu derselbe Erfolg sich zeigt, weil die Menge von IX zunimmt, es sei denn, dass im letzten Fall der Einfluss viel bedeutender ist: sie wird dann fest, aber gleichzeitig spröde.

Im Bereich von über $8\% \text{Sb}$ und unter $10\% \text{Cu}$ scheidet sich X' aus, und in dem Masse der Vermehrung von Sb wächst auf die

Fig. 19

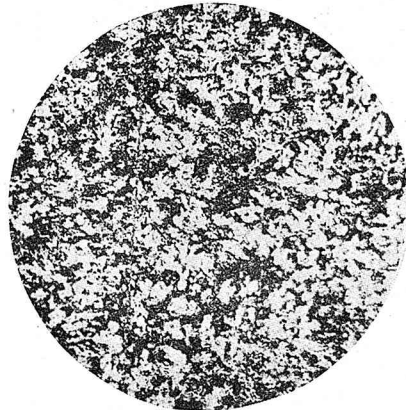


Phot Fig. 12



7%Cu, 4%Sb und 89%Sn

Phot Fig. 13



7%Cu, 7%Sb und 86%Sn

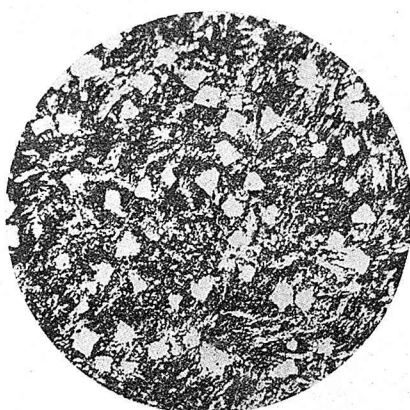


Photo 14. 7%Cu, 10%Sb und 83%Sn

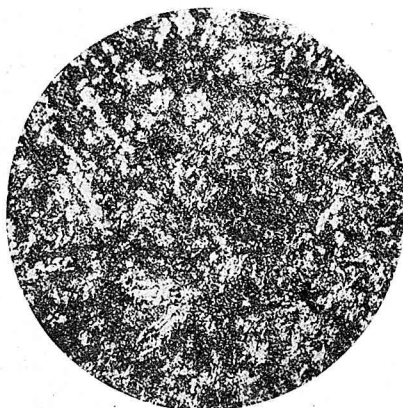


Photo 15. 5%Cu, 4%Sb und 91%Sn

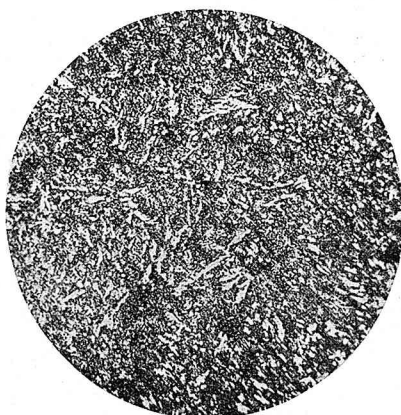


Photo 16. 5%Cu, 7%Sb und 88%Sn

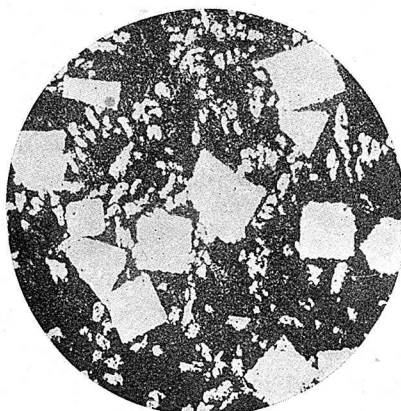


Photo 17. 5%Cu, 10%Sb, 1%Pb und 84%Sn

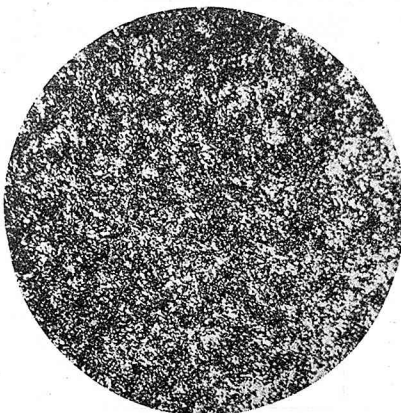


Photo 18. 3%Cu, 4%Sb und 93%Sn



Photo 19. 3%Cu, 7%Sb und 90%Sn

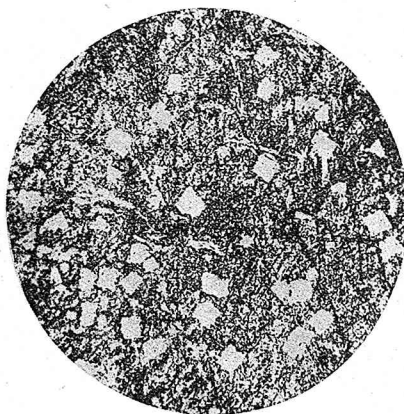


Photo 20. 3%Cu, 10%Sb und 87%Sn

Menge von X'. Da X' so hart ist wie IX', so verändert sich die Legierung dadurch zur Sprödigkeit.

Die Photos Fig. 12-20 geben die Strukturen dieser Legierungen wieder, die bei 100° über dem Schmelzpunkt in die Metallgussform eingegossen werden.

2. Giesserei

Um sich vor der Oxydation des Zinns zu schützen, wird die zu lange Erhitzung der Schmelze versagt. Die mit Kohle bedeckten Schmelzen wurden, wie schon gesagt, auf 100° über den Schmelzpunkten erhitzt und in die Metallgussform von 250° eingegossen. Erhitzt