



PRZEGLĄD TECHNICZNY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE SPRAWOM TECHNIKI I PRZEMYSŁU

WYDAWCA SP. Z O. O. PRZEGLĄD TECHNICZNY

REDAKTORZY INŻ. J. FALKIEWICZ I INŻ. M. THUGUTT

Nr. 25

WARSZAWA, 15 GRUDNIA 1937 R.

Tom LXXVI

WSTĘP: *Drugi zeszyt „Przełądu Technicznego” poświęcony korozji obejmuje — o ile idzie o poruszane w nim tematy — zakres może szerzy od zeszytu pierwszego. Zamieszczając w obu zeszytach obok artykułów o charakterze praktycznym i naukowo-technicznym również prace o charakterze czysto naukowym, pragnęłam — niezależnie od czysto naukowych walorów tych prac — dać tym z Czytelników „Przełądu Technicznego”, którzy stykają się z herozją przede wszystkim na gruncie praktycznym, sposobność zapoznania się z metodyką czysto naukowych badań niektórych jej przejawów, pozornie od praktyki oderwaną. Pozornie tylko, gdyż wiele przyniosły one faktów i wiele wyłoniły idei, które dla praktyki okazały się zasadniczymi.*

Oddając ten drugi i ostatni zeszyt korozyjny „Przełądu Technicznego” do rąk czytelników, spieszę podziękować wszystkim Kolegom polskim za bardzo interesujące prace, jakie zechcieli ogłosić pod moją redakcją, a zwłaszcza Kolegom zagranicznym: prof. Benedicksowi, dr. Daevesowi, dr. Evansowi i dr. Hoarowi, którzy przez przysłanie mi swych cennych artykułów zechcieli podkreślić zainteresowanie rozwojem prac dotyczących korozji w Polsce.

AVANT-PROPOS: *En présentant aux lecteurs le second et dernier numero du „Przełąd Techniczny” consacré aux problemes de la corrosion, je m'empresse à remercier tous mes Collegues polonais des travaux très interessants qu'ils ont voulu publier sous ma redaction et tout specialement mes Collegues étrangers: MM. Prof. Benedicks, Dr. Daeves, Dr. Evans et Dr. Hoar qui, en m'envoyant leurs excellentes communications, ont bien voulu souligner l'intérêt, qu'ils prennent au developpement en Pologne des travaux concernant la corrosion.*

Prof. Dr. ADAM SKĄPSKI.

Prof. dr. E. BEKIER

532. 731 : 546. 3

o szybkości rozpuszczania się metali

Kinetyka procesów, zachodzących w układach niejednorodnych na granicy fazy stałej i ciekłej, do których należą wszystkie procesy korozyjne w cieczach, została ujęta po raz pierwszy w sposób ilościowy przez J. J. Boguskiego¹⁾ w postaci równania:

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot P (C - x), \dots \dots (1)$$

gdzie dm ilość substancji przemienionej w czasie dt , k — stała Boguskiego, P — powierzchnia zetknięcia obu faz, C — stężenie odczynnika w fazie ciekłej przed reakcją, $(C - x)$ — stężenie odczynnika w uważanym czasie. Według powyższego wzoru ilość substancji reagującej na jednostkę czasu jest w każdej chwili proporcjonalna do stężenia odczynnika w fazie ciekłej.

Później W. Nernst²⁾ podał teoretyczne uzasadnienie wzoru Boguskiego, oparte na teorii dyfuzyjnej. Według założeń Nernsta podczas miesza-

nia na granicy obu faz pozostaje nieruchoma warstewka cieczy, przylegająca do powierzchni fazy stałej. Grubość tej warstewki d zależy od intensywności mieszania i maleje w miarę zwiększania ilości obrotów mieszadła. Zakładając następnie, że reakcja, zachodząca na powierzchni zetknięcia się faz, odbywa się z szybkością, praktycznie biorąc, nieskończenie wielką (np. reakcja między magnezem i roztworem kwasu solnego), możemy przyjąć, że rozpuszczanie się metalu będzie zależało od szybkości, z jaką cząsteczki kwasu solnego dyfundują poprzez nieruchomą warstewkę cieczy do powierzchni płytki metalicznej. A ponieważ, wskutek bardzo wielkiej szybkości reakcji, stężenie kwasu w roztworze w bezpośrednim zetknięciu się z płytką będzie równe zeru, szybkość procesu rozpuszczania wyrazi się wzorem następującym:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot P \cdot \frac{C - x}{d}, \dots \dots (2)$$

czyli, że ilość substancji przemienionej na jednostkę czasu jest proporcjonalna do współczynnika dyfuzji D , do powierzchni zetknięcia się faz P i do

¹⁾ J. J. Boguski, Kosmos 1, 528, 575, (1876).

²⁾ W. Nernst, Zeitschrift für physikalische Chemie, 4, 129, (1889).

spadku stężenia odczynnika na jednostkę drogi $\frac{C-x}{d}$ w nieruchomej warstwie ciecży. Z zesta-

wienia równań (1) i (2) wynika: $k = \frac{D}{d}$, to zn., że stała szybkości procesu rozpuszczania zależna jest od współczynnika dyfuzji i grubości warstwy nieruchomej. Przez doświadczalne wyznaczenie wartości stałej k i współczynnika dyfuzji dla substancji reagującej, możemy wyliczyć grubość owej warstwy nieruchomej. Grubość ta dla średniej liczby obrotów mieszadła waha się w granicach 10^{-3} do 10^{-2} cm.

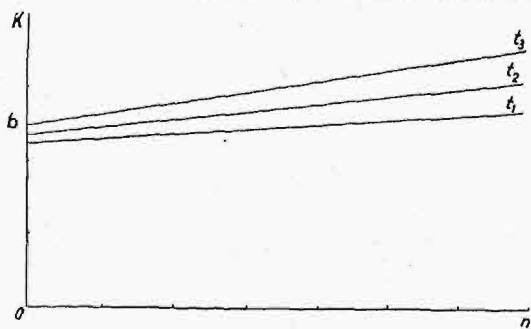
Wpływ intensywności mieszania i wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania się ciał stałych.

Doświadczenia, wykonane na licznych przykładach, wykazały, że wpływ intensywności mieszania na szybkość procesu rozpuszczania się ciał stałych, przy zachowaniu niezmiennej temperatury, daje się przedstawić w postaci funkcji liniowej:

$$k = a \cdot n + b \quad (3)$$

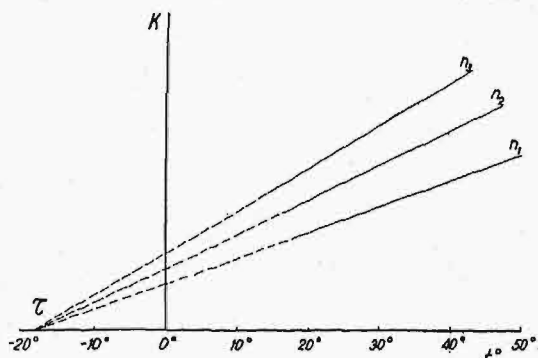
dla $t = const.$,

gdzie n — liczba obrotów mieszadła na minutę, a i b — współczynniki stałe, zależne od charakteru badanego procesu. Współczynnik a jest zależny poza tym od aparatury, t. j. od konstrukcji aparatu, sposobu mieszania, objętości użytej ciecży i t. p., natomiast współczynnik b jest stały dla danego procesu i niezależny od aparatury³⁾ (rys. 1).



Rys. 1.

Podobnie i wpływ temperatury na stałą szybkości procesu o charakterze dyfuzyjnym, przy zachowaniu stałej liczby obrotów mieszadła, daje się



Rys. 2.

przedstawić w postaci zależności liniowej. Wykreślając dla danego procesu zależność stałej k od

³⁾ A. Kleinówna, Roczniki Chemii 5, 138, (1925).

temperatury t w układzie współrzędnych prostokątnych (rys. 2), otrzymamy dla poszczególnych ilości obrotów mieszadła linie proste, przecinające oś temperatur w jednym punkcie τ dla $k = 0$. Ta liniowa zależność stałej k od temperatury daje się wyrazić równaniem:

$$k = R(t - \tau) \quad (4)$$

dla $n = const.$,

gdzie R — współczynnik proporcjonalności między stałą k , a temperaturą, liczoną od wartości $t = \tau$.

Uwzględniając zależność liniową stałej k od intensywności mieszania (równ. 3) i także zależność od temperatury (równ. 4), możemy wyrazić stałą k szybkości procesu rozpuszczania jako funkcję dwóch zmiennych n i t w postaci ogólnego równania⁴⁾:

$$k = (An + B) \cdot (t - \tau) \quad (5)$$

w którym: A — stała zależna od charakteru badanego procesu i od aparatury, B — stała charakterystyczna dla danego procesu, niezależna od aparatury.

Wszystkie powyżej omówione prawidłowości dają się zastosować bez zastrzeżeń tylko do tych procesów w układach niejednorodnych, w których reakcja chemiczna, zachodząca na granicy faz, odbywa się z szybkością bardzo wielką w porównaniu z szybkością dyfuzji. W tych warunkach szybkość dyfuzji, jako proces najpowolniejszy, jest miarodajna dla przebiegu całkowitego procesu rozpuszczania.

Jako główne charakterystyczne cechy takich procesów, które nazwiemy czysto dyfuzyjnymi, należy wymienić następujące: 1) duży wpływ intensywności mieszania na szybkość rozpuszczania się metalu, 2) mały współczynnik temperaturowy stałej szybkości rozpuszczania. Wpływ temperatury na stałą szybkości w układach niejednorodnych dla procesów czysto dyfuzyjnych, znacznie różni się od wpływu temperatury na szybkość reakcji chemicznej w układach jednorodnych. Współczynnik temperaturowy reakcji chemicznej, obliczony na 10° , k_{t+10}/k_t wynosi przeciętnie 2, a dla układów niejednorodnych około 1,2, wykazuje więc wartość charakterystyczną dla współczynnika temperaturowego dyfuzji $D_{t+10}/D_t = 1,2$.

Trzy typy procesów rozpuszczania się metali.

Liczne badania⁵⁾, przeprowadzone nad szybkością rozpuszczania się metali, wykazały, że nawet w przypadkach najprostszych, jak rozpuszczanie się metali w ośrodkach utleniających, dają się stwierdzić odstępstwa od teorii dyfuzyjnej. W przypadkach rozpuszczania się metali w kwasach lub ługach, związanych z wydzielaniem się wodoru, procesy, zachodzące na powierzchni zetknięcia się metalu z cieczą, są bardziej skomplikowane ze względu na występujące tutaj z regu-

⁴⁾ W. Heller, Roczniki Chemii, 8, 445, (1928).

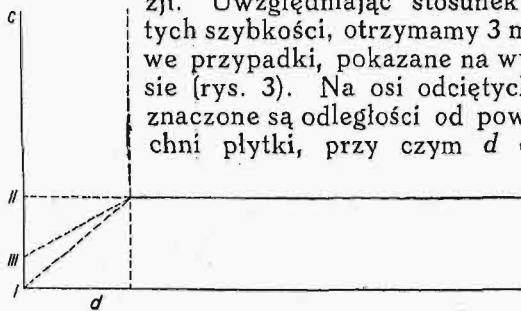
⁵⁾ W Polsce liczne badania nad szybkością rozpuszczania się metali zostały wykonane przez prof. M. Centnerszwera i jego uczniów (częściowo w pracowni fizykochemicznej Uniwersytetu Łódzkiego), następnie przez prof. K. Jabczyńskiego i prof. A. Galeckiego i ich współpracowników, a także w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Wileńskiego.

ły zjawiska pasywności metali i nadnapięcia wodoru⁶⁾.

Uczeni amerykańscy *van Name* i *Hill*⁷⁾ stwierdzili, że szybkość rozpuszczania się różnych metali nie jest jednakowa, jak tego wymaga teoria dyfuzyjna i że szybkość reakcji chemicznej, zachodzącej na powierzchni metalu, może w niektórych razach przebiegać bardzo wolno⁸⁾.

Autorowie ci starają się rozszerzyć teorię procesów w układach niejednorodnych przez uwzględnienie jednocześnie obu czynników, grających zasadniczą rolę w kinetyce tych układów, a mianowicie: szybkość reakcji chemicznej i szybkość dyfuzji.

Uwzględniając stosunek obu tych szybkości, otrzymamy 3 możliwe przypadki, pokazane na wykresie (rys. 3). Na osi odciętych zaznaczone są odległości od powierzchni płytki, przy czym d ozna-



Rys. 3.

cza grubość nieruchomej warstewki cieczy, przylegającej do płytki. Na osi rzędnych oznaczone jest stężenie substancji reagującej w roztworze.

I typ, procesy o charakterze czysto dyfuzyjnym.

W tych procesach szybkość reakcji chemicznej, zachodzącej na powierzchni płytki, jest bardzo wielka w porównaniu z szybkością dyfuzji. Wskutek tego stężenie odczynnika w bezpośrednim zetknięciu z płytką jest równe zeru, $C_0 = 0$, a w warstewce d stężenie wzrasta od 0 do stężenia C , panującego w cieczy poddanej mieszaniu.

W tych warunkach szybkość całkowitego procesu rozpuszczania się metalu jest zależna tylko od szybkości dyfuzji, t. j. od szybkości z jaką do powierzchni płytki dopływają cząsteczki odczynnika, które przy zetknięciu się z płytką zostają natychmiast zużyte w szybkiej reakcji chemicznej. Przebieg całkowitego procesu oddany jest ściśle przez równanie *Boguskiego* (1).

II typ, procesy o charakterze chemicznym.

Szybkość reakcji chemicznej, zachodzącej na powierzchni płytki, jest bardzo powolna w porównaniu z szybkością dyfuzji. Wskutek bardzo powolnego zużycia odczynnika w reakcji chemicznej, stężenie roztworu w bezpośrednim zetknięciu się z płytką, jak również w całej warstewce cieczy nieruchomej jest takie same, jak w pozostałym roztworze, $C_0 = C$. Szybkość całkowitego procesu rozpuszczania jest zależna od szybkości postępu

reakcji chemicznej. Takie procesy charakteryzują się tym, że przebiegają bardzo wolno i wykazują cechy, właściwe reakcjom chemicznym w układach jednorodnych. Szybkość takiego procesu, jak wykażał *M. Centnerszwer*⁹⁾, daje się wyrazić równaniem:

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot C^n \dots \dots \dots (6)$$

to zn., że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia roztworu w pewnej potęgze n , zależnej od charakteru badanego procesu.

III typ, procesy mieszane.

Szybkość reakcji chemicznej i szybkość dyfuzji są do siebie zbliżone. W warstewce cieczy, bezpośrednio stykającej się z płytką, panuje stężenie C_0 , mniejsze od stężenia C w roztworze poddanym mieszaniu. Różnica tych stężeń $C - C_0$, panująca na granicach warstewki nieruchomej d , powoduje dyfuzję odczynnika, obecnego w roztworze, poprzez warstewkę nieruchomą do powierzchni płytki. Jeżeli szybkość reakcji chemicznej nie jest bardzo duża w porównaniu z szybkością dyfuzji, to cząsteczki odczynnika, napływające do powierzchni płytki, nie zostaną całkowicie zużyte, jak to zachodzi w procesach typu I, a jedynie będzie: $C_0 < C$.

Jeżeli przez dm_1 oznaczymy ilość odczynnika, zużywanego w czasie dt przez reakcję chemiczną na powierzchni płytki, a przez dm_2 ilość odczynnika dyfundującego w tym samym czasie przez warstewkę nieruchomą do powierzchni metalu, to otrzymamy na szybkość reakcji, względnie na szybkość dyfuzji, następujące wzory.

$$\frac{dm_1}{dt} = k_1 C_0 \dots \dots \dots (7)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = k_2 (C - C_0) \dots \dots \dots (8)$$

gdzie k_1 współczynnik szybkości reakcji chemicznej, a k_2 — współczynnik szybkości dyfuzji. Zakładając, że oba procesy zachodzą z szybkością jednakową, mamy:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{dm_2}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

skąd

$$k_1 C_0 = k_2 (C - C_0) \dots \dots \dots (10)$$

i

$$C_0 = \frac{k_2 C}{k_1 + k_2} \dots \dots \dots (11)$$

Podstawiając ostatni wyraz do równania (7), otrzymamy:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} C \dots \dots \dots (12)$$

Szybkość rozpuszczania się metalu w procesie mieszanym jest więc, podobnie jak w procesie czysto dyfuzyjnym, proporcjonalna do stężenia roztworu, daje się więc wyrazić wzorem *Boguskiego*. Wartość współczynnika proporcjonalności jest uwarunkowana wzajemnym stosunkiem szybkości reakcji chemicznej i szybkości dyfuzji. W miarę tego, jak jedna z tych szybkości staje się większa niż druga, proces mieszany zbliża się bardziej do

⁶⁾ Dokładny opis procesów rozpuszczania się metali w kwasach i alkaliach, przy jednoczesnym wydzielaniu się wodoru, czytelnik znajdzie w pracy prof. *M. Centnerszvera*, ogłoszonej wspólnie z *W. Hellerem*, p. t. „O mechanizmie rozpuszczania się metali”. *Roczniki Chemii* tom 14, str. 525—559, 1934. W tymże artykule została opisana przez autorów metoda badań szybkości rozpuszczania się metali.

⁷⁾ *R. G. van Name* i *D. U. Hill*, *Amer. Journ. Science*, (4), 42, 301, (1916).

⁸⁾ Porówn. także: *K. Jablczyński* i *E. Hermanowicz*, *Roczniki Chemii*, 6, 466, (1926).

⁹⁾ *M. Centnerszwer* i *I. Eicher*, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 37, 598, (1931).

procesu czysto dyfuzyjnego, względnie do chemicznego.

Van Name i Hill¹⁰⁾, na podstawie zebranego przez nich materiału doświadczalnego, dochodzą do wniosku, że procesy o charakterze czysto dyfuzyjnym występują rzadko, natomiast najczęściej przy rozpuszczaniu się metali spotykamy procesy mieszane. Najlichniesze jednak wyjątki od typu czysto dyfuzyjnego znajdujemy dla tych reakcji między metalami i roztworami, którym towarzyszy wydzielanie się wodoru. M. Centnerszwer, na podstawie licznych swych doświadczeń stwierdza, że w tej dziedzinie procesy, które stosowałyby się do teorii dyfuzyjnej, należą do bardzo rzadkich wyjątków.

Szybkość rozpuszczania się metali w ośrodkach utleniających.

W niniejszym artykule rozpatrzmy w świetle powyższych teorii procesy bardziej proste, a mianowicie rozpuszczanie się metali w ośrodkach utleniających (jak roztwory chlorowców, chlorku żelazowego, cynowego, miedziowego i t. p.). Jako ilustracje przytoczymy niektóre przykłady, wykonane w tutejszym Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu.

W procesach o charakterze czysto dyfuzyjnym, jak już wspomniano, reakcja chemiczna na powierzchni płytki przebiega z szybkością bardzo wielką w porównaniu z szybkością dyfuzji. W tych warunkach miarodajnym dla przebiegu całkowitego procesu rozpuszczania się metalu jest proces najpowolniejszy, t. j. zjawisko dyfuzji. Takie procesy będą wykazywały cechy, charakterystyczne dla zjawisk dyfuzyjnych: duży wpływ intensywności mieszania na szybkość rozpuszczania się metalu i mały współczynnik temperaturowy stałej szybkości procesu. Stała szybkości rozpuszczania powinna w przybliżeniu wzrastać proporcjonalnie do liczby obrotów mieszadła, a współczynnik temperaturowy stałej szybkości, obliczony na $10^0, k_{t+10}/k_t$, powinien być bliski wartości charakterystycznej dla współczynnika temperaturowego dyfuzji: $D_{t+10}/D_t = 1,2$. Wartość τ powinna być równa ok. -23^0 , to zn. znajdować się w tym punkcie (rys. 2), w którym dla roztworów rozcieńczonych linia, wyrażająca zależność współczynnika dyfuzyjnego od temperatury, przetnie oś temperatur.

Przykład takiego typu procesu mamy w przypadku rozpuszczania się kadmu w roztworze chlorku żelazowego: $Cd + 2FeCl_3 = CdCl_2 + 2FeCl_2$ ¹¹⁾.

TABELA 1.

Stałe szybkości k rozpuszczania się kadmu w roztworze chlorku żelazowego.

temperatura	liczba obrotów mieszadła na min n		
	200	300	400
15°	0,0850	0,1243	0,1546
25°	0,1110	0,1508	0,1904
35°	0,1266	0,1818	0,2148

Jak widać z powyższej tabeli, wartość stałej k wzrasta prawie dwukrotnie przy dwukrotnym zwiększeniu liczby obrotów mieszadła (od 200 do 400). Wartość współczynnika temperaturowego

¹⁰⁾ Odnosna literatura jest podana w pracy M. Centnerszvera i W. Hellera, cytowanej przez nas poprzednio w przypisku na str. 854.

waha się ok. 1,2, a punkt przecięcia τ leży przy -25^0 . Podobne zjawisko widzimy także w przypadku rozpuszczania się cyny w chlorku żelazowym¹¹⁾, w obecności niewielkich ilości kwasu solnego.

Charakter dyfuzyjny wykazują również procesy rozpuszczania się miedzi w roztworach chlorku i bromku miedziowego¹²⁾ $Cu + CuCl_2 = 2CuCl$, względnie $Cu + CuBr_2 = 2CuBr$. Dla chlorku miedziowego współczynnik $k_{35^0}/k_{25^0} = 1,22$, $\tau = -17,5^0$, dla bromku miedziowego $-k_{25^0}/k_{15^0} = 1,28$, $\tau = -18^0$.

W procesach należących do II typu, szybkość reakcji chemicznej na granicy faz jest bardzo niewielka w porównaniu z szybkością dyfuzji. Charakterystyczną cechą takich procesów jest ich bardzo powolny przebieg. Szybkość reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni płytki, jako najpowolniejsza, jest miarodajna dla szybkości przebiegu całkowitego procesu rozpuszczania. Procesy takie będą wykazywały cechy charakterystyczne dla reakcji chemicznych, zachodzących w układach jednorodnych: 1) mały albo żaden wpływ intensywności mieszania na szybkość rozpuszczania i 2) duży współczynnik temperaturowy stałej szybkości procesu. Współczynnik ten powinien być równy, albo bliski wartości takiegoż współczynnika dla reakcji chemicznych.

Charakterystycznym przykładem typu chemicznego rozpuszczania się metali jest proces rozpuszczania się cyny w wodnym roztworze chlorku cynowego¹³⁾:

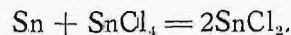


TABELA 2.

Stałe szybkości rozpuszczania się cyny w chlorku cynowym $k \cdot 10^4$.

n	0°	15°	25°
200	23	70	136
400	31	89	165
500	33	100	177

Jak widać z tabeli 2, wpływ liczby obrotów mieszadła n na wartość stałej k jest niewielki. Wartość współczynnika temperaturowego tego procesu znacznie odbiega od wartości właściwych procesom dyfuzyjnym. Średnio wartość współczynnika $k_{t+10}/k_t = 2,0$, jest więc taka, jak dla typowych reakcji chemicznych. Proces rozpuszczania się cyny w chlorku cynowym odbywa się bardzo powoli. Dodanie do roztworu kwasu solnego lub chlorku amonowego wpływa na przyspieszenie procesu rozpuszczania. W miarę wzrostu stężenia tych substancji w roztworze, stała szybkości rozpuszczania prędko wzrasta. Ponieważ kwas solny nawet w dużym stężeniu nie atakuje cyny, wpływ ten należy tłumaczyć w ten sposób, że dodatek kwasu solnego lub chlorku amonowego cofa rozkład hydrolytyczny soli cynowej i powoduje powstawanie związków kompleksowych cyny. Należy przyjąć, że proces rozpuszczania się polega na reakcji po-

¹¹⁾ W. Heller, l. c.

¹²⁾ A. Basiński, Szybkość rozpuszczania się miedzi w solach miedziowych, Roczniki Chemii, 14, 31, (1934).

¹³⁾ E. Bekier i A. Basiński, Szybkość rozpuszczania się cyny w wodnym roztworze chlorku cynowego. Roczniki Chemii, 10, 71, (1930).

między cyną i kompleksem H_2SnCl_6 , wzgl. $(NH_4)_2SnCl_6$, lub jonem $SnCl_6^{2-}$.

Do najpospolitszych procesów, jak już wspomniano, należą procesy mieszane. W tych procesach szybkość reakcji chemicznej i szybkość dyfuzji są do siebie zbliżone. Poza przypadkiem już przez nas omówionym, w którym obie te szybkości są sobie równe, możliwe są również i takie procesy, w których szybkość reakcji chemicznej będzie przewyższała szybkość dyfuzji, lub odwrotnie — szybkość dyfuzji będzie większa od szybkości reakcji chemicznej. W pierwszym przypadku charakter całkowitego procesu będzie się zbliżał bardziej do typu dyfuzyjnego, w drugim — do typu chemicznego. Do typu procesów mieszanych możemy zaliczyć zjawiska rozpuszczania się kadmu i cynku w wodnym roztworze bromu¹⁴⁾:

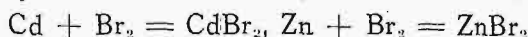


TABELA 3.

Stałe szybkości k rozpuszczania się kadmu w wodnym roztworze bromu.

n	15°	25°
300	0,203	0,290
400	0,253	0,358
500	0,290	0,423

Wpływ intensywności mieszania jest tu dosyć znaczny, podobnie jak w procesach o charakterze dyfuzyjnym. Wpływ jednak temperatury jest większy, niż w procesach czysto dyfuzyjnych. Współczynnik temperaturowy stałej szybkości rozpuszczania się kadmu wynosi $k_{25^\circ}/k_{15^\circ} = 1,42$, a dla niższego przedziału temperatur $k_{20^\circ}/k_{10^\circ} = 1,48$. Natomiast dla temperatur wyższych zbliża się do wartości charakterystycznych dla procesów czysto dyfuzyjnych: $k_{35^\circ}/k_{25^\circ} = 1,28$.

Zjawisko to daje się wyjaśnić w sposób następujący. Obniżenie temperatury w znacznie większym stopniu zmniejsza szybkość reakcji chemicznej, niż szybkość dyfuzji, gdyż współczynnik temperaturowy, obliczony na 10° , wynosi przeciętnie dla reakcji chemicznej 2, a dla dyfuzji — 1,2.

Jeżeli więc obie te szybkości niewiele się od siebie różnią, wtedy w niskich temperaturach szybkość dyfuzji niewiele się zmniejsza, podczas gdy szybkość reakcji spadnie znacznie, zaznaczy się więc bardziej chemiczny charakter procesu. Natomiast w temperaturach wyższych, szybkość reakcji chemicznej znacznie więcej wzrośnie, niż szybkość dyfuzji, będzie więc przeważał charakter dyfuzyjny procesu. Dla procesów rozpuszczania się kadmu i cynku, wskutek dosyć wysokiego współczynnika temperaturowego, kąt nachylenia prostej, wyrażającej zależność stałej k od temperatury (rys. 2), względem osi temperatur, jest większy, niż w przypadku procesów dyfuzyjnych. Punkt przecięcia osi temperatur będzie więc leżał bliżej temperatury 0° , a wartość jego będzie mniejsza, niż dla procesów dyfuzyjnych. Dla kadmu $\tau = -10^\circ$, dla cynku, który zachowuje się analogicznie do kadmu, $\tau = -8^\circ$, a współczynnik temperaturowy dla cynku $k_{25^\circ}/k_{15^\circ} = 1,45$.

¹⁴⁾ A. Basiński, Szybkość rozpuszczania się metali w wodnym roztworze bromu. Roczniki Chemii, 12, 536, (1932).

Do typu procesów mieszanych należy zaliczyć także rozpuszczanie się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego¹⁵⁾, jakkolwiek proces ten nie należy ściśle do zjawisk tu rozpatrywanych, gdyż jest związany z jednoczesnym wydzielaniem się wodoru.

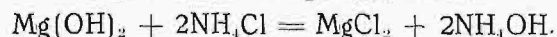
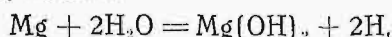


TABELA 4.

Stałe szybkości k rozpuszczania się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego.

n	15°	25°	30°
200	0,1403	0,2090	0,2502
300	0,1683	0,2604	0,3063
400	0,2024	0,3237	0,3630
600	—	0,3721	0,4655

Jak widać z tabeli 4, wpływ intensywności mieszania jest znacznie mniejszy, niż w przypadku procesów czysto dyfuzyjnych (porównaj rozpuszczanie się kadmu w chlorku żelazowym). Wpływ zaś temperatury na szybkość rozpuszczania się magnezu jest znacznie większy, niż dla procesów czysto dyfuzyjnych. Współczynnik temperaturowy dla tego procesu, obliczony dla przedziału temperatur 15° i 25° , wynosi średnio $k_{25^\circ}/k_{15^\circ} = 1,55$, a w przedziale $0^\circ - 10^\circ$ $k_{10^\circ}/k_0 = 1,72$ odbiega więc od wartości, właściwych procesom czysto dyfuzyjnym. W związku z dużą wartością współczynnika temperaturowego dla tej reakcji, otrzymujemy małą wartość na τ , która równa się -6° .

Procesy złożone.

Poza wyliczonymi przez nas trzema typami procesów rozpuszczania się metali, należy jeszcze wyróżnić procesy złożone, w których występują reakcje ze sobą związane. Do takich należy zaliczyć rozpuszczenie się miedzi w chlorku żelazowym¹⁶⁾, które polega na reakcjach następujących:

- $Cu + FeCl_3 = CuCl + FeCl_2$ na powierzchni płytki,
- $CuCl + FeCl_3 = CuCl_2 + FeCl_2$ w roztworze,
- $Cu + CuCl_2 = 2CuCl$ na powierzchni płytki.

Przez działanie chlorku żelazowego na miedź powstaje chlorek miedziawy, który następnie w roztworze utlenia się na chlorek miedziowy. Wytworzony w ten sposób chlorek miedziowy reaguje z miedzią, dając znów chlorek miedziawy. Ten zaś utlenia się z powrotem w reakcji (b) na chlorek miedziowy.

Jeżeli założymy, że wszystkie trzy wymienione reakcje zachodzą bardzo prędko, wtedy miarodajnym dla szybkości rozpuszczania się miedzi będzie proces dyfuzji, t. j. szybkość, z jaką do powierzchni płytki metalicznej dopływają cząsteczki chlorku żelazowego i miedziowego.

¹⁵⁾ E. Bekier i B. Zabłocki, Szybkość rozpuszczania się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego, Roczniki Chemii, 10, 314, (1930).

¹⁶⁾ E. Bekier i St. Trzeciak, Szybkość rozpuszczania się miedzi w wodnym roztworze chlorku żelazowego. Roczniki Chemii, 6, 483, (1926).

Jeżeli stężenie początkowe chlorku żelazowego oznaczymy przez C , a przez $(C-x)$ — stężenie jego w uważanym czasie, to stężenie powstałego chlorku miedziowego wyniesie $x/2$ (z jednej cząsteczki FeCl_3 powstaje $1/2$ cząsteczki CuCl_2), a szybkość procesu rozpuszczania się miedzi będzie proporcjonalna do panującego w danym czasie stężenia obu tych soli:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 P (C-x) + k'_1 P \frac{x}{2} \quad (13)$$

Przyjmując, że współczynniki dyfuzji dla obu soli są sobie równe: $k_1 = k'_1 = k$, otrzymamy z równania (13):

$$\frac{dm}{dt} = k P \left(C - \frac{x}{2} \right), \quad (14)$$

równanie *Boguskiego*.

Ponieważ reakcje chemiczne (a , b i c), związane z tym procesem, przebiegają bardzo prędko w porównaniu z szybkością dyfuzji, rozpuszczanie się miedzi w chlorku żelazowym ma charakter dyfuzyjny.

Jeżeli założymy, że szybkości dyfuzji chlorku żelazowego i chlorku miedziowego są sobie równe, wówczas stałe szybkości rozpuszczania się miedzi powinny być jednakowe zarówno w roztworze czystego chlorku żelazowego, jak i w roztworach zawierających czy to czysty chlorek miedziowy czy też obie te sole. Doświadczenie potwierdza ten wniosek, jak widać z tabeli 5.

TABELA 5.

roztwór	k
FeCl_3	0,2051
$\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$	0,2048
CuCl_2	0,2066

Podobny przykład procesu mieszanego stanowi rozpuszczanie się cyny i miedzi w wodnym roztworze bromu¹⁷⁾.

Inny rodzaj procesu złożonego widzimy na przykładzie rozpuszczania się cyny w roztworze chlorku żelazowego w obecności kwasu solnego¹⁸⁾:

- 1) $\text{Sn} + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ na powierzchni płytki,
- 2) $\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$ w roztworze,
- 3) $\text{Sn} + \text{SnCl}_4 = 2\text{SnCl}_2$ na powierzchni płytki.

Wytworzony w reakcjach (1) i (3) chlorek cynawy, wobec nadmiaru chlorku żelazowego w roztworze, utlenia się na chlorek cynowy, który znów reaguje z cyną, redukując się z powrotem na chlorek cynawy. Mamy więc tu do czynienia ze zjawiskiem analogicznym, jak w przypadku rozpuszczania się miedzi w chlorku żelazowym. Różnica jednak polega na tym, że w poprzednim przypadku oba procesy, składające się na proces złożony, mia-

ły charakter dyfuzyjny. Tutaj natomiast rozpuszczanie się cyny w chlorku żelazowym ma charakter dyfuzyjny, podczas gdy rozpuszczanie się cyny w chlorku cynowym należy do procesów typu chemicznego, gdyż reakcja (3), jak to już wyżej omówiono¹⁹⁾, przebiega bardzo wolno.

Zakładając, że reakcja (2) w roztworze przebiega z wielką szybkością, możemy napisać, że całkowity proces rozpuszczania się cyny w chlorku żelazowym zachodzi według następującego wzoru:

$$\frac{dm}{dt} = P [k_1 (C-x) + k_2 x], \quad (15)$$

gdzie $(C-x)$ oznacza stężenie FeCl_3 , x — stężenie SnCl_4 w uważanym czasie, k_1 — współczynnik zależny od dyfuzji chlorku żelazowego, k_2 — współczynnik kinetyczny reakcji chemicznej (3). Szybkość więc całkowitego procesu jest proporcjonalna do stężenia FeCl_3 i stężenia SnCl_4 , oba jednak współczynniki k_1 i k_2 różnią się znacznie między sobą, gdyż reakcja chemiczna (3) przebiega bardzo wolno. Przyjmując $k_2/k_1 = m$, otrzymamy z równania (15):

$$\frac{dm}{dt} = k_1 P [(C-x) + mx] \quad (16)$$

Wyznaczając doświadczalnie wartość m , możemy wyliczyć współczynnik k_1 dla procesu dyfuzyjnego rozpuszczania się cyny w chlorku żelazowym.

TABELA 6.

FeCl_3	HCl	m	k_1
0,08709 n	0,2 n	0,0	0,3087
0,08740 n	0,5 n	0,1	0,3097
0,08740 n	1,0 n	0,2	0,3077

Szybkość reakcji (3) rozpuszczania się cyny w chlorku cynowym zależy od obecności w roztworze kwasu solnego i zwiększa się w miarę wzrostu stężenia kwasu. Dla małych stężeń kwasu solnego (poniżej 0,2 normalności) reakcja ta jest tak powolna, że można ją całkowicie zaniedbać. Wtedy będzie $k_2 = 0$ i $m = 0$, a przebieg całkowitego procesu daje się wyrazić wzorem (1), podobnie jak dla procesu czysto dyfuzyjnego²⁰⁾. W miarę wzrostu stężenia kwasu solnego szybkość reakcji między cyną i chlorkiem cynowym wzrasta znacznie.