man die Giessform über 200°, so wird die primäre IX'-Kristallart beim Fall der Legierungen aus IX' und II ziemlich gross anwachsen; wenn aber die Form nur bei 100° ist, so wird die Struktur sehr klein gefügt. Beim Fall der Legierungen aus X', IX' und II wird dagegen X'

Tab. V

Zusammensetzung.				Länge der Würfelseite bei X' in mm	Bemerkungen
Sn%	Cu%	Sb%	Pb%		
87	3	10	—	0.05	Giessform bei 100°.
85	5	10	—	0.05	
83	7	10	—	0.05	
87	3	10	—	0.03	
85	5	10	—	0.03	Giessform bei 250°.
84	5	10	I	0.07	
83	7	10	—	0.032	

einiger massen grösser als IX', wenn die Temperatur der Form bei

100 ist; überhaupt war der Einfluss der Formtemperatur auf die Struktur klein. Die exakte Grösse des IX'-Körnchens war schwer zu messen; statt dessen wurde die Länge einer Seite beim Quadratwürfel unter X'-Kristallarten gemessen wie in Tab. V.

Bemerkenswert ist, dass die Kristallgrösse von X' bei der Legierung mit 1% Pb ausserordentlich gross ist. Dagegen wird die Grösse von IX' durch Zusatz von Blei nicht sehr beeinflusst.

3. Zugfestigkeit

Die Versuche wurden nur über die binären Legierungen gemacht. Die Resultate der Messungen sind wie folgt:—

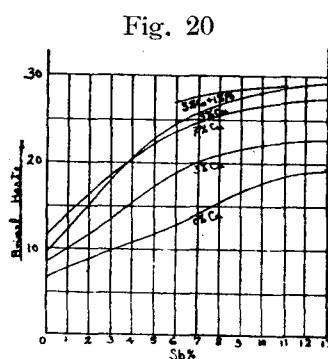
Tab. VI

Zusammensetzung			Zugfestigkeit Kg/mm ²	Ausdehnung %	Querschnitt- verminderung %
Sn%	Cu%	Sb%			
97	3	—	4.21	39.7	36.3
95	5	—	4.91	29.5	25.0
93	7	—	5.56	22.2	10.2
90	10	—	5.64	6.7	6.5
96	—	4	4.18	38.8	85.0
10	—	10	6.12	30.0	50.2
93	—	7	5.55	15.8	43.0

Wie aus der Tabelle ersichtlich, haben die Legierungen des Cu-Sn-Systems bei der Zunahme der Cu-Menge die Festigkeit vermehrt, aber die Ausdehnung bald verloren. Ganz ähnlich werden die Legierungen des Sn-Sb-Systems bei Vermehrung von Sb sich in der Festigkeit vermehren und in der Ausdehnung vermindern; es ist aber bemerkenswert, dass die Festigkeit ebenso wie die Ausdehnung bei der 10%-Sb-Legierung besonders gross sind.

4. Härte

Auf dem Fusse eines Probezylinders, 30 mm in Diameter und 15 mm hoch, wurden die Brinellwerte, wo der Kugeldiameter 10 mm und die Last 500 g war, bestimmt: die Resultate sind wie in Fig. 20 gezeigt.



5. Druckversuch

Jedes Probestück, 14.3256 mm in Diameter und 20.8 mm hoch in der Zylinderform, wurde im Verhältniss von 100 kg. pro. 30 Sekunden,

d. h. 0.62 Kg/mm^2 , mehr und mehr belastet, und für die Kompressibilität in der Genauigkeit von $1/1000 \text{ mm}$ gemessen. Diese Daten werden als Kraft-Deformations-Kurven in Fig. 21 und 22 gezeigt.

Fig. 21

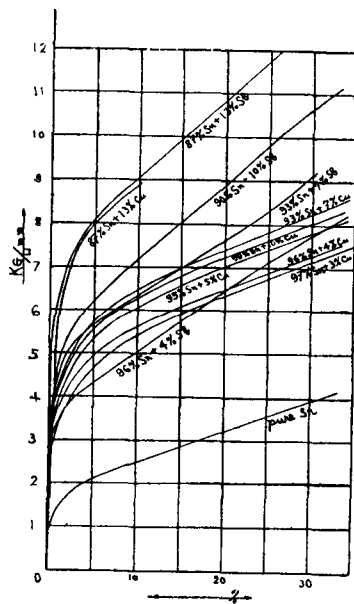
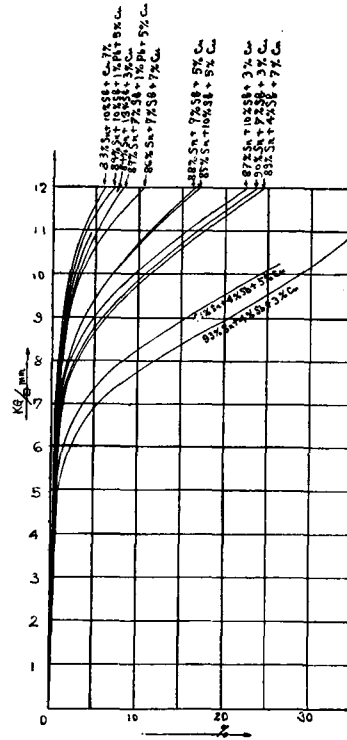


Fig. 22



Wie aus den obigen Untersuchungen ersichtlich, sind die Legierungen mit 3–5%Cu und 7–8.5%Sb die vorzüglichsten. Sie zeigten keine Tendenz zur Seigerung, weil sie den leichteren Mischkristall X' nicht enthalten, so dass sie für grosse ebenso wie für kleine Belastung ohne Befürchtung von Rissebildung wohl gebraucht werden können.

6. Numerische Angabe

In den folgenden Tabellen werden die durch die thermischen Analyse und Elektrowiderstandsbestimmung bekommenen Angabe für die allen Zustandsdiagramm ordentlich gestellt.