Dla 0,5 normalnego kwasu solnego wartość współczynnika k_2 stanowi 0,1 wartości k_1 , ($m = 0,1$), przy dwukrotnym zwiększeniu stężenia kwasu do 1,0 normalnego, szybkość reakcji (3) wzrasta również dwukrotnie, t. zn. $k_2/k_1 = m = 0,2$ (tabela 6). Wartość współczynnika k_1 pozostaje taka sama, jak widać z powyższej tabeli.

Współczynnik temperaturowy dla chlorku cynowego wynosi 2, zaś dla chlorku żelazowego — $k_{25^\circ}/k_{15^\circ} = 1,24$, jest więc taki, jak dla procesów dyfuzyjnych.

¹⁷⁾ A. Basiński, Szybkość rozpuszczania się metali w wodnym roztworze bromu, l. c.

¹⁸⁾ E. Bekier, W. Łukasiewicz i F. Wejćówna, Szybkość rozpuszczania się cyny w wodnym roztworze chlorku żelazowego, Roczniki Chemii, 14, 1475, (1934).

¹⁹⁾ E. Bekier i A. Basiński, l. c.

²⁰⁾ Porównaj rozpuszczanie cyny w mało zakwaszonych roztworach chlorku żelazowego, opracowane przez W. Hellera, l. c.

Teoretycznie moglibyśmy wyróżnić 3 następujące przypadki procesów złożonych z dwóch reakcji, zachodzących jednocześnie na powierzchni płytki metalowej:

1) proces złożony z dwóch procesów o charakterze dyfuzyjnym, dający się wyrazić ogólnym wzorem:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 P (C - x) + P k_1' p x \quad (17)$$

lub dla $k_1 = k_1'$ (rozpuszczanie się Cu w FeCl₃):

$$\frac{dm}{dt} = k_1 P (C - qx) \quad (18)$$

2) proces złożony z jednego procesu o charakterze dyfuzyjnym i drugiego — o charakterze chemicznym (rozpuszczanie się Sn w FeCl₃ w obecności HCl)

$$\frac{dm}{dt} = P [k_1 (C - x) + k_2 r x^n] \quad (19)$$

3) proces złożony z dwóch procesów o charakterze chemicznym:

$$\frac{dm}{dt} = P [k_2 (C - x)^n + k_2' s x^l] \quad (20)$$

Prof. dr. inż. A. KRUPKOWSKI i inż. S. BALICKI

669 — 154 . 094 . 3

Przebieg utleniania metali ciekłych w wysokich temperaturach *)

Z chwilą, gdy zagadnienie utleniania się metali stałych zostało dostatecznie wyświetlone, wyłania się konieczność wyjaśnienia problemu utleniania metali ciekłych. Poznanie praw procesu utleniania metali ciekłych interesuje nas z dwóch różnych punktów widzenia: metalurgicznego i korozyjnego.

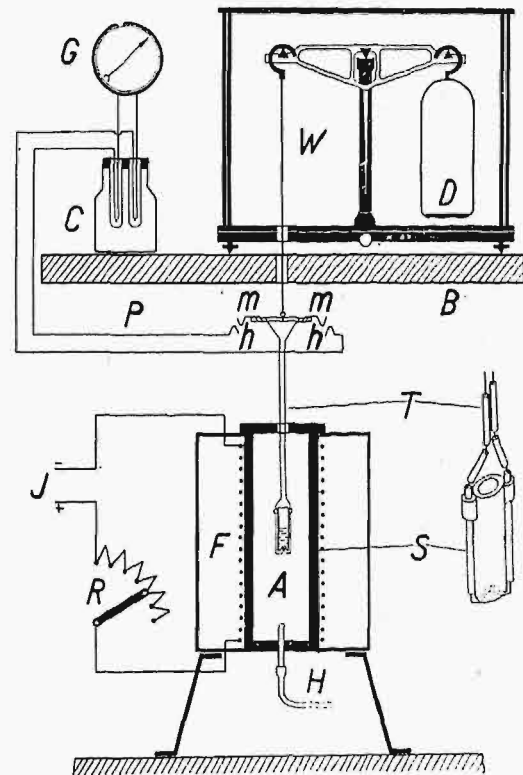
Jeżeli rozpatrujemy przebieg utleniania wyłącznie pod kątem wypalania lub usuwania niektórych domieszek w tym celu, by w końcowym stadium otrzymać żądany skład metalu, wkraczamy wtedy w dziedzinę czysto metalurgiczną, w której zasadniczą rolę odgrywają reakcje utleniania, a kolejność wypalania się poszczególnych składników regulowana jest ich powinowactwem do tlenu. Inaczej się rzecz ma, gdy ciekły metal, wyprodukowany w pożądanym stopniu czystości, znajduje się przez czas dłuższy w kadzi lub w piecu w atmosferze utleniającej, albo też w stadium odlewania. W tych okolicznościach następuje korozja tlenowa, metal nasycy się tlenem, a po przekroczeniu granicy rozpuszczalności tlenu, powierzchnia metalu pokrywa się stałym lub ciekłym tlenkiem.

W praktyce często na powierzchni metalu ciekłego występuje żużel, różniący się własnościami od tlenków danego metalu. Zbadanie roli żużli w kinetyce utleniania metali nie jest zagadnieniem łatwym i podchodzić należy do niego ze zrozumiałą ostrożnością. Z tego też względu zajęliśmy się wpieryw utlenianiem ciekłych metali w „czystej formie”, to jest niepokrytych żadnym żużlem. Dopiero zdobycie dostatecznego materiału doświadczalnego umożliwi nam dalsze studia nad utlenianiem się metali pokrytych różnymi żużlami.

Dziedzina utleniania się metali ciekłych pozostawała dotychczas właściwie nieznaną; jedyne

głębsze badania przedsięwzięte przez *Bircumschawa* i *Prestona*¹⁾ nad utlenianiem ciekłej cyny, nie dały pozytywnych rezultatów.

Metoda pomiarów. Instalacja pokazana schematycznie na rys. 1 pozwala śledzić postęp



Rys. 1.

utleniania w danej atmosferze gazu w stałej temperaturze pieca, którą odczytać można na galwanometrze G. Najistotniejszą cechą urządzenia jest to, że tygiel S umocowany jest na termopieczwie T, które z kolei podwieszono jest na ramieniu czułej wagi W. Celem wprowadzenia do obwodu galwa-

*) Z tej dziedziny zostały ogłoszone następujące prace: pod wspólnym nazwiskiem (A. Krupowski i S. Balicki) na Międzynarodowym Kongresie Odlewniczym w Düsseldorfie w r. 1936 i w Hutniku 9. 1937. 133, oraz pod nazwiskiem jednego z nas (A. Krupowskiego) na Międzynarodowym Kongresie Badania Materiałów w Londynie 1937, Grupa A. str. 38.

¹⁾ L. L. Bircumschaw i G. D. Preston, Phil. Magazin. 21. 1936. 686.

nometru G wskazującego temperaturę tygla, końce termoogniwa mm zahacza się od czasu do czasu o kontakty hh nowej pary drutów P , składającej się z tych samych metali, co termoogniwo. Piec oporowy F , dobrze zaizolowany, utrzymuje stałą temperaturę w granicach ok. 5°C . Opornica niklowa R łagodzi chwilowe wahania sieci elektrycznej. Piec przykryty jest pokrywą, w której znajduje się otwór, umożliwiający przepuszczenie termoogniwa.

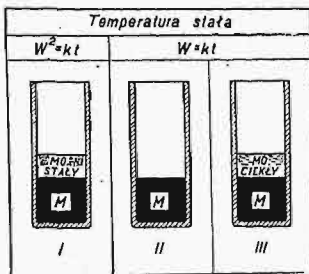
Badania można przeprowadzić w atmosferze jakiegokolwiek gazu, wprowadzając go w dostatecznej ilości przez rurkę H . Topienie metali rozpoczynało się w atmosferze wodoru lub azotu, poczem po osiągnięciu właściwej temperatury następował proces utleniania ciekłego metalu w tlenie lub w powietrzu. Tlen napływał od dołu przez rurkę H , natomiast w doświadczeniach w atmosferze powietrza rurka H pozostawała zamknięta, a otwór w pokrywie górnej części pieca umożliwiał powietrzu swobodny dostęp. Ciągłe ważenie tygla i notowanie przyrostu ciężaru, spowodowanego pochłanianiem tlenu, pozwoliło ustalić przebieg utleniania się ciekłego metalu w zależności od czasu.

Tygły używane do utleniania metali ciekłych muszą być szczelne i specjalnie odporne na działanie tlenków metalowych. Stwierdziliśmy, że najbardziej nadają się tutaj tygły alundowe i spinelowe.

Formy utleniania się metali ciekłych.

Obserwując przebieg utleniania się metali ciekłych, można wyróżnić trzy najważniejsze grupy zjawisk:

1) utlenianie się metali o małej granicy rozpuszczalności tlenu, przy czym wytworzony tlenek występuje w stanie stałym,



Rys. 2.

2) utlenianie się metali, wyróżniających się dużą granicą rozpuszczalności tlenu, na których powierzchni nie tworzy się żaden tlenek,

3) utlenianie się metali pokrywających się ciekłym tlenkiem.

Te trzy postacie utleniania ciekłych metali z znaczeniem reguł, według których odbywa się proces pochłaniania tlenu, wskazuje schematycznie rys. 2. Zanalizujemy bliżej przebieg tych zjawisk.

Występowanie tlenku stałego.

Gdy zdolność rozpuszczania się tlenu w danym metalu jest niewielka, wówczas na jego powierzchni zjawia się warstwa tlenku, który jest w formie stałej, o ile temperatura jego topienia jest wyższa, niż temperatura doświadczenia. W tym wypadku utlenianie się ciekłego metalu odbywa się tak samo, jak metalu stałego. Mamy tutaj do czynienia z procesem dyfuzyjnym tlenu i metalu, przy czym szybkość utleniania w stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy wytworzonego tlenku, a więc maleje szybko z biegiem czasu. Tę formę przebiegu utleniania metali ciekłych

można wyrazić tymi samymi wzorami, co utlenianie metali stałych, omówione szczegółowo i interesująco w zbiorowej publikacji, wydanej w 1935 r w Londynie przez Departament badań naukowych i przemysłowych²⁾.

Utlenianie tej kategorii metali ciekłych w stałej temperaturze w zależności od czasu można ująć w następujące równania:

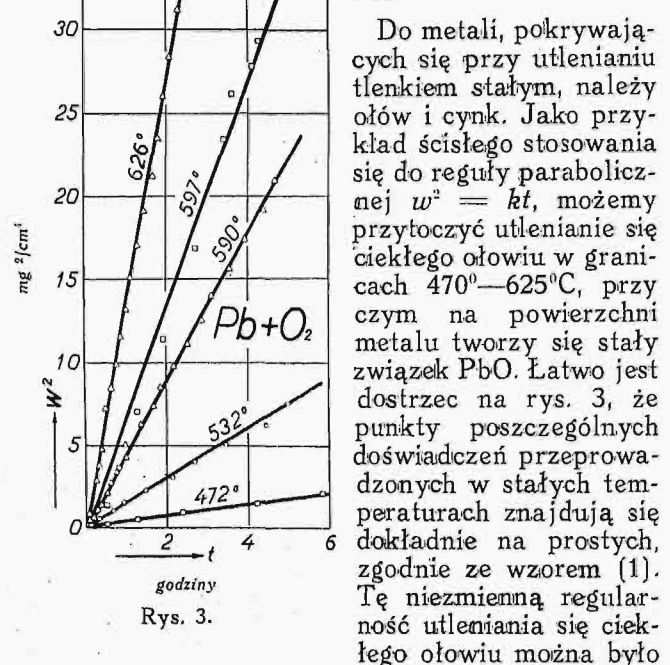
$$w^2 = kt \dots \dots \dots (1)$$

$$w = c \sqrt{t e^{-\frac{A}{2RT}}} \dots \dots \dots (2)$$

$$k = c^2 e^{-\frac{A}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

gdzie w oznacza ilość tlenu zaabsorbowanego przez jednostkę powierzchni, t — czas, k i c współczynniki charakteryzujące szybkość utleniania się w stałej temperaturze. Zmiana szybkości utleniania w zależności od temperatury związana jest z wielkością współczynnika A , wyrażającego wartość tak zwanej energii aktywacji.

Z powyższych wzorów wynika, że przebieg utleniania się ciekłych metali w jakiegokolwiek stałej temperaturze wyznaczają tylko dwie stałe: c i A .



Rys. 3.

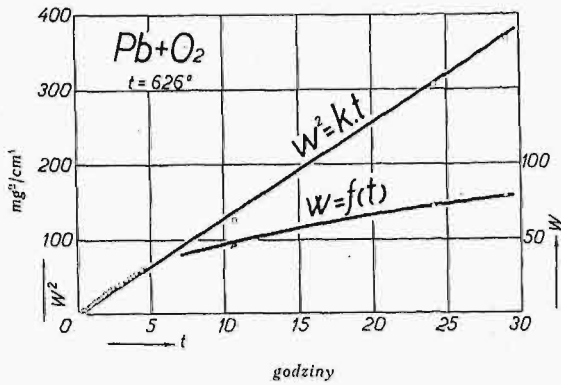
Do metali, pokrywających się przy utlenianiu tlenkiem stałym, należy ołów i cynk. Jako przykład ściśle stosowania się do reguły parabolicznej $w^2 = kt$, możemy przytoczyć utlenianie się ciekłego ołowiu w granicach 470° — 625°C , przy czym na powierzchni metalu tworzy się stały związek PbO . Łatwo jest dostrzec na rys. 3, że punkty poszczególnych doświadczeń przeprowadzonych w stałych temperaturach znajdują się dokładnie na prostych, zgodnie ze wzorem (1). Tę niezmienną regularność utleniania się ciekłego ołowiu można było

stwierdzić nawet w eksperymentach długotrwałych, trzydziestogodzinnych, jak świadczy o tym rys. 4, obrazujący osiągnięte wyniki w dwóch różnych skalach. Zależność współczynnika szybkości utleniania się ciekłego ołowiu k od temperatury wskazuje rys 5, z którego można wyznaczyć graficznie dwie stałe c i A .

Cynk po przekroczeniu granicy nasycenia tlenem, równej $0,005\%$, utlenia się według tych samych reguł, co i ołów, lecz znacznie wolniej. Powyżej 715°C ciekły cynk zaczyna zlepkka parować, wskutek czego następuje pozorny spadek współczynnika szybkości utleniania k , jak to widać na rys. 6.

²⁾ Review of oxidation and scaling of heated solid metals, U. R. Evans, L. B. Pfeil, A. B. Winterbottom, J. C. Hudson, T. E. Rooney, J. S. Dunn, F. J. Wilkins, S. A. Main, L. B. Pfeil. Londyn, 1935.

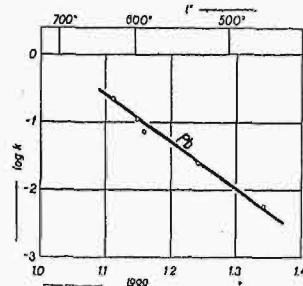
Doświadczenia z utlenianiem ciekłego ołowiu i cynku przeprowadzaliśmy w atmosferze powietrza; wyniki te są prawie identyczne z tymi, jakie się otrzymuje w czystym tlenie. Podobna tożsamość



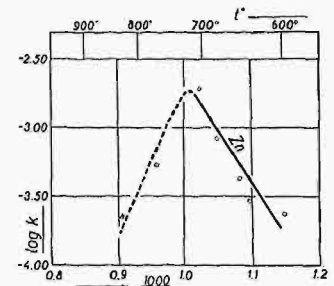
Rys. 4.

tygla h , która nie odgrywa żadnej roli przy pracy w czystym tlenie. Charakterystyczną różnicę między utlenianiem się tych metali w powietrzu i w środowisku czystego tlenu podkreśla schemat rys. 7.

Wprowadzie utlenianie w powietrzu w ustalonych warunkach w danej temperaturze przebiega po-



Rys. 5.



Rys. 6.

utleniania w czystym tlenie i w powietrzu daje się również zaobserwować w metalach stałych. Zjawisko to można wytłumaczyć w sposób następujący. Dyfuzja tlenu do metalu poprzez warstwę wytworzonego tlenku odbywa się zwykle z małą szybkością. Z tego też powodu zapotrzebowanie na tlen w tyglu jest stosunkowo nieznaczne, a ewentualne zubożenie w tlen w najbliższym sąsiedztwie tlenku metalowego, nawet przy pracy w atmosferze powietrza, jest również małe i wyrównywa się przez dyfuzję. Różnica pomiędzy utlenianiem w czystym tlenie i w powietrzu, mogłaby zaistnieć dopiero przy dość znacznej szybkości utleniania.

Utlenianie się drogą rozpuszczania tlenu.

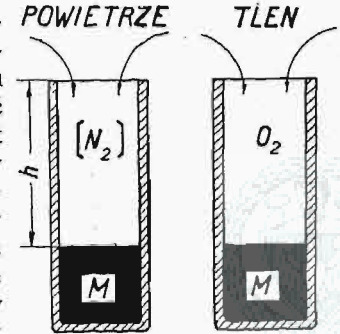
Gdy granica roztworu tlenu w metalu ciekłym sięga dosyć daleko, w takim razie nie tworzy się ochronna warstwa tlenków i tlen przenika wprost do metalu. Szybkość utleniania w czystym tlenie jest w danej temperaturze stała, co wyrażamy wzorem

$$w = kt \quad (4)$$

Z tego wysnuwamy wniosek, że głównym regulatorem procesu utleniania jest opór na granicy fazy, ciekłej i gazowej, na jaki natrafia tlen, dyfundując do metalu. Natomiast zmiana koncentracji metalu ciekłego, wskutek jego stopniowego nasycania się tlenem, nie wpływa w sposób uchwytyny na przebieg utleniania.