Tab. VIII: Kupfer-Zinn¹

Zusammensetzung		Knick und Haltepunkt in °C				
%Cu	%Sn					
95	5	1052				
90	10	996				
85	15	947	791			
80	20	883	791	511		
78	22	851	790	512		
75	25	806	790	510		
73	27	786	512			
72	28	775	745	518		
71	29	765	745	640	542	515
70	30	758	746	635	576	515
69	31	743		640	590	515
67	33	739		580		
66	34	737		578		
65	35	735		648	580	
60	40	721	675			
55	45	702	636	399		
50	50	674	635	398		
48	52	666	636	400		
47	53	662	635	400		
45	55	649	634	399	191	
40	60	624	400			
37	63	615	399	227	190	
35	65	604	398	227	190	
30	70	584	400	227	190	
25	75	552.5	400	227	190	
20	80	515	400	227	190	
15	85	473	400	227	190	
10	90	428	227	190		
7	93	374	227	190		
5	95	351	227	190		
2.5	97.5	287	227			

1) die Ergebnisse der Elektrizitätswiderstandsmessungen.

Tab. IX: Antimon-Zinn²

Zusammensetzung		Knick und Haltepunkt in °C			
%Sb	%Sn				
5	95	242	227		
10	90	253	246		
15	85	299	246		
20	80	315	246		
25	75	340	320	246	
30	70	360		246	
35	65	375		246	
38	62	388	321	245	
40	60	391	320	246	
42	58	400	319	246	
45	55	410	320	295	
50	50	416	344	322	
55	45	438	423	385	323
60	40	470	423	525	
65	35	503	423	325	
70	30	527	423		
75	25	552	423		
80	20	573	423		
85	15	590	422		
90	10	606	453		
95	5	617			

2) die Ergebnisse der Elektrizitätswiderstandsmessungen.

Tab. X: Kupfer-Antimon¹

Zusammensetzung		Knick und Haltepunkt in °C		
%Cu	%Sb			
95	5	1060	643	
90	10	1001	643	
85	15	947	642	462
80	20	867	643	462
75	25	784	642	460
73	27	730	643	458
70	30	698	643	462
68	32	644	643	462
65	35	656	441	
62	38	672	422	
60	40	674	420	
58	42	678	450	420
57	43	680	455	420
55	45	674	525	422
53	47	672	583	420
50	50	658	583	523
45	55	615	583	523
40	60	584	583	521
38	62	579	525	
37	63	569	525	
35	65	559	521	
30	70	545	524	
25	75	528	523	
20	80	538	524	
15	85	553	523	
10	90	573	522	
5	95	594	521	
3	97	607	523	

1) die Ergebnisse der Elektrizitätswiderstandsmessungen.

Tab. XI: Parallelschnitt 5% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C			
%Sb	%Sn	%Cu				
5	95	0	242	227		
"	92.5	2.5	290	236		
"	90	5	356	238		
"	87.5	7.5	402	238		
"	85	10	433	302	241	
"	80	15	484	388	238	
"	75	20	523	389	239	
"	70	25	551	385	239	
"	65	30	578	382	240	
"	60	35	599	382	242	
"	55	40	622	383	242	
"	50	45	644.5	635	389	
"	45	50	670	635	391	
"	40	55	690	634	400	
"	35	60	709	634	470	
"	30	65	720			
"	27.5	67.5	725	515		
"	25	70	740	720	555	530
"	20	75	795	774	550	
"	15	80	890	769		
"	10	85	954	736	585	500
"	5	90	1020	667	610	475
"	0	95	1060	643	460	

Tab. XII: Parallelschnitt 10% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C			
%Sb	%Sn	%Cu				
10	90	0	253	246		
"	87.5	2.5	292	242		
"	85	5	353	258	242	
"	82.5	7.5	397	260	242	
"	80	10	428	385	264	242
"	75	15	482	382	270	242
"	70	20	521	382	280	242
"	65	25	545	381	285	242
"	60	30	573	382	290	242
"	55	35	595	382	303	242
"	50	40	617	384	313	
"	45	45	641	633	383	327
"	40	50	662	632	424	405
"	35	55	680	623	470	401
"	30	60	697	612	470	
"	25	65	706	585	508	
"	22.5	67.5	710			
"	20	70	726	707	550	530
"	15	75	784	733	558	520
"	10	80	885	720	590	480
"	5	85	954	672	475	
"	0	90	1001	643	460	

Tab. XIII: Parallelschnitt 15% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C			
%Sb	%Sn	%Cu				
15	85	0	299	246		
"	82.5	2.5	300	286	242	
"	80	5	349	288	242	
"	77.5	7.5	385	292	242	
"	75	10	421	381	294	242
"	70	15	473	380	301	242
"	65	20	512	280	307	242
"	60	25	536	381	316	242
"	55	30	562	384	323	319
"	50	35	585	385	333	319
"	45	40	608	389	347	
"	40	45	629	622	400	354
"	35	50	651	617	470	405
"	30	55	671	610	470	405
"	25	60	683	585	470	
"	20	65	688	670	555	485
"	17.5	67.5	690			
"	15	70	709	690	600	517
"	10	75	779	707	599	488
"	5	80	880	657	620	
"	0	85	947	643	460	

Tab. XIV: Parallelschnitt 20% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C					
%Sb	%Sn	%Cu						
20	80	0	315	246				
"	77.5	2.5	313	242				
"	75	5	343	312	242			
"	72.5	7.5	381	313	242			
"	70	10	412	379	316	242		
"	65	15	462	381	324	319	242	
"	60	20	502	382	330	319	242	
"	55	25	526	384	339	319	242	
"	50	30	551	388	348	319	242	
"	45	34	574	405	354	323	242	
"	40	40	594	585	445	405	364	
"	35	45	618	552	470	405	372	
"	30	50	640	530	470	405		
"	25	55	662	510	470	405		
"	20	60	671	543	453			
"	15	65	672	525				
"	12.5	67.5	675					
"	10	70	693	670	480			
"	5	75	773	657	630	471		
"	0	80	867	643	460			

Tab. XV: Parallelschnitt 25% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C					
%Sb	%Sn	%Cu						
25	75	0	340	320	246			
"	72.5	2.5	330	319	242			
"	70	5	343	330	319	242		
"	67.5	7.5	376	332	319	242		
"	65	10	403	382	334	319	242	
"	60	15	452	283	343	319	242	
"	55	20	492	387	349	319	242	
"	50	25	516	393	356	319	242	
"	45	30	539	405	365	323	242	
"	40	35	559	550	440	405	370	323
"	35	40	585	530	470	405	372	
"	30	45	609	500	470	405		
"	25	50	631	475	470	405		
"	20	55	655	476	470	405		
"	15	60	665	490	450			
"	10	65	662	495				
"	7.5	67.5	660	603				
"	5	70	677	666	490			
"	0	75	784	642	460			

Tab. XVI: Parallelschnitt 30% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
30	70	0	360	320	246		
"	67.5	2.5	355	338	319	242	
"	65	5	349	319	242		
"	62.5	7.5	373	350	319	242	
"	60	10	397	383	351	319	242
"	55	15	435	393	354	319	242
"	50	20	478	399	363	320	242
"	45	25	500	410	405	370	323
"	40	30	523	510	451	405	372
"	35	35	545	486	470	405	372
"	30	40	576		405	372	
"	25	45	603	477	470	405	372
"	20	50	626	479	470	405	
"	15	55	652	492	453		
"	10	60	661	460	435		
"	5	65	652	455			
"	2.5	67.5	672				
"	0	70	700	643	462		