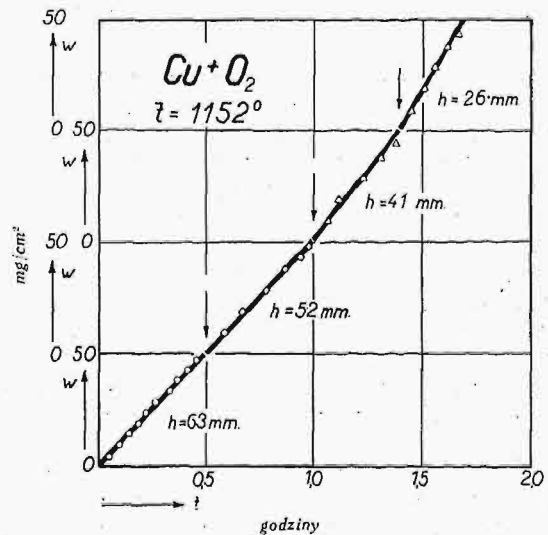
Do grupy metali utleniających się przez bezpośrednie rozpuszczanie tlenu, należy zaliczyć srebro i miedź w pierwszej fazie utleniania. Ponieważ metale te szybko absorbują tlen, z tego też powodu przy prowadzeniu badań w atmosferze powietrza, w bliskości powierzchni metalowej koncentracja tlenu spada bardzo szybko tak, że w najbliższych warstwach przestrzeni tygla pozostaje prawie czysty azot. Stąd jest rzeczą jasną, że w tym wypadku duże zapotrzebowanie tlenu nie może być zaspokojone w dostatecznej mierze przez jego odpowiednie zaofiarowanie, wskutek czego dalsza intensywność utleniania spada do poziomu uwarunkowanego jedynie szybkością dyfuzji tlenu w przestrzeni tygla, wzbogaconej w azot. Im tygły są wyższe, tym warunki dopływu tlenu do wnętrza tygla z zewnątrz są cięższe i utlenianie odbywa się coraz wolniej, w miarę wzrostu swobodnej wysokości

dobnie jak i w czystym tlenie ze stałą szybkością, w myśl wzoru (4), zachodzi tu jednak zasadnicza różnica, gdyż w tym ostatnim wypadku na wartość współczynnika k wywiera wpływ dominujący wysokość swobodnej przestrzeni tyglowej h , wzbogaconej w azot. Najlepszą ilustracją wpływu wysokości h na wartość współczynnika k jest rys. 8, odzwierciedlający utlenianie miedzi w środowisku powietrza, gdy do tygla co pewien czas dorzuca się nowe porcje metalu. Obserwujemy tutaj stopniowy wzrost intensywności utleniania w miarę wypełniania tygla.



Rys. 7.

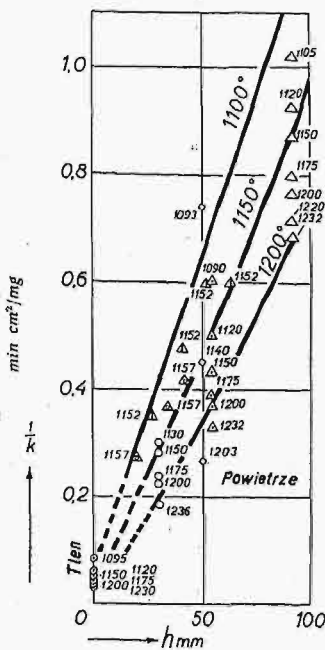
Wpływ wysokości h na bieg utleniania ciekłej miedzi jeszcze bardziej uwydatnia się, gdy bada się funkcję $1/k = f(h)$, czyli zależność odwrotności współczynnika szybkości utleniania od wyso-



Rys. 8.

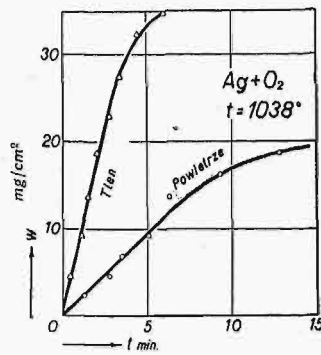
kości. Wykonany w myśl tej koncepcji rys. 9, oparty na wielu doświadczeniach, najdowodniej przekonywa nas, że utlenianie ciekłej miedzi w po-

wietrzu w dużym stopniu zależy od swobodnej wysokości tygla.



Rys. 9.

Różnicę pomiędzy utlenianiem się w czystym tlenie i w powietrzu można zauważyć w doświadczeniach ze srebrem; unaocznia ją rys. 10, ilustrujący utlenianie ciekłego srebra w temperaturze 1038°C w tyglu o swobodnej wysokości



Rys. 10.

75 mm Eksperyment ten pouczył nas, że granica nasycenia się tlenem tego metalu w bliskości punktu krzepnięcia wynosi 0,15% w powietrzu i 0,26% w czystym tlenie.

Tworzenie się ciekłego tlenku.

Wreszcie najciekawszy rodzaj utleniania się ciekłych metali jest ten, gdy na powierzchni tworzy się tlenek w stanie ciekłym. Doświadczenie wykazuje, że w danej temperaturze takie metale utleniają się ze stałą szybkością zgodnie z wzorem (4). Z tego wynika, że opór dyfuzyjny ciekłych tlenków jest nikły, a działa tu jedynie opór na granicy fazy ciekłej i gazowej tak, że w rezultacie utlenianie się metalu ciekłego o swobodnej powierzchni lub pokrytego ciekłym tlenkiem zachodzi z równą intensywnością. A więc druga i trzecia grupa metali utlenia się według tych samych zasad.

Mieszane formy utleniania.

Są metale, które w różnych temperaturach ujawniają wszystkie trzy formy utleniania; do takich metali należy np. ciekła miedź. Tak więc w początkowym stadium utleniania pochłania ona tlen aż do granicy rozpuszczalności, nie pokrywając się żadnym tlenkiem, po czym, po całkowitym nasyceniu się tlenem, następuje drugi okres utleniania i odbywa się ono poprzez warstwę narastającego tlenku, który jest stały w niższej, a ciekły w wyższej temperaturze.

Rys. 11 charakteryzuje przebieg tego szczególnego procesu utleniania się ciekłej miedzi w atmosferze powietrza w trzech różnych temperaturach, przy czym wysokość swobodnej przestrzeni tygla równa była 50 mm. Na izotermie utleniania się w 1093°C widać wyraźnie załamanie prostej, odpowiadające osiągnięciu przez miedź granicy nasycenia. Określa ono początek tworzenia się stałego tlenku miedzi na powierzchni metalu. Następujące w tym momencie zahamowanie intensywności utleniania,

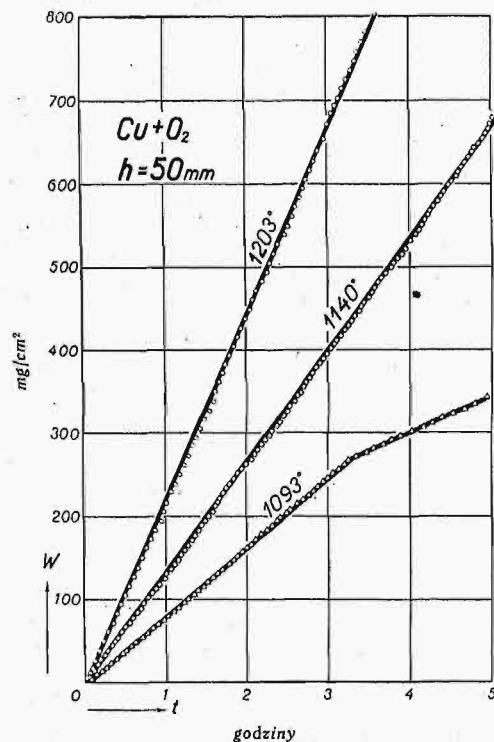
spowodowane formowaniem się warstwy ochronnej tlenku, znajduje swój wyraz w zmianie biegu linii.

Na dwóch pozostałych izotermach — 1140°C i 1203°C nie widzimy żadnej nieciągłości, mimo przekroczenia granicy rozpuszczalności tlenu w miedzi. Ten fakt można objaśnić tą okolicznością, że tworzący się tutaj tlenek był ciekły i z tego powodu nie stawał wyraźnego oporu dyfundującemu tlenowi, aczkolwiek grubość jego warstwy dochodziła do kilkunastu milimetrów.

Zestawienie ogólne.

Całość osiągniętych wyników pracy nad utlenianiem się cynku, ołowiu, srebra i miedzi wskazuje tablica 1, w której podane są wzory oraz odpowiednie zakresy temperatur.

Pierwszy więc wyłom w poznaniu praw utleniania się ciekłych metali został dokonany. W związku z tym można zapytać, jakie jest praktyczne znaczenie tych badań. Ażeby odpowiedzieć na to pytanie, pozwolę sobie przytoczyć interesujące poglądy na temat korozji tlenowej, które wygłosił prof. A. Portevin w bieżącym roku na Kongresie Międzynarodowym w Londynie. Dadzą się one streścić mniej więcej w sposób następujący: „Znajomość praw, według których zachodzi korozja tlenowa metali w wysokich temperaturach, pozwoli znaleźć i zastosować najwłaściwsze środki zapobiegawcze przeciwko szkodom, które ona wyrządza. Należy zwalczać korozję samą korozją, co w odniesieniu do ciekłych metali oznacza, że należy wytworzyć na nich ochronną warstwę takiego tlenku metalowego, przez który tlen dyfunduje z trudnością. Takim tlenkiem, wykazującym duży opór dyfuzyjny, jest naprzykład tlenek aluminium.



Rys. 11.

Widzimy więc, że odsłaniają się nowe perspektywy przed zagadnieniem skutecznej ochrony metali ciekłych przeciw ich nadmiernemu utlenianiu się. Jak można już obecnie sądzić, jedynie tlenek stały

T A B E L A 1.
Stałe szybkości utleniania metali ciekłych
 w — ilość tlenu mg zaabsorbowanego przez cm^2 pow., t — czas w min.

Metal	Równania utleniania	Atmosfera	St a ł e	Zakres temperatur	U w a g i
Zn	$w = c \sqrt{t} e^{-\frac{A}{2RT}}$	Powietrze	$c = 0,34 \text{ g/cm}^2 \text{ min}^{1/2}$ $A = 35100 \text{ Kal/Mol}$	600 — 700° C	$t > 715^\circ \text{C}$ słabe parowanie
Pb	"	"	$c = 3,39 \text{ g/cm}^2 \text{ min}^{1/2}$ $A = 31800 \text{ Kal/Mol}$	470 — 626° C	$t > 626^\circ \text{C}$ słabe parowanie
Ag	$w = cte^{-\frac{B}{RT}}$	Powietrze	$c = 0,101 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ $B = 10200 \text{ Kal/Mol}$	992 — 1035° C	$t > 1035^\circ \text{C}$ słabe parowanie Wzór słuszny w pierwszym okresie utleniania (8 minut)
Cu	$w = \frac{t}{ae^{\frac{A}{RT}}}$	Tlen	$a = 0,03 \text{ cm}^2 \text{ min/g}$ $A = 21000 \text{ Kal/Mol}$	1100 — 1200° C	
Cu	$w = \frac{t}{ae^{\frac{A}{RT}} + bhe^{\frac{B}{RT}}}$	Powietrze	a i A jak wyżej $B = 10800 \text{ Kal/Mol}$ $b = 0,15 \text{ cm}^3 \text{ min/g mm}$ dla $h = 30 - 55 \text{ mm}$ $b = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ min/g mm}$ dla $h = 92 \text{ mm}$	1100 — 1200° C	$d = 10 - 30 \text{ mm}$

może odegrać rolę zabezpieczenia przeciw korozji metalu ciekłego w temperaturach wysokich, natomiast tlenek ciekły nie stanowi pod tym względem żadnej jego ochrony, gdyż przepuszcza tlen z ogromną łatwością.

Wnioski.

1) Utlenianie się metali ciekłych, pokrywających się tlenkiem stałym w danej temperaturze, stosuje się do reguły parabolicznej $w^2 = kt$. W miarę przebiegania procesu szybkości utleniania się tych metali spada znacznie, co świadczy, że tlenki chronią do pewnego stopnia te metale od korozji tlenowej w temperaturach wysokich. Utlenianie się tych metali w powietrzu i w czystym tlenie odbywa

się z tą samą intensywnością. Do tej grupy należą cynk i ołów. W temperaturach wyższych poczynają metale parować i wskutek tego powodują zamęcenie przebiegu doświadczeń.

2) Utlenianie się metali ciekłych o dużej granicy rozpuszczalności tlenu lub też pokrytych ciekłym tlenkiem, przebiega zgodnie z regułą linii prostej $w = kt$. W danej temperaturze szybkość utleniania jest stała i dosyć znaczna, z tego też powodu na intensywność utleniania w powietrzu wpływają w znacznym stopniu warunki doświadczalne (wysokość tygli, koncentracja tlenu w atmosferze gazowej). Ciekły tlenek nie stanowi skutecznej ochrony przeciw szkodom, spowodowanym korozją tlenową. Do tej grupy metali należą srebro i miedź.

Prof. dr. C. BENEDICKS, Stockholm

620.193.5

Działanie gorącej ściany jako przyczyna korozji

Próbując wnioskować z temperatury elektrycznie ogrzanego drucika platynowego, zanurzonego w przepływającej cieczy, o jej zdolności chłodzącej, autor stwierdził wiele lat temu, że drucik platynowy prawie stale stąpił się w tych warunkach¹⁾, gdyż w pewnym punkcie ogrzewał się do temperatury, przewyższającej punkt topliwości platyny.

Okazało się, że jedynym sposobem uniknięcia tej niedogodności było bardzo staranne odgazowanie cieczy przez dłuższe wygotowywanie jej, lub praca pod niskim ciśnieniem. Opisane zjawisko przedstawia się w istocie następująco: na pewnych miejscach ogrzewanego ciała o temperaturze nieco wyższej niż pozostałe, lub na ostrych rysach roz-

puszczony w cieczy gaz, zwykle powietrze — wydziela się, tworząc pierwotnie drobne, lecz bardzo silnie przylegające bańki. To przeszkadza cieczy w jej działaniu chłodzącym w tych miejscach, co powoduje znaczny wzrost temperatury, a to w dalszym ciągu prowadzi do zwiększonego wydzielania się gazu na tychże miejscach, oraz do lokalnego, jeszcze znacznieszego podnoszenia się temperatury.

To działanie gazu, wydzielonego z cieczy i osadzonego na gorącej ścianie, przedstawia dość ściśle analogię z działaniem znanym od bardzo dawna i określanym jako „działanie zimnej ściany”. Dla jaśniejszego przedstawienia rzeczy, założmy istnienie „fazy mieszanej”, składającej się z powietrza i wody.

Jeżeli ta faza jest gazową, wiemy iż osadza ona wodę w miejscach zimnych (gdy jesteśmy poniżej temperatury skraplania).

Przeciwnie, jeżeli faza jest ciekłą, stwierdzamy że, jak to właśnie wyjaśnialiśmy, osadza się powietrze w miejscach gorących.

Ponieważ pierwsze działanie określa się jako działanie zimnej ściany, jest rzeczą zupełnie naturalną określić to drugie jako „działanie gorącej ściany”²⁾.

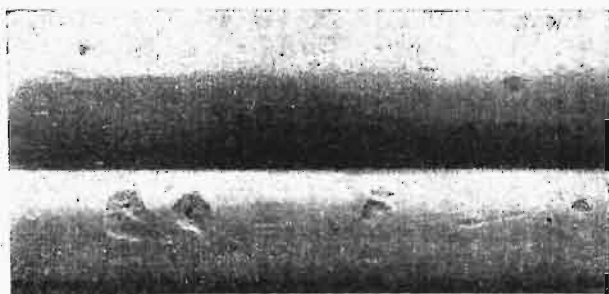
Możemy powiedzieć, że w obu wypadkach przyczyna fizyczna jest ta sama. Wydzielanie zachodzi rzeczywiście: 1) jeśli woda jest mniej „rozpuszczalna” w powietrzu w niskiej temperaturze, 2) gdy powietrze, nota bene o stałym ciśnieniu, jest mniej rozpuszczalne w wodzie w temperaturach wyższych.

Działanie zimnej ściany, jak to ostatnio wykazał Dr. U. R. Evans³⁾, może być przyczyną pewnego rodzaju korozji, którą trudno wyjaśnić w jakikolwiek inny sposób. Wspomniany autor pisze: „Gdy ochładzamy wilgotny gaz, wilgoć osadza się na powierzchniach metalicznych, wywołując rodzaj korozji, nieznaną w wyższej temperaturze”.

Z drugiej strony „działanie gorącej ściany” jest bardzo poważną przyczyną korozji, jak to wykazuje autor niniejszego artykułu^{2, 4, 5)}. Łatwo zrozumieć, że punkt, wykazujący silne lokalne przegrzanie, będzie o wiele łatwiej zaatakowany, niż otaczający metal. Za przyczynę zasadniczą zwiększonej korozji możemy przyjąć to, iż elektrolityczna prężność roztwórca danego metalu (potencjał elektrolityczny) wzrasta znacznie wraz z temperaturą⁶⁾, lokalnie zwiększony atak może również pochodzić od zwiększonego działania „nierównomiernego dostępu powietrza” (differential aeration), wywołującego równocześnie wzmożone działanie ogniw lokalnych. Możemy nawet przyjąć udział „czystego działania chemicznego” cieczy, intensywniejszego w wyższej temperaturze, jako przyczynę silnych wżerów lokalnych (pitting).

W każdym razie przegrzania lokalne, jako wynik działania gorącej ściany, wywołują często bardzo niebezpieczne nagryzanie wgłębne w wybitnie krótkim czasie.

Podamy dwa przykłady. Rys. 1 obrazuje powszechnie spotykany typowy wewnętrzny wygląd

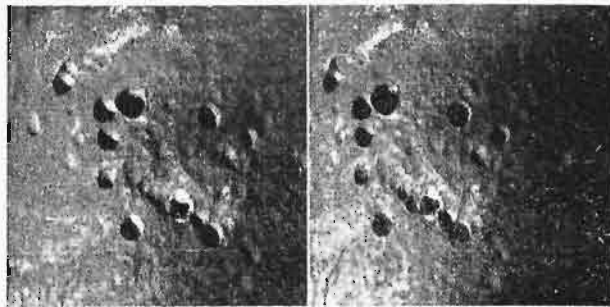


Rys. 1.

rur warkana. Rury te były ogrzewane od wewnątrz; przepływająca woda zawierała powietrze, powodujące tworzenie się przylegających baniek powietrza, a w konsekwencji lokalną korozję. Zjawisko przedstawia się podobnie w rurach stalowych, lub sporządzonych z innych metali. Przypuszcze-

nie, że nagryzienia te powstają wskutek działania kropli oleju, nie zostało należycie udowodnione.

Na rys. 2 widzimy inny przypadek silnego nagryzienia lokalnego, spowodowanego „działaniem



Rys. 2.

gorącej ściany”, które w przeciągu niespełna sześciu tygodni doprowadziło do przedziurawienia⁷⁾. Rury tu przedstawione stanowiły przewody pary przegrzanej, otoczone masą zawierającą siarczan celulozy, tak jak to stosuje się w szwedzkich fabrykach celulozy. Masa spowodowała niezmiernie silne lokalne wżerania w punktach o wysokiej temperaturze. Przy pomocy specjalnych doświadczeń udało się dowiedzieć, że wżerania te nie pochodzą od wtrąceń żużlowych, lub tym podobnych przyczyn.

W celu uniknięcia tego rodzaju poważnych wżerów, stosuje się jako pierwszy warunek usunięcie z cieczy wszelkich gazów w stopniu możliwie największym; należy również unikać nadmiernego ogrzewania oraz ostrych rys na powierzchni, ponieważ właśnie w nich szczególnie łatwo osadzają się banki powietrza. Jeżeli to nagryzanie już się rozpoczęło, nie jest wykluczone uzyskanie bardziej równomiernego ataku przez porysowanie niezaatakowanej, eksponowanej powierzchni ostrymi nacięciami, np. za pomocą materiału szmerglowego.

Na tych dwóch rodzajach korozji, których krótki przegląd podano wyżej, jako powodowanych „działaniem zimnej ściany” i „działaniem gorącej ściany”, widać szczególnie jasno, jak godnym polecenia jest w każdym wypadku korozji sprawdzenie najpierw, czy zasadniczą przyczyną korozji nie jest zjawisko fizyczne.

Streszczenie.

Podano krótki przegląd zjawisk, w których korozja, względnie wżery lokalne, są spowodowane działaniem gorącej ściany. Podano niektóre, racjonalne środki zaradcze.

Literatura:

- 1) C. Benedicks, Journal Iron and Steel Inst. 1908, (II), str. 153.
- 2) C. Benedicks, Transactions Amer. Inst. Min. & Met. Eng. Inst. of Metals Division 71, 1925, p. 71.
- 3) U. R. Evans, IATM, Congress London 1937, paper Nr. 16.
- 4) C. Benedicks, Techniks Tidskrift, Kemi & Berg 51, 1921, p. 111.
- 5) C. Benedicks, Industritidningen Norden 1924, p. 391.
- 6) C. Benedicks, IATM, Congress London 1937, paper Nr. 19.
- 7) C. Benedicks, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar 1927, Nr. 60.
- 8) C. Benedicks, Transactions Faraday Society 23, 1927, p. 195.
- 9) C. Benedicks, Techniks Tidskrift, Bergsvet. 58, 1928, p. 17.

Dr. inż. K. DAEVES, Düsseldorf

620. 19: 669. 144. 93

Korozja stali miedziowych

Nie licząc kilku krótkich i niejasnych wzmianek z początku XIX wieku, należy oznaczyć jako datę narodzin stali miedziowych rok 1900, w którym *F. H. Williams*¹⁾ opublikował krótką pracę o korzystnym zachowaniu się korozyjnym stali bessemerowskiej o wyższej zawartości miedzi. Język niemiecki rozróżnia dwa wyrazy techniczne na oznaczenie stali miedziowych, z których jeden: „gekupferte Stähle” (t. j. stale miedziowe) oznacza stale o zawartości miedzi poniżej 0,5%, drugi: „Kupferstähle” odnosi się do stali o wyższym procencie Cu.

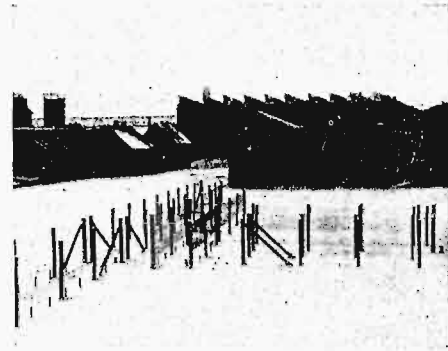
Można by się spodziewać, że ta publikacja powinna była doprowadzić do powzięcia dalszych badań w tym kierunku przez fachowców i do planowego rozwoju produkcji handlowych gatunków stali miedziowych. Tak się jednak nie stało. Panował bowiem podówczas pogląd, będący następstwem niedozwolonego przenoszenia wyników badań laboratoryjnych na korozję atmosferyczną, że przy wszystkich metalach najwyższa odporność na korozję naturalną jest związana w najwyższym stopniu czystości i że przede wszystkim należy unikać takich składników stopowych, które wykazują wobec żelaza wysoką różnicę potencjałów.

W każdym razie spostrzeżenie *Williams'a* spowodowało, że przeprowadzono od tego czasu sporadyczne badania nad korozją stali miedziowych w powietrzu, w wodzie albo w kwasach. Wyniki były bardzo niezgodne, jak tego należałoby zresztą oczekiwać według dzisiejszych poglądów. Tylko nieliczni badacze mogli się wtedy zdecydować na wyjście z próbami korozyjnymi z laboratorium i badać zachowanie się stali o rozmaitej zawartości miedzi w długookresowych próbach terenowych.

W r. 1926 autor²⁾ przestudiował cały opublikowany dotychczas materiał traktujący o stalach miedziowych i stwierdził, że niezgodności natychmiast znikły, gdy przeprowadzono rozgraniczenie między badaniami laboratoryjnymi z jednej, a terenowymi długotrwałymi z drugiej strony, a także między zachowaniem się stali miedziowych w badaniach długotrwałych na powietrzu i pod wodą. Wszystkie porównywalne długookresowe badania na powietrzu wykazywały niewątpliwą wyższość stali miedziowych, nad takimi stalami z nieliczną zawartością miedzi, obojętnie, czy badania były przeprowadzane w powietrzu wiejskim, morskim, czy też przemysłowym, a także niezależnie od formy badanych próbek (płyty, cienka blacha, druty i t. d.). Średnio stale miedziowe o zawartości 0,2—0,3% wykazywały ok. 60% tej straty ciężaru, jaką ponosiły stale o 0,03% Cu.

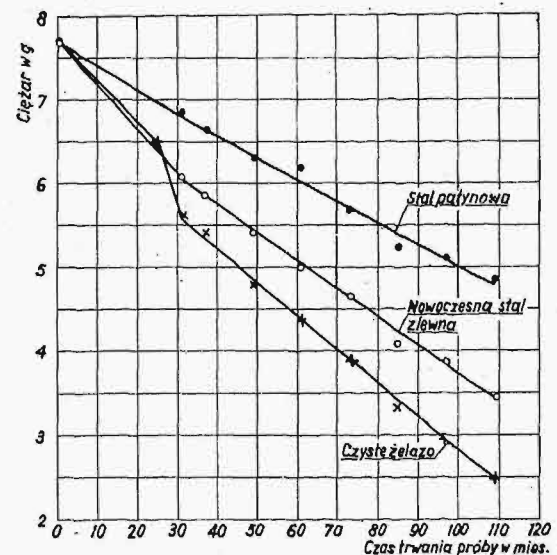
Aby wyniki zawarte w literaturze oprzeć na pewnej podstawie, przedsięwziął autor w r. 1926 badania na wielką skalę z drutami na ogrodzenia z najrozmaitszych gatunków stali. Druty te rozciągnięto w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach raz w okolicy o bardzo czystym leśnym powietrzu, drugi raz w okolicy przemysłowej, o spe-

cialnie agresywnej atmosferze (rys. 1). Każdego roku odcinano z poszczególnych drutów kawałki o pierwotnej powierzchni 1/1000 m² i ważono je. Badania te są prowadzone do chwili obecnej w ten sam sposób, chociaż naturalnie już dotychczasowe wyniki dają podstawę do dalszych prac badawczych. Rysunki 2 i 3 pozwalają zauważyć na związanych krzywych, jak regularnie przebiegają tego rodzaju badania korozji naturalnej, ponieważ wahania warunków atmosferycznych wyrównują się z biegiem czasu.



Rys. 1. Płotki doświadczalne dla badań rdzewienia naturalnego.

Metoda długotrwałych prób z drutami okazała się bardzo owocną. Najpierw można było potwierdzić wyniki poprzednich badaczy o istotnie znacznie niższej szybkości rdzewienia stali miedziowych. Następnie stwierdzono, że podwyższenie zawartości Cu ponad 0,30% powoduje w normalnych wa-



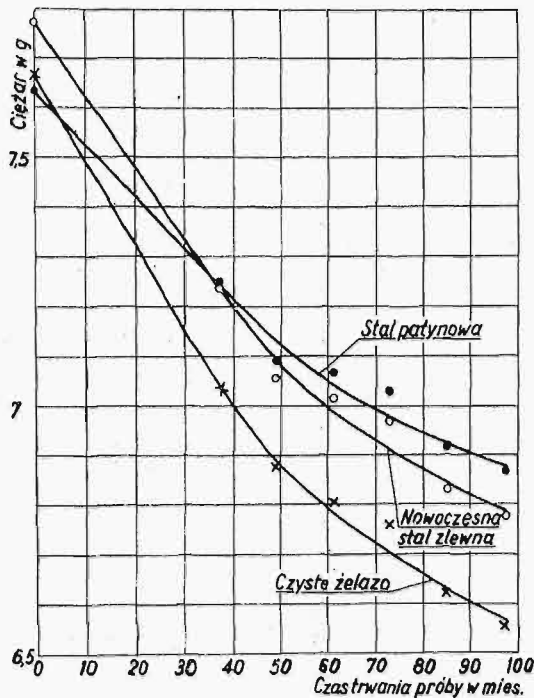
Rys. 2. Korozja stali w okolicy przemysłowej.

runkach już tylko nieznaczny wzrost działania. W końcu stwierdzono także na podstawie tychże badań, że wówczas gdy obecna jest miedź, inne pierwiastki, które same przez się albo nie mają zupełnie, albo też posiadają tylko bardzo mały wpływ na szybkość rdzewienia stali, mogą znacznie pod-

¹⁾ Iron Age 66. 16. (1900).

²⁾ Stahl und Eisen 46, str. 609/11, 644 i 1857/63 (1926).

wyższąć działanie miedzi. Udało się w ten sposób wytworzyć stal o 0,2—0,3% Cu i równocześnie o wyższej zawartości fosforu oraz przy ściśle określonym stosunku pozostałych składników, która wykazuje w długoletnich próbach tylko mniej więcej



Rys. 3. Korozja stali w okolicy wiejskiej.

połowę straty ciężaru, zaobserwowanej w normalnej stali niemieckiej. Stal ta jest szeroko znana i wprowadzona na rynek pod nazwą „stali patynowej” (Patina-Stahl).

Badanie C. Carius'a i E. H. Schulz'a³⁾ stwierdziły później, że wydatne działania wyższej^{*)} zawartości miedzi w korozji atmosferycznej można wyjaśnić tym, iż podczas przebiegu korozji nagromadza się powoli na powierzchni stali warstwa miedzi, która ze swej strony stawia znacznie większy opór dalszemu postępowaniu nagryzania, aniżeli normalna warstwa rdzy^{**)}. W ten sposób tłumaczy się także powód, dla którego na wszystkich stalach miedzianych wytwarza się o wiele ciemniejsza czarno-brązowa warstwa rdzy, która bardzo dobrze przylega i nie ma tendencji do łuszczenia się. Dalsze, dodatkowe pierwiastki jak np. fosfor, działają w ten sposób, że pomagają one na drodze elektrolitycznej do utworzenia szczególnie zwartej warstwy miedzi.

W godny uwagi sposób można dzięki tym ga-

³⁾ Mitteil. a. d. Forschungs-Institut d. Ver. Stahlw. A. G., Dortmund I. 1928/30, str. 177/99.

^{*)} Uwaga redakcji: ok. 0,2—0,3% Cu.

^{**)} Uwaga redakcji: proces wzbogacania się warstwy powierzchniowej stali w miedź przebiega, według przyjętych poglądów, w ten sposób, że w początkowym stadium korozji pod wpływem wilgoci przechodzi do roztworu zarówno żelazo, jak i miedź, tworząca z nim w tych warunkach roztwór stały. Z jonów żelaza wytwarza się w następstwie wtórnych procesów rdza, miedź zaś wytrąca się na mniej szlachetnym żelazie (vide artykuł p. t. „Na granicy teoretycznych i praktycznych zagadnień korozyjnych” w poprzednim zeszycie korozyjnym Przeglądu Technicznego).

tunkom stali jednoznacznie wprost udowodnić, że nie należy z przeprowadzanych jeszcze wciąż badań rozpuszczalności w kwasach wyciągać wniosków o zachowaniu się stali w warunkach atmosferycznych. We Francji jest dotychczas w użyciu próba rozpuszczania w kwasie przy różnych urzędowych badaniach odporności na rdzewienie stali budowlanych. Poddaje się przy tym kawałek stali o określonych wymiarach działaniu 30% kwasu siarkowego. Badanie tym sposobem różnych gatunków stali dało liczby względne podane w pierwszej kolumnie tabeli 1⁴⁾.

TABELA 1.

Liczby charakteryzujące względne straty ciężaru uzyskane przy naturalnym rdzewieniu i przy próbie rozpuszczania w kwasach. (Stratę ciężaru czystego żelaza przyjęto w każdej kolumnie pionowej za 100).

Material	Względne straty ciężaru przy francuskiej próbie rozpuszczania w kwasie	Względne straty ciężarów przy próbach naturalnego rdzewienia	
		Powietrze przemysłowe	Powietrze wiejskie
Czyste żelazo	100,0	100,0	100,0
Stal tomasowska niemiecka	1010,0	80,5	85,9
Stal siemens-martinowska niemiecka	467,0	73,8	73,0
Stal miedziana siemens-martinowska	47,0	65,0	—
Stal miedziana tomasowska	162,0	53,9	65,8

Gdy jednak poddano te same gatunki stali długotrwałym badaniom naturalnego rdzewienia, wówczas otrzymano liczby zawarte w kolumnach drugiej i trzeciej tabeli 1. Dla czystego żelaza przyjęto wszędzie wartość 100. Porównajmy tylko wartości dla stali tomasowskiej niemieckiej, która wykazuje przy próbie rozpuszczania w kwasie prawie dziesięciokrotnie większą stratę na wadze niż czyste żelazo, podczas gdy w rzeczywistości stwierdzono stratę o 15 do 20% mniejszą. Podobnie stal tomasowska miedziana o szczególnie korzystnie dobranym składzie wykazuje w powietrzu przemysłowym o połowę mniejszą stratę niż czyste żelazo, w próbie rozpuszczania w kwasie zaś o 60% w y ż s z a. Stosownie do tego, dzisiaj prawie wszyscy bardziej znani badacze korozyjni świata zaniechali przenoszenia tego rodzaju wyników, uzyskanych w próbach rozpuszczania w kwasach, do wnioskowania o rzeczywistym zachowaniu się stali w powietrzu, tak iż francuska próba musi zniknąć sama przez się.

Według obliczenia rocznych strat stali, ogłoszonego przez autora wspólnie z K. Trappem⁵⁾ ok. 80% całkowitej rocznej straty korozyjnej przypada na części stalowe, które są poddane działaniu atmosferycznemu bez pokrycia farbą, albo też przynajmniej w części swego okresu trwania bez powłoki cynkowej.

⁴⁾ Stahl und Eisen 56, str. 417/8, (1936).

⁵⁾ Stahl und Eisen 57, str. 169/71, (1937).

Złom i odpadki są jednym z najważniejszych źródeł surowca do wytwarzania stali w piecu *Siemens-Martin'a*. Gdybyśmy we wszystkich tych wypadkach, w których stale są poddane działaniu atmosferycznemu niechronione lub w stanie pocynkowanym, stosowali jedynie stale miedziowe, wówczas w samych tylko Niemczech możnaby zmniejszyć roczne straty powodowane przez rdzę o 20 000 tonn, t. zn. o więcej niż 20%. Gdybyśmy natomiast zastosowali stale, które odpowiadają swymi własnościami korozyjnymi stali patynowej, można by obniżyć całkowitą stratę o więcej niż o $\frac{1}{3}$. Podobnie powinnyby się przedstawiać stosunki w innych krajach.

Tymczasem jednak większa część wpadających w oczy budowli stalowych nie jest poddana działaniu atmosferycznemu w stanie niechronionym, lecz jest opatrzona najczęściej powłokami z farby. Mogłoby się wydawać wobec tego, że do wszystkich tych celów stosowanie stali miedziowych posiada małą wartość, ponieważ powłokę odnawia się w najczęstszych wypadkach, zanim nastąpi wyraźniejsze zardzewienie budowli stalowej. W godny uwagi sposób działa jednak zawartość miedzi w stali nie tylko w kierunku zmniejszenia szybkości rdzewienia w stanie niechronionym, lecz powoduje także równocześnie znaczne przedłużenie czasu trwania powłoki farby. Rysunki 4 i 5



Rys. 4. Stan powłoki na stali niemiedziowej po długoletnim działaniu atmosfery w okolicy przemysłowej.