Tab. XVII: Parallelschnitt 35% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
35	65	0	375	320	246		
"	62.5	2.5	368	356	316	242	
"	60	5	360	319	242		
"	57.5	7.5	375	391	319	242	
"	55	10	391	362	319	242	
"	50	15	422	405	365	320	242
"	45	20	450	405	372	323	242
"	40	25	481	471	405	372	323
"	35	30	508		470	405	372
"	30	35	540		470	405	372
"	25	40	570		470	405	372
"	20	45	598		470	405	372
"	15	50	625		470	405	372
"	10	55	652	498	448		
"	5	60	662	428			
"	0	65	656	443			

Tab. XVIII: Parallelschnitt 40% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
40	60	0	391	320	246		
"	57.5	2.5	384	337	319	242	
"	55	5	374	360	319	242	
"	52.5	7.5	372	319	242		
"	50	10	397	372	320	242	
"	45	15	433	372	365	323	
"	40	20	467	372	323		
"	35	25	487	402	372	323	
"	30	30	512	505	425	405	372
"	25	35	541	514	470	405	372
"	20	40	573	522	470	405	372
"	15	45	599	529	470	405	372
"	10	50	631	536	470	405	
"	5	55	662	510	440		
"	0	60	674	420			

Tab. XIX: Parallelschnitt 45% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
45	55	0	410	320	295		
"	52.5	2.5	398	350	319		
"	50	5	389	366	323		
"	47.5	7.5	385	372			
"	45	10	400	384	372	323	
"	40	15	440	382	372	323	
"	35	20	474	381	372	323	
"	30	25	496	380	372	323	
"	25	30	520	380	372	323	
"	20	35	538	534	380	372	323
"	15	40	574	540	375	372	
"	10	45	603	548	405	372	
"	5	50	642	563	470	405	
"	0	55	678	583	425		

Tab. XX: Parallelschnitt 50% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
50	50	0	416	344	322		
"	45	5	407	395	385	372	365
"	40	10	410	402	384.5	372	362
"	35	15	444	403	386	372	364
"	30	20	479	417	386.5	372	
"	25	25	502	414	385.5	372	
"	20	30	529	423	388	372	
"	15	35	545	430	386	372	
"	10	40	576	559	450	387.5	372
"	5	45	609	568	467	386	372
"	0	50	651	581			

Tab. XXI: Parallelschnitt 60% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C				
%Sb	%Sn	%Cu					
60	40	0	470	423			
"	35	5	463	386	385	372	
"	30	10	459	429	384.5	372	
"	25	15	458	386	372		
"	20	20	489	466	387		
"	15	25	516	472	385.5		
"	10	30	543	487	388.5	372	
"	5	35	557	504	388		
"	0	40	584	521			

Tab. XXII: Parallelschnitt 70% Sb

Zusammensetzung			Knick und Haltepunkt in °C			
%Sb	%Sn	%Cu				
70	30	0	527	423		
"	25	5	510	404	385	372
"	20	10	507	453	385,5	372
"	15	15	501	481	386,5	372
"	10	20	502	496	386,5	
"	5	25	522,5	508	385	
"	0	30	545	524		

Zusammenfassung

- 1) Beim Cu-Sn-System wurde das Gebiet von 60-80%Cu, und beim Sn-Sb-System das Gebiet von 40-60% Sb genau untersucht.
- 2) Das ternäre Gleichgewicht zwischen Cu, Sn und Sb wurde untersucht: γ und δ des Cu-Sn-Systems bilden die ternären Mischkristalle mit γ und δ des Cu-Sb-Systems; ϵ des Cu-Sn-Systems geht im ternären System mit Sb eine Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{Sn}_7$ ein.
- 3) Für die Untersuchung der Lagermetalle ist das Zustandsdiagramm von Nutzen.
- 4) Die Eigenschaften der Sn-reicheren Lagermetalle wurden erörtert.

Meinen herzlichsten Dank spreche ich Herrn Prof. Dr. Chikashige für seinen wertvollen Rat und auch Herrn Masao Kisigami für seine eifrige Hilfe im Laufe der Untersuchung aus.