Rys. 5. Stan powłoki na stali patynowej po długoletnim działaniu w okolicy przemysłowej.

dają przykłady zachowania się zupełnie identycznych powłok nałożonych w tych samych warunkach na stal zwykłą niemiedziową i na stal patynową i poddanych działaniu czynników atmosferycznych w bezpośrednim sąsiedztwie. Przy stali niemiedziowej widzimy wyraźnie, znane powszechnie, rdzewienie podfarbne, które powoli odrywa i niszczy większe, same przez się nietknięte płyty powłoki. Przy stalach miedziowych powłoka staje się również przepuszczalna dla wody po ok. 4 do 5 latach z powodu wytworzenia się na niej włoskowatych rys. Wnikająca przez nie w głąb wilgoć prowadzi jednak tutaj do utworzenia ochronnej warstwy miedziowej, tak że w ten sposób nie dochodzi do powstawania objętościowej rdzy.

Jest rzeczą trudną przedstawić liczbowo wyższość powłok farbiarskich na stalach miedziowych w przeciwstawieniu do powłok na stalach zwykłych.

Tabela 2 podaje tylko liczby orientacyjne, charakteryzujące zachowanie się powłok na stali normalnej i miedziowej po długoletnim działaniu na nie czynników atmosferycznych.

TABELA 2.

Stan powłok farbiarskich (minia ołowiana + właściwa powłoka kryjąca) na różnych rodzajach stali, przy tej samej obróbce powierzchni przed malowaniem, po wieloletnich próbach w atmosferze przemysłowej, silnie nagryzającej.

Rodzaj stali	Cyfry względne charakteryzujące stan powłoki
Stal patynowa	1,92
„ niemiedziowa I . .	2,88
„ niemiedziowa II . .	4,17

Cyfry względne charakteryzujące stan powłok są wyznaczone jako średnie wartości z całego szeregu blach tego samego rodzaju w ten sposób, że cyfra 1 oznacza zupełnie dobrze zachowaną, a cyfra 6 — powłokę całkowicie zniszczoną.

Wydaje się, że trwałość powłoki na stali miedziowej wzrasta w tym samym stopniu w stosunku do powłoki na zwykłej stali, w jakim zostaje podwyższona odporność samej stali przez dodatek miedzi. Okazuje się następnie, że dodatkowe składniki, które w dalszym stopniu podwyższają odporność na rdzewienie stali miedziowej, powodują także dalsze przedłużenie czasu trwania powłok farbiarskich.

Streszczenie.

Dzisiejszy stan wiadomości o zachowaniu się korozyjnym stali miedziowych można streścić pokrótce:

1) Zawartość miedzi ok. 0,2—0,3% zmniejsza straty korozyjne powodowane przez działanie atmosfery w tym stopniu, że straty stali zwykłej i miedziowej pozostają w stosunku liczbowym 3:2.

2) Przez równoczesne dodanie innych składników np. fosforu oraz przez zachowanie ściśle określonego stosunku ilościowego pozostałych domieszek stali zlewnej (*Patina-Stahl*), można ograniczyć straty korozyjne przy 0,2—0,3% Cu do mniej więcej połowy strat normalnej stali.

3) Wyłączne stosowanie stali miedziowych do wszystkich tych celów, gdzie stal jest poddana działaniu atmosfery bez powłoki farbiarskiej lub w stanie pocynkowanym, zmniejszyłoby roczne sumaryczne straty korozyjne stali o ok. 20—35% oraz odpowiednio do tego podwyższałoby trwale nagromadzenie się złomu.

4) Przy wszystkich częściach stalowych, które są poddane działaniu atmosferycznemu w stanie chronionym farbą, stosowanie stali miedziowych względnie stali miedziowych o podwyższonej zawartości fosforu i odpowiednim stosunku ilościowym między pozostałymi składnikami powoduje przedłużenie czasu trwania powłoki farby, które odpowiada mniej więcej zmniejszeniu strat korozyjnych przez te same składniki stopowe stali niechronionych.

Inż. A. AŚCIK

669. 018, 8. 41

Stale i stopy kwasoodporne, ich wybór oraz sposoby zapewnienia trwałości

Wytwarzanie stali i stopów kwasoodpornych jest jednym z zadań, narzuconych metalurgii przez współczesną technikę.

Zadanie to jest tak obszerne i dotyka tylu różnorodnych dziedzin, że tutaj można tylko naszkicować jego zasadnicze linie.

Przede wszystkim należy zaznaczyć z punktu widzenia praktycznej metalurgii, że od metali i stopów antykorozyjnych wymaga się całego szeregu własności fizycznych i technologicznych. Nie będzie zbyt cennym przytoczyć ważniejsze z nich, a mianowicie: leśność, plastyczność w wysokich i niskich temperaturach, dobre własności mechaniczne, wysokie własności zmęczeniowe przy jednoczesnym działaniu czynników korozyjnych, możliwość obróbki termicznej oraz niezmiennosc własności wytrzymałościowych przy wielokrotnym i długotrwałym nagrzewaniu, możliwość spawania, obrabialność i t. p., w końcu zaś taniość w danych warunkach pracy.

Czyste metale odznaczają się często stosunkowo wysoką odpornością na korozję*). Mały zaś dodatek jakiegokolwiek innego składnika prawie z reguły obniża własności antykorozyjne. W praktyce jednak czystych metali używa się bardzo rzadko, gdyż otrzymywanie ich jest jeszcze drogie, a poza tym ich własności technologiczne są nieodpowiednie. Dla wielu celów zresztą antykorozyjność czystych metali nie jest znów tak duża, aby mogły one zadość uczynić wszystkim wymaganiom przemysłu chemicznego.

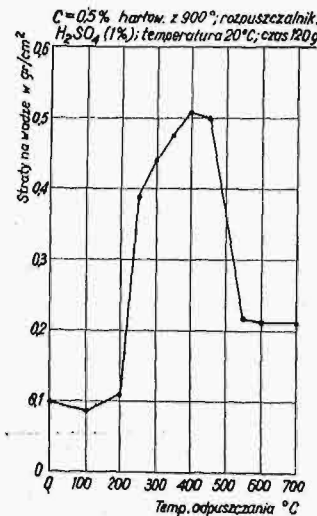
Wysiłki metalurgii poszły więc w tym kierunku, aby przez dobranie odpowiednich składników stopowych osiągnąć wyższą odporność na korozję, niż ta, którą posiadają czyste metale.

Osiąga się ten cel przez stosowanie odpowiednich dodatków do stali (np. ok. 12% Cr, lub Cr + Ni), które nadają stopowi dużą zdolność do pasywacji.

Należy tu jednak pamiętać, że wydzielanie się nowych faz w tego rodzaju stopach jest zawsze niebezpieczne, gdyż mogą one spowodować zmniejszenie antykorozyjności (korozja międzykrystaliczna).

Wydzielanie się tych nowych faz krystalicznych, w roztworach stałych, zachodzi w różnych, lecz całkowicie określonych formach. Szczególną rolę odgrywają tego rodzaju wydzielone fazy, które znajdują się w formie submikroskopowej, rozsianej równomiernie w całej masie tworzywa. W wypadkach tych można zauważyć nieraz, że indywidualny ich wpływ szczególnie silnie się przejawia, gdy osiągną pewną krytyczną wielkość i formę. Tak np. przy badaniu wpływu korozyjnego kwasu siarkowego na hartowaną stal węglową w zależności od temperatury odpuszczania Heyn znalazł, że największa rozpuszczalność zachodzi w temperaturze odpuszczania ok. 400°. Nowsze dane (r. 1928,

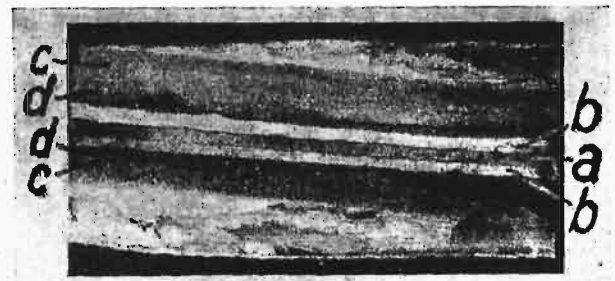
G. Endo, rys. 1) potwierdziły całkowicie to zjawisko. Przyczyną jego jest fakt, że w temperaturze odpuszczania 400° istnieje krytyczny stopień dyspersji wydzielających się węglików żelaza. Podobne zjawisko obserwuje się przy spawaniu kwasoodpornej stali austenitycznej CrNi, dla której krytyczną temperaturą odpuszczania jest 800°.



Rys. 1.

Wysoki stopień dyspersji wydzielonych kryształów, osiągających wielkość mikroskopową, staje się szczególnie szkodliwy, jeżeli między osnową, a wydzielonymi kryształami będzie znaczna różnica potencjałów. Bardzo silne nagryzanie zachodzi również i w tym wypadku, jeżeli kryształy obcej fazy wydzielają się na granicach ziarn. Takie nagryzanie tworzywa nosi nazwę korozji międzykrystalicznej. W praktyce wypadki korozji międzykrystalicznej zachodzą bardzo często. Wspomniany wy-

żej wypadek przy spawaniu stali kwasoodpornej, pokazany na rys. 2, objaśnia się wydzielaniem węglików chromu na granicy ziarn. Strefa a przedstawia szew spawalniczy, strefa b tworzywo, które nie uległo korozji, strefa zaś c, szczególnie w miejscach d, stanowi materiał tak dalece skorodowany, że wystarczy lekkie dotknięcie, aby tworzywo rozsypało się na proszek.



Rys. 2.

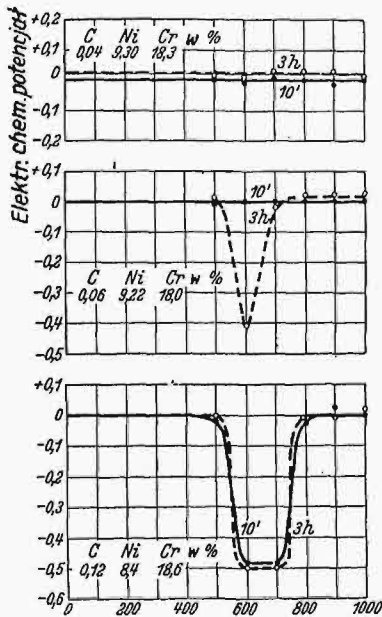
Pozbyć się wydzielającej się nowej fazy, względnie ograniczyć jej szkodliwy wpływ można różnymi sposobami. Przy pomocy termicznej obróbki (hartownia) można uniknąć krytycznego stopnia dyspersji, powodując t. zw. „rozproszenie międzyatomowe”, czyli bardzo dużą dyspersję elementu stopowego, lub jego koalescencję (odpuszczanie). Szczególnie ważne i cenne są te metody, które pozwalają całkowicie usunąć fazę, wydzieloną na granicach ziarn. Sposób ten częściowo stosuje się dla

*) Vide art. o żelazie Armco w tym zeszycie.

stali nierdzewiącej CrNi, celem otrzymania struktury austenitycznej bez swobodnych węglików.

Podobne działanie osiąga się zmianą rozpuszczalności elementu stopowego, przez wprowadzenie nowego pierwiastka. Przy tej samej zawartości procentowej metal stopowy nie wydziela się, lecz rozpuszcza się całkowicie w metalu zasadniczym.

Tak samo działa zmniejszenie zawartości składnika stopowego poniżej jego granicy rozpuszczalności. Jak wskazuje rys. 3, obawa zmniejszenia odporności korozyjnej stali CrNi, wskutek wydzielenia się węglików, b. silnie się zmniejsza przy obniżeniu zawartości węgla do 0,04%.



Rys. 3.

Taka stal doskonale nadaje się na konstrukcje spawane.

W końcu szkodzi działanie dodatku stopowego, tworzącego nową fazę, daje się usunąć przez dodanie takiego pierwiastka, który tworzy z tym elementem związek chemiczny, co prawda wydzielający się również jako nowa faza,

lecz nie tworząca w obecności czynnika nagrzającego ogniów lokalnych.

Jako taki przykład może służyć dodatek tytanu, który, wiążąc się z węglem na związek chemiczny, nie dopuszcza do tworzenia się w stali kwasoodpornej węglików chromu.

Omówiwszy pokrótce i bardzo ogólnie metody, którymi posługuje się metalurgia, aby przy zachowaniu pewnych własności technologicznych otrzymać tworzywo kwasoodporne, przejdziemy do rozpatrzenia, nielicznych zresztą, gatunków tego tworzywa.

Rozpatrzmy tworzywa austenityczne, oparte głównie na dwóch pierwiastkach: c h r o m i e i n i k l u.

Typowym tworzywem, znanym ogólnie, jako marka V 2 A Kruppa, jest stal o przybliżonym składzie: 0,10% C, 18% Cr, 8% Ni.

Jest to stal prawie nierozpuszczalna, w kwasie azotowym o dowolnym stężeniu, w temperaturze zwykłej i podwyższonej do 80—85°; kwasy organiczne: cytrynowy, szczawiowy, mrówkowy i winowy praktycznie nie działają na nią zupełnie. Nie działają również na nią sole, jak: siarczan amonu, siarczan sodu i t. p.

W tabeli 1 są podane wyniki badań porównawczych w kwasach, następujących czterech stali:

- 1) austenitycznej stali A n k a *) o zawartości 15,2% Cr i 11,4% Ni;

- 2) austenitycznej stali typu V 2 A o zawartości 20,4% Cr i 8,6% Ni;
- 3) typowej stali nierdzewiącej chromowej o zawartości 0,3% C i 12,2% Cr, zahartowanej od 900° i odpuszczonej w 700°;
- 4) zwykłej półtwardej stali o zawartości 0,35% C; 0,23% Si i 0,71% Mn.

Dla specjalnych celów, gdzie jest wymagana odporność na korozję wobec działania określonych czynników chemicznych, stosuje się stal typu V 2 A z dodatkiem molibdenu lub miedzi. Stale te posiadają te same własności mechaniczne, co stal V2A. Oznaczone są one przez firmę Krupp V4A i V6A. Stal z dodatkiem molibdenu (ok. 3%) stosuje się szczególnie w tych wypadkach, gdy wymagana jest odporność na działanie korozyjne gorącego kwasu siarkowego pod ciśnieniem, co ma miejsce przy produkcji celulozy. Równie dobrze stal ta opiera się działaniu gorącego kwasu octowego. Stal z dodatkiem 2—6% miedzi jest szczególnie odporna na działanie gorącego roztworu chlorku amonu, a także słabych roztworów kwasu solnego.

Stal typu V2A rozpuszcza się w słabych roztworach kwasu siarkowego. Można tego jednak uniknąć przez dodanie do roztworu kwasu siarkowego nieznacznej ilości kwasu azotowego (pasywacja), jeżeli oczywiście jest to w warunkach fabrykacji dopuszczalne.

Te trzy zasadnicze gatunki stali kwasoodpornych, opartych głównie o chrom i nikiel, zbadane zostały przez firmę Krupp na odporność we wszystkich prawie ważniejszych odczynnikach chemicznych. Wyniki są podane w tabelach 2—14. Stopień korozji określony jest tu stratą na wadze w odniesieniu do 1 m² i godziny. Skala oznaczeń jest następująca:

poniżej 0,1 g/m ² godz.	całkiem odporna
od 0,1 do 1 „	odporna,
„ 1 do 3 „	stosunkowo odporna,
„ 3 do 10 „	mało odporna,
powyżej 10 „	nieodporna.

Badania były przeprowadzone nad próbami starannie obrobionymi i oszlifowanymi.

Prócz mniejszej lub większej odporności na korozję wskutek działania odczynników w postaci cieczy, austenityczna stal typu V2A wykazuje również bardzo wysoką odporność na działanie nagrzanych do wysokich temperatur gazów i par.

Podczas gdy strata na wadze staliwa w piecu o temperaturze 1000° ze swobodnym dopływem powietrza wynosiła 416 g, to stal kwasoodporna dała stratę tylko 6 g. W temperaturze 1200° staliwo straciło 250 g, zaś kwasoodporna stal w tym samym czasie zaledwie 10 g *).

Przy zwiększeniu zawartości niklu do 25% i przy zawartości chromu od 15 do 20% z dodatkiem 2—3% krzemu, osiąga się jeszcze wyższą odporność na działanie kwasów w zwykłej temperaturze i na utlenianie w wysokich temperaturach. Takie stopy można porównać z bardziej drogimi stopami typu nichromów, zawierającymi 60% Ni. Własności

*) Stal angielska, produkowana przez firmę Brown, Bayley's Steel Works, Ltd. w Sheffieldzie.

*) Monypenny — Schäfer, Rostfreie Stähle.

TABELA 1.

Kwas	Koncentr. %	Temp. °C	Czas badania	Straty w mg na 1 cm ² godz.			
				Anka	V 2 A	Stal nierdz.	Stal półtrw.
Solny	10(N)	20	48 godz.	0,038	0,07	1,15	2,34
"	50(5N)	20	"	0,25	0,36	3,25	5,90
Siarkowy	5	20	"	0,065	0,087	2,70	4,20
"	35	20	24 godz.	0,155	0,304	8,90	6,70
"	50	20	48 "	0,350	0,390	0,16	0,08
"	65	65	6 "	4,600	4,2	—	93,5
"	20	65	6 "	10,3	11,9	—	12,2
"	30	65	6 "	17,6	17,7	—	—
Azotowy	norm.	20	6 "	nic	—	1,49	22,1
"	"	85	6 "	"	—	1,09	85,0
"	5N	85	6 "	"	—	0,025	—
Fosfor.	5	20	24 godz.	"	—	0,05	1,10
"	5	20	8 dni	"	—	—	—
"	25	20	24 godz.	"	—	0,20	2,60
"	66	20	48 godz.	0,052	0,113	0,47	4,62
Octowy	5	20	14 dni	nic	—	0,014	0,067
"	5	85	30 godz.	"	—	—	—
"	15	20	14 dni	"	—	0,012	0,105
"	15	85	30 godz.	"	—	—	—
"	33	20	14 dni	"	—	0,012	0,115
"	33	85	30 godz.	"	—	—	—
Cytryn.	6	20	14 dni	"	—	—	—
Mrówk.	10	20	12 dni	0,011	0,014	0,26	0,33
Szczaw.	6,3 (N)	20	7 dni	0,01	—	0,021	0,036
Winow.	7,5 (N)	20	14 dni	nic	—	0,085	0,062
"	25	20	14 dni	"	—	0,045	0,270

TABELA 2.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Kwas solny				
Rozcieńcz. 1:85, c. w. 1,0024%	20	odporn.	odporn.	całk. odp.
Rozcieńcz. 1:85, c. w. 1,0024%	wrzący	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Rozcieńcz. 1:10, c. w. 1,017 36%	20	odporn.	odporn.	odporn.
Rozcieńcz. 1:10, c. w. 1,017 36%	wrzący	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Koncentr. (1:0), c. w. 1,19, 37·23%	20	"	"	"
Koncentr. (1:0), c. w. 1,19, 37·23%	wrzący	"	"	"
Kwas azotowy				
Rozc. 1:10, c. w. 1,045	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
1:1 c. w. 1,234	wrzący	"	"	całk. odp.
"	20	"	odporn.	odporn.
Konc. (1:0) c. w. 1,4	wrzący	"	—	stosun. odp.
"	wrzący	odporn.	odporn.	odporn.
Kwas siarkowy				
Rozc. 1:20 c. w. 1,03	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
"	wrzący	nieodp.	nieodp.	nieodp.
" 1:10 c. w. 1,102	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
"	wrzący	nieodp.	nieodp.	nieodp.
" 1:1 c. w. 1,518	20	całk. odp.	całk. odp.	"
"	wrzący	nieodp.	nieodp.	—
Konc. (1:0) c. w. 1,890	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
"	100	mało odp.	mało odp.	mało odp.
"	150	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Dymiący (11% swob. SO ₂) c. w. 1'912	100	odporn.	odporn.	odporn.
Dymiący (60% swob. SO ₂) c. w. 2'0	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Dymiący (60% swob. SO ₂) c. w. 2'0	70	"	"	"

TABELA 3. (c. d.)

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Mieszanki kwasów.				
30% H ₂ SO ₄ konc. + 5% HNO ₃ + 65% H ₂ O	95	odporna	odporna	odporna
20% H ₂ SO ₄ konc. + 20% HNO ₃ + 60% H ₂ O	wrzący	"	"	—
20% H ₂ SO ₄ konc. + 15% HNO ₃ + 65% H ₂ O	50	całk. odp.	całk. odp.	—
20% H ₂ SO ₄ konc. + 15% HNO ₃ + 65% H ₂ O	80	"	odporna	—
58% H ₂ SO ₄ konc. + 40% HNO ₃ + 2% H ₂ O	20	"	—	—
58% H ₂ SO ₄ konc. + 40% HNO ₃ + 2% H ₂ O	100	odporna	—	—
58% H ₂ SO ₄ konc. + 40% HNO ₃ + 2% H ₂ O	110	mało odp.	—	—
HNO ₃ konc. + 1% H ₂ SO ₄ konc.	wrzący	odporna	—	—
HNO ₃ konc. + 2,5% H ₂ SO ₄ konc.	"	"	—	—
HNO ₃ konc. + 5% H ₂ SO ₄ konc.	"	"	—	—
HNO ₃ konc. + 10% H ₂ SO ₄ konc.	"	"	—	—
Miesz. kwasów i soli.				
15 gr. HNO ₃ konc. + 180 gr. Na NO ₃ na 1 litr wody	60	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
H ₂ SO ₄ 10% c. w. 1,070 + Cu SO ₄ do nasyc.	20	"	"	"
To samo pod ciśnien. 5 at	20	"	"	"
1 g H ₂ SO ₄ konc. + 0,7 g Cu SO ₄ + 1 g Fe SO ₄ na 1 litr wody	80	"	"	"
To samo pod ciśnien. 5 at	20	"	"	"
1% H ₂ SO ₄ konc. + 2% (NH ₄) ₂ SO ₄ roztw. nasyc. + 97% wody	20	"	—	—
To samo	wrzący	mało odp.	—	—
Kwas siarkowodorowy.				
zimny nasyc.	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
przy 4 at ciśnien.	135	—	"	—
przy 5 do 8 at	160	mało odp.	"	—
przy 10 at	180	"	"	—
przy 15 at	200	"	odporn.	—
przy 20 at	200	"	"	—

TABELA 4.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Sn Cl ₄ + 2N ₂ H ₄ Cl				
Roztw. wod. nasyc. na zim.	20	ooporn.	—	—
Roztw. wod. nasyc. na zim.	60	nieodp.	—	—
KNO ₃ roztopiony	550	całk. odp.	—	—
Różne odczynniki				
Nie metale				
Brom	20	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Chlor				
Gaz w stanie suchym	20	stos. odp.	odporn.	mało odp.
" " wilgotn.	20	mało odp.	stos. odp.	" "
" " " "	100	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Woda chlor. nasyc. na zim.	20	odporn.	odporn.	odporn.
Jod	20	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Siarka wrząca	445	stos. odp.	stos. odp.	stos. odp.
Metale				
Aluminium roztop.	750	nieodp.	—	—
Ołów	600	odporn.	—	—
" " " " " "	900	stos. odp.	—	—
Rtęć	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
" " " " " "	50	" "	" "	" "

TABELA 5.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
5% roztw. wodn. Na ₂ CO ₃	wrz.	całk. odp.	—	—
10% roztw. wodn. Na ₂ CO ₃	"	"	—	—
Roztopiony	900	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Roztwory soli				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
10% roztw. wod.	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
" " " " " "	wrz.	"	—	"
Wod. na zimno nasyc.	20	"	—	"
Wod. na zimno nasyc.	wrz.	"	—	"
AlNH ₄ (SO ₄) ₂ + 12H ₂ O				
Roztw. nasyc. przy 100°	wrz.	nieodp.	—	—
(NH ₄ Cl)				
Roztwór wodn. 28%	wrz.	odp.	całk. odp.	całk. odp.
Roztw. wodn. nasyc. na zimn. zanieczysz. chlor. miedzi i cynk.	"	stos. odp.	stos. odp.	—
NH ₄ NO ₃				
Roztw. wodn. nasyc. przy 100°	wrz.	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Rozc. w stęż. kw. siar.	60	"	"	—
" " " " " "	120	"	"	—
(NH ₄) ₂ SO ₃				
Roztw. wod. koncent.	20	całk. odp.	całk. odp.	—
" " " " " "	wrz.	"	"	—

TABELA 6.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Kwas mrówkowy				
Zawart. CH ₂ O ₂ przy 20° 10% c. w. 1,0247	20	całk. odp.	—	—
Zawart. CH ₂ O ₂ przy 20° 10% c. w. 1,0247	70	mało odp.	—	—
Zawart. CH ₂ O ₂ przy 20° 10% c. w. 1,0247	wrz.	nieodp.	—	—
Kwas mrówkowy				
50% CH ₂ O ₂ c. w. 1,1208	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
50% CH ₂ O ₂ c. w. 1,1208	70	stos. odp.	—	—
50% CH ₂ O ₂ c. w. 1,1208	wrz.	nieodp.	mało odp.	nieodp.
100% CH ₂ O ₂ c. w. 1,12213	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
100% CH ₂ O ₂ c. w. 1,12213	wrz.	stos. odp.	stos. odp.	stos. odp.
Kwas masłowy				
c. w. 0,964	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
c. w. 0,964	wrz.	" "	" "	" "
Kwas octowy				
Zwart. C ₂ H ₃ O ₂ przy 15°	—	—	—	—
50% c. w. 1,0615	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
50% c. w. 1,0615	wrz.	odp.	" "	" "
80% c. w. 1,0748	20	całk. odp.	" "	" "
80% c. w. 1,0748	wrz.	mało odp.	—	—
100% c. w. 1,0553	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
100%	wrz.	stos. odp.	" "	" "

TABELA 7.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Kwas cytrynowy				
Zawart. C ₆ H ₈ O ₇ + H ₂ O — 5% c. w. 1,018	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Zawart. C ₆ H ₈ O ₇ + H ₂ O — 5% c. w. 1,018	wrz.	" "	odp.	" "
To samo pod ciś. 3 atm. Przy 100% nasyc. roztw.	140	" "	" "	odp.
" " " " " "	wrz.	mało odp.	—	—
Amoniak				
Roztwór wodny c. w. 0,91	wrz.	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
To samo nasyc. na zim. i zagot.	100	" "	" "	" "
KOH				
Roztw. wod. z 27% KOH c. w. 1,252	wrz.	całk. odp.	mało odp.	całk. odp.
To samo z 50% c. w. 1,546	"	odp.	odp.	odp.
Roztopiony	360	nieodp.	nieodp.	nieodp.
NaOH (roztw. wod.)				
Zawart. NaOH — 20% c. w. 1,231	wrz.	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Zawart. NaOH — 34% c. w. 1,370	100	" "	" "	" "
Zawart. NaOH — 34% c. w. 1,370	wrz.	odp.	odp.	odp.
Roztopiony	318	" "	" "	" "

TABELA 8.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Kwas fosforowy Zawartość H_3PO_4 przy 15° 1% c. w. 1,0054	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
1% c. w. 1,0054	wrz.	"	"	"
1% przy ciśn. 3 atm.	140	"	"	"
10% c. w. 1,0567	wrz.	"	"	"
45% c. w. 1,3059	"	"	"	"
80% c. w. 1,645	110	nieodp.	mało odp.	nieodp.
80% c. w. 1,456	115	"	"	"
Kwas borowy Nasycony na zimno	wrz.	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Kwas chromowy Technicz. zawart. SO_3 50% CrO_3 ; c. w. 1,512	wrz.	nieodp.	nieodp.	nieodp.
Czysty bez SO_3 ; 10% CrO_3 c. w. 1,076	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Czysty bez SO_3 ; 10% CrO_3 c. w. 1,076	wrz.	odp.	odp.	odp.
To samo przy 50% CrO_3 c. w. 1,512	20	"	"	"
To samo przy 50% CrO_3 c. w. 1,512	wrz.	stos. odp.	mało odp.	mało odp.
Kwas fluor wodor. 40% HF; c. w. 1,130	20	nieodp.	nieodp.	stos. odp.

TABELA 9.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
Kwas oleinowy Techniczny	150	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Pod ciśn. 2 — 3 atm.	200	"	"	"
Kwas (Przy 100% nasyc. roztw.)	wrz.	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
Kwas mlekowy (Roztw. z 1,44% woln. kwasu)	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
(Roztw. z 1,44% woln. kwasu)	wrz.	stos. odp.	stos. odp.	stos. odp.
Kwas naftalinowy	20	całk. odp.	—	—
Kwas szczawiowy Roztw. nasyc. na zimn.	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
" " " "	wrz.	mało odp.	mało odp.	mało odp.
Przy 15° " " "	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
" 40° " " "	40	"	"	"
" 100° " " "	wrz.	mało odp.	mało odp.	mało odp.
Kwas karbolowy Nieoczyszczony	100	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
" " " "	wrz.	"	"	"
Kwas winny Nasyc. na zimno 57,9% $C_4H_6O_6$ c. w. 1,322	20	całk. odp.	całk. odp.	—
Przy 100% nasyc. roztw.	wrz.	mało odp.	odp.	mało odp.

TABELA 10.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
50% roztw. wodn. KNO_3	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
50% roztw. wodn. KNO_3	wrz.	"	"	"
$KClO$ roztw. wodn. nas. przy 100°	"	"	"	"
$KClO$ wodn. konc. roztw.	20	"	"	"
$KClO$ wodn. konc. roztw.	105	odp.	—	odp.
$[CrK(SO_4)_2 + 12H_2O]$ Roztw. wod. c. w. 1,6	wrz.	nieodp.	—	—
To samo + $FeSO_4$	100	odp.	—	—
$[Fe(CN_6)]K_3$ Wod. roztw. nasyc. przy 100°	wrz.	mało odp.	—	—
$(C_4H_5KO_6)$ Roztw. wod. nasyc. przy 100°	"	odp.	mało odp.	mało odp.
$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	20	całk. odp.	—	—
$CuCl_2 + 2H_2O$ Roztw. wod. nasyc. przy 100°	wrz.	nieodp.	nieodp.	nieodp.
$Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ roz. wod. 1:1	"	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
$CuSO_4 + 5H_2O$ Roztw. wod. nasyc. przy 100°	"	"	"	"

TABELA 11.

Rodzaj odczynnika	Temp. °C	Stal		
		V 2 A	V 4 A	V 6 A
$NaCl$ roztw. wodn. nasyc. na zimno	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
$NaCl$ roztw. wodn. nasyc. przy 100°	wrz.	odp.	odp.	odp.
$NaCl$ roztw. wodn. nasyc. na zimno	"	"	"	"
$NaClO$ wod. roztw. c. w. 1,21	20	"	całk. odp.	"
$NaClO$ wod. roztw. c. w. 1,21	wrz.	"	"	stos. odp.
$Na_2S + 9H_2O$ Roztw. wod. 50%	"	całk. odp.	"	całk. odp.
$Na_2SO_4 + 10H_2O$ Roztw. wod. nasyc. na zimno	60	"	—	—
$NaHSO_4$; roztw. z 2 gr. $NaHSO_4 + 1$ gr. Na_2SO_4 na 1 litr	wrz.	—	odp.	—
$HgCl_2$ wod. roztwór 0,1%	20	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
$HgCl_2$ wod. roztwór 0,1%	wrz.	"	"	"
$HgCl_2$ wod. roztwór 0,7%	20	odp.	odp.	odp.
$HgCl_2$ wod. roztwór 0,7%	wrz.	mało odp.	mało odp.	mało odp.
$ZnCl_2$ wod. roztwór c. w. 2,05	40	całk. odp.	całk. odp.	całk. odp.
$SnCl_2$ wod. roztwór nasyc. na zimno	20	mało odp.	—	—
$SnCl_2 + 2H_2O$ roztwór nasyc. na zimno	50	odp.	—	—
$SnCl_2 + 2H_2O$ roztwór nasyc. na zimno	wrz.	nieodp.	—	—

Jak z tego widać, w temperaturze pokojowej stop o zawartości 25% Ni daje w ogólności lepsze wyniki, niż stop wysoko niklowy. Co prawda drugi z nich jest nieco więcej odporny na kwas siarkowy i solny, pierwszy jednak zupełnie nie rozpuszcza się w kwasie octowym i o wiele lepiej przeciwstawia się działaniu roztworu kwasu azotowego. Jest godnym uwagi, że stop B (nichrom) wykazał stratę 4% przy działaniu nań kwasem azotowym. Stal zawierająca 18% Cr bez niklu nie dałaby prawie w ogóle strat w tym kwasie. Jest to dowodem, że nikiel sprzyja rozpuszczaniu się tworzywa w kwasie azotowym.

Przy temperaturach powyżej pokojowej stal o małej zawartości niklu zachowuje się gorzej. W miarę podwyższenia temperatury intensywność rozpuszczania się tej stali w kwasie siarkowym rośnie b. szybko. Tabela 18 przedstawia wyniki działania nagryzającego kwasów w temp. 60—65°; widać tu wyraźną przewagę nichromu.

TABELA 17.

Kwas	Koncentracja %/1	Strata w mg/cm ² na godz.		Strata w % w ciągu 6—6½ godz.	
		A	B	A	B
Siarkowy . .	10	1,67	0,127	0,54	0,038
" . .	20	4,57	0,108	1,48	0,033
" . .	30	6,85	0,105	2,21	0,032
Solny	10 (N)	0,93	0,81	0,28	0,24
"	50 ok. 8.N.	14,7	9,6	4,49	2,84
Azotowy . . .	Azotowy	2,01	18,8	0,60	5,55

Badania powyższe wykazują, że oba stopy są niedostatecznie trwałe w gorącym kwasie solnym, szczególnie stężonym. Działanie gorącego kwasu azotowego potwierdza podkreślony wyżej wpływ chromu i niklu.

Ciekawe są również dane odporności tych stopów na działanie gazów w wysokich temperaturach.

Przy określaniu tej odporności, próbki długości 38 i 25 mm średnicy i o ciężarze ok. 150 g były umieszczone w piecu gazowym na przeciąg 3 dni w temp. 1000°. Po takim traktowaniu stopy niklowe pokryły się cienką warstewką zendry i utraciły na wadze poniżej 0,1%. Po przetrzymaniu ponownym w tych samych warunkach przez 17 dni, stop o zawartości 25% Ni i 17% Cr po usunięciu zendry utracił 0,18%, a nichrom 0,05%. Oba stopy wytrzymały jeszcze raz w temp. 1100° w przeciągu 4 dni. Nichrom utracił 0,4% ciężaru a stal o 25% Ni i 17% Cr — 0,9%.

Badania te wykazują, że oba stopy są bardzo odporne na utlenianie się w wysokich temperaturach.

Kajser wykazał, że aczkolwiek stopy typu „nichromów” odznaczają się znaczną odpornością w wyższych temperaturach, to jednak b. łatwo ulegają korozji przy nagrzewaniu (700° C w wyż) w atmosferze gazów, zawierających siarkowodor, lub inne połączenia siarki, np. SO₂.

Stopy te są austenityczne, posiadają jednak wyższe własności wytrzymałościowe i spawają się o wiele łatwiej, niż typowe stale kwasoodporne.

Dodatek takich metali, jak miedź, molibden i wolfram do opisanych wyżej dwóch typów stali chro-

mowo-niklowych ma na celu polepszenie ich jakości dla pewnych specjalnych wymagań. Zwiększa się w ten sposób mianowicie odporność tworzywa na działanie pewnych kwasów, albo w końcu podwyższa się mechaniczną trwałość wysokich temperaturach.

W r. 1923 Krupp opatentował całą serię stopów o następujących składach chemicznych: 0,1—0,4% C, 18—30% Cr, 20—40% Ni, 2—4% Mo. Są one szczególnie trwałe na działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego; opatentowane są dla zastosowania przy fabrykacji celulozy.

Naodwrot, molibden silnie obniża odporność stali na działanie stężonego kwasu siarkowego. Wyniki badań stali typu V2A (A) bez molibdenu i z molibdenem (B) w kwasie siarkowym są przedstawione w tabeli 18.

TABELA 18.

Stężenie w %	Temperatura °C	Czas badania godz.	Straty w mg/cm ² /godz.	
			A	B
5	18	48	0,087	nic *)
10	"	"	0,098	"
15	"	"	0,13	0,09
20	"	"	0,13	0,14
25	"	"	0,20	0,27
35	"	"	0,30	0,71
50	"	"	0,39	0,61
10	60 — 65	6	4,2	nic **)
20	"	"	11,9	15,8
30	"	"	11,7	29,7

Na rynku istnieje jeszcze cały szereg stopów o bardziej złożonych składach chemicznych. S. A. de Commeny Fourchmbauet et Decaseville wypuściła stop ATV, który jest odporny na korozję w wysokich temperaturach. Zawiera on 10—15% Cr i 25—40% Ni, oraz drobne ilości molibdenu, wolframu i wanadu.

Hadfield opatentował skomplikowany stop żelazowo-chromowo-wolframowo-krzemowy, który zawierać może również nikiel, mangan, miedź, kobalt, wanad, tytan i aluminium. Stop posiada według zapewnień wytwórcy bardzo wysoką odporność na korozję w temperaturach zwykłych jak i w podwyższonych.

Jeden z ciekawszych ostatnich patentów (***) na stop o osnowie chromowo-niklowej polega na tym, że dodaje się do niego inne pierwiastki szlachetne w pewnym ściśle określonym stosunku, dzięki czemu stop staje się odporny na działanie kwasów zarówno silnie jak i słabo utleniających.

Jak już wyżej zaznaczono, ze wzrostem zawartości niklu wzrasta odporność stopu na działanie odczynników słabo utleniających (H₂SO₄), lecz je-

*) Próbką nie straciła na ciężarze nawet w ciągu 5 mies.

**) Próba w ciągu 2-ch dni nie utraciła na ciężarze również w temp. 80—85° w ciągu 30 godz. nie stwierdzono rozpuszczania się.

***) F-ma Eisenwerk Wülfel Hanover. Wydano patent w styczniu 1936 r.

dnocześnie maleje — na działanie silnie utleniających (HNO_3). Tabela 19 podaje to b. wyraźnie.

TABELA 19.

Skład chemiczny		Strata na ciężarze w $\text{g/m}^2/\text{godz.}$	
Ni	Cr	15% H_2SO_4 70 — 80°	HNO_3 98—110°
57	15,5	8,12	178
34	19,5	17,9	73
19,5	23,0	383	24
7,7	17,5	246	0,729

Dodatek wolframu, molibdenu i wanadu nie usuwa tej wady stopów chromowo-niklowych. Np. stop o zawartości 27% Ni, 22% Cr, 0,6% Mo, 11% W i 0,4% V jest silnie nagryzany przez 15% H_2SO_4 w temperaturze 70—80° (strata 140 $\text{g/m}^2/\text{godzinę}$), a nie ulega natomiast prawie wcale działaniu stężonego kwasu azotowego w temp. 98—110° (strata 0,1 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$).

Dodatek tantalu również nie usuwa tej wady. Stal o składzie: 27% Ni, 22% Cr i 55% Ta w 15% H_2SO_4 i przy 70—80° traci 110 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$, podczas gdy w kwasie azotowym stężonym — tylko 0,154 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$

Jeżeli jednak zawartość wanadu, molibdenu, tantalu i wolframu znajduje się w pewnym określonym stosunku np. 1 : 1,5 : 2 : 3, to takie stopy są odporne na działanie odczynników utleniających i nieutleniających.

Najlepsze wyniki dał stop o składzie: 27% Ni, 22% Cr, 0,6% Mo, 1,11% W, 0,4% V, 0,7 Ta.

Straty tego stopu w warunkach podanych wyżej wynoszą: 0,046 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$ dla H_2SO_4 i 0,050 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$ dla HNO_3 .

Ciekawym jest, że oddziaływanie tych pierwiastków, dodanych w takim samym stosunku, jest jednakowe dla dowolnych zawartości chromu i niklu.

Stop o zawartości 42% Ni, 21,3% Cr, 0,6% Mo, 1,1% W, 0,4% V i 0,7% Ta wykazuje stratę w HNO_3 — 0,167 $\text{g/m}^2/\text{godz.}$, a w H_2SO_4 — 0,000 g. Dalsze badania wykazały, że odporność na inne odczynniki, jak np. kwas octowy, fosforowy, chlorek amonu i t. p. znajduje się w takim samym stosunku, jak wyżej.

Ustalono doświadczalnie, że trwałość chemiczna tych stopów spada, jeżeli zawartość wanadu, tantalu, wolframu i molibdenu odchyła się od podanego stosunku.

Z bardziej złożonych stopów zasługuje na uwagę stop o zawartości 60% Ni i 7—20% Mo. Stop ten miał być odporny na wszystkie odczynniki i kwasy. Jednakże wg danych f-my *Krupp* — stal VI6A, o tej samej zawartości chromu i niklu, co i V2A, a z dodatkiem miedzi i molibdenu, zachowuje się w niektórych wypadkach znacznie lepiej, np. w kwasie solnym i siarkowym. Mianowicie strata na wadze jest prawie niezależna od koncentracji tych kwasów.

Prócz wyszczególnionych stali i stopów istnieje na rynkach Europy i Ameryki cały szereg innych, o specjalnym przeznaczeniu.

Wskutek bardzo skąpych danych w literaturze trudno zorientować się, czy dodatki owych różnych

kosztownych pierwiastków są uzasadnione z punktu widzenia technologicznego i ekonomicznego.

Należałoby może jeszcze zwrócić uwagę na pewien gatunek żeliwa o zawartości 16—18% Si. Używa się go w stanie lanym jako części aparatury chemicznej. Jest ono odporne na działanie znacznej większości kwasów organicznych. Na szczególniejszą uwagę zasługuje, ze względu na odporność na działanie kwasów: azotowego i siarkowego, o dowolnej koncentracji i temperaturze.

W Polsce nie jest ono produkowane w żadnej hucie, głównie z powodu dużych trudności wykonawczych i braku zastosowania w naszym przemyśle chemicznym.

Jednak ze względu na to, że tworzywo to nie zawiera drogich importowanych pierwiastków szlachetnych, korzystnym byłoby, aby nasz przemysł chemiczny, szczególnie wojskowy, zwrócił na nie uwagę, tymbardziej, że pomijając niższą cenę tego tworzywa i fakt, że pracuje ono w pewnych wypadkach lepiej i wydajniej od stali wysokostopowych, zyskalibyśmy pewną oszczędność dewizową i uniezależnilibyśmy się od surowców sprowadzanych z zagranicy.

Wszystkie dane powyższe, zestawione w tabelach, a dotyczące zachowania się różnych tworzyw, w pewnych reagentach chemicznych, odnoszą się do materiału walcowanego i odpowiednio obrobionego termicznie. Cyfry więc podane nie są miarodajne dla odlewów, których zastosowanie w ostatnich czasach wzrosło i dalej w bardzo szybkim tempie wzrasta.

Wszelkiego rodzaju kurki i zawory, pompy odśrodkowe, kształtki rur, pewne rury i t. p. części i elementy uzupełniające przy instalacjach aparatur chemicznych są dzisiaj wykonywane, jako odlewy, które prawie zupełnie wyrugowały często stosowane wyroby krzemionkowe i fajansowe.

Ponieważ w literaturze, odnoszącej się do tej gałęzi produkcji, istnieje bardzo mało danych, przeto nie będzie zbyt cennym, jeżeli się zwróci uwagę na pewne, chociażby zasadnicze różnice, między tworzywem przerobionym plastycznie, a tworzywem o elementarnej strukturalnie postaci, jaką jest odlew.

Z natury rzeczy w materiale lanym występują trzy czynniki, których nie sposób jest się pozbyć. Są to: mniejsza wewnętrzna spójność tworzywa, duże ziarno i struktura o wybitnej budowie dendrytycznej, a więc o silnie zróżniczkowanym, w pewnych określonych miejscach tworzywa, składzie chemicznym.

Wszystkie te trzy czynniki są wzajemnie związane w sposób, który jest zależny przede wszystkim od temperatury odlewanej do form stali, — a ta znowu od rodzaju i konstrukcji przedmiotu odlewane. Ryc. 4. obrazuje zależność między tempera-



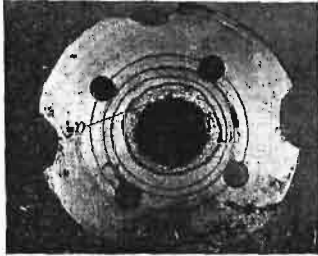
Rys. 4.

turą ciekłej, odlewanej stali, a wielkością ziarna w tworzywie już skrzepłym (wg danych *Houdremont'a*).

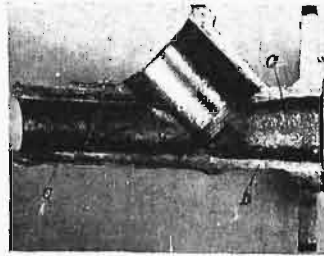
Wiadomo, że im tworzywo będzie mniej wewnętrznie spójne, o grubszym ziarnie i silniej roz-

winiętej strukturze dendrytycznej, tym jego wartość pod względem odporności na korozję jest mniejsza.

W praktyce jednak nie spotykamy skrajnego wypadku niepomysłnego ułożenia się tych wszystkich trzech czynników, gdyż niektóre z nich przeszkadzają sobie wzajemnie.



Rys. 5.



Rys. 6.

Np. w odlewie cienkościennym będziemy mieli niekorzystny przypadek pod względem wewnętrznej spoiwości wskutek tego, że cienkie ścianki, szybko krzepnąc, nie pozwalają na „wygodne” ułożenie się i wykształtowanie granic ziarn. Wynik jest taki, że między niektórymi ziarnami powstają mikro-rysy, które osłabiają spójność sąsiednich ziarn. Natomiast pod względem wielkości ziarn i jednorodności strukturalnej, tworzywo będzie się przedstawiało stosunkowo bardzo korzystnie. Odwrotnie, przy odlewach grubościennych i (co jest zresztą niedopuszczalne) wysokiej temperaturze odlewania, będziemy mieli większą spoiwość wewnętrzną, lecz grubsze ziarno i silnie zarysowaną strukturę dendrytyczną.

W praktyce, przy różnorodnej produkcji stopień wzajemnego ułożenia się tych wszystkich czynników jest różny nawet dla jednego i tego samego odlewu i często w pewnych miejscach wyraźnie podkreślona jest mała spoiwość, w innych zaś duże ziarno i budowa dendrytyczna.

Dla odporności na działanie słabych elektrolitów nie ma to praktycznego znaczenia; przy elektrolitach silnie działających, zdarzają się jednak wy-

nie obejmują i nie wyjaśniają wszystkich wypadków, spotykanych w praktyce.

Niemniej ciekawym jest zjawisko, że pewne mocne elektrolity działają szybciej na tworzywo, gdy przepływają pod pewnym ciśnieniem przez aparaturę chemiczną, inne zaś w takich wypadkach działają raczej mniej intensywnie.

Tak samo pewne tworzywa kwasoodporne są bardziej czułe na działanie korozji nad wpływem cieczy nieruchomej, inne znowu pod wpływem cieczy przepływającej.

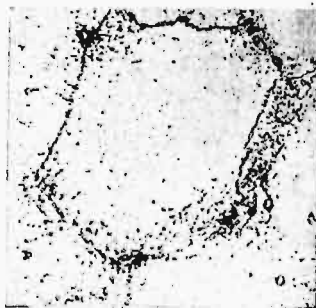
Praktyka pracy tworzyw kwasoodpornych, szczególnie odlewów, przynosi bardzo wiele niespodzianek z punktu widzenia zjawiska korozji. Stała jednak współpraca wytwórcy z odbiorcą, połączona z bardzo drobiazgową obserwacją, daje w krótkim czasie rozwiązanie zagadnienia, zastosowania odpowiedniego dla danych celów gatunku tworzywa. Jest to może najważniejszy czynnik w tej dziedzinie, zapewniający właściwy tej dziedzinie, zapewniający właściwy dobór i trwałość w pracy materiału kwasoodpornego.

Z zasadniczych innych czynników, o których konsument powinien wiedzieć i ściśle je zachować, należy wymienić ten, że nie można żadnego przedmiotu z materiału kwasoodpornego żarzyć (wydzielenie nowych faz na granicy ziarn). Huty dostarczają materiał w stanie gotowym do użytku.

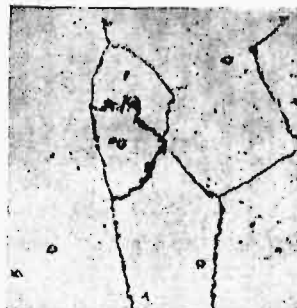
Skutki wyżarzania u klienta są pokazane na rys. 5 i 6. Końcówka przedstawionego tu zaworu od strony zewnętrznej jest obrabiana. Ponieważ stal kwasoodporna jest austenityczna, co powoduje bardzo trudną jej obrabialność, przeto klient, chcąc ją „zmiękczyć” wyżarzył w temp. 600—800°.

Po zmontowaniu zawór musiano wymienić po kilku tygodniach, gdyż w miejscach *a* nastąpiła tak silna korozja, że zawór nie zamykał, mimo uszczelniaczy. Widoczna jest znaczna różnica między grubościami ścianek *b* i *c* (rys. 6).

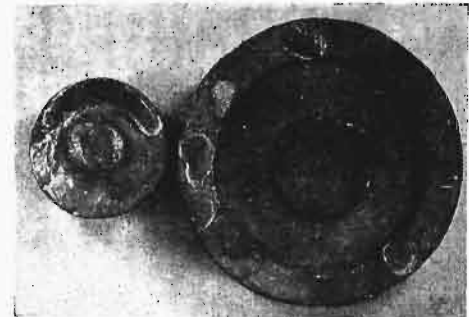
Wydzielenie się węglików na granicach ziarn po wyżarzaniu dało strukturę, podobną do struktury na rys. 7, podczas gdy miejsce, które nie było podgrzane przy wyżarzaniu (ścianka *c*) miało strukturę podobną, jak na rys. 8.



Rys. 7.



Rys. 8.



Rys. 9.

padki, że element po pewnym okresie pracy posiada w grubszych ściankach szczególnie silnie nagryzione miejsca. Często się też zdarza, że pewne elektrolity działają silniej na cienkie ścianki, nagryzając w stopniu minimalnym grubsze. Jest to zjawisko bardzo ciekawe i potwierdzające fakt, że dotychczasowe teorie, traktujące o zjawiskach korozji

Przy spawaniu należy ściśle przestrzegać, aby miejsca spawane były tymi samymi materiałami. Rys. 9 przedstawia odlewy ze stali typu V4A, spawane elektrodami typu V2A. Widoczna wyraźna korozja.

Nie wolno również w żadnym wypadku naklepywać spoiny, gdyż materiał zgnieciony ulega w

pierwszym rzędzie korozji w cieczach silnie działających korozyjnie.

O korzyściach, jakie daje stosowanie tworzyw kwasoodpornych, przekonywają się coraz to szersze gałęzie przemysłu chemicznego.

Bardzo wiele nowobudowanych aparatów i instalacji chemicznych nie da się wogóle pomyśleć bez

zastosowania tego tworzywa. Krajowy przemysł hutniczy opanował całkowicie w stosunkowo krótkim okresie czasu tę dziedzinę metalurgii i w dalszym ciągu czyni wszelkie wysiłki, aby się coraz rzadziej spotykał ze zdaniem, że „zagraniczny zbiornik, czy zawór pracuje lepiej od krajowego”.

lnż. E. JURKOWSKI

620-197

Powłoki chemiczne i galwaniczne jako warstwy ochronne na metalach

I.

Powlekanie jednego metalu warstwą metalu innego, stosowane pierwotnie jedynie dla celów dekoracyjnych, stało się z biegiem czasu jedną z główniejszych i skuteczniejszych metod ochrony przed korozją.

Powłoki metaliczne podzielić można na dwie zasadnicze grupy:

Powłoki z metalu mniej szlachetnego od metalu podłoża, udzielające podłożu ochrony elektrochemicznej oraz powłoki z metalu bardziej szlachetnego, chroniące tylko w wypadkach całkowitej izolacji podłoża.

W wypadku pierwszym (np. cynk na żelazie) powłoka niekoniecznie musi być szczelna, natomiast w wypadku drugim (nikiel na żelazie) szczelność jest podstawowym warunkiem ochronności, gdyż istnienie nieszczelności uruchomi ogniwa lokalne, przy czym metal podstawowy, będąc w tych ogniwach rozpuszczaną anodą, ulegnie zniszczeniu w krótkim czasie. Podane poniżej zestawienie potencjałów normalnych niektórych metali stosowanych w technice daje dostateczną podstawę dla wyboru rodzaju pokrycia (tabela 1).

TABELA 1.

Potencjały normalne niektórych metali (w woltach)	
Mg/Mg ⁺⁺ — 2,35	Pb/Pb ⁺⁺ — 0,13
Zn/Zn ⁺⁺ — 0,76	H ₂ /2H ⁺ ± 0,00
Cr/Cr ⁺⁺ — 0,51	Cu/Cu ⁺⁺ + 0,34
Fe/Fe ⁺⁺ — 0,44	2Hg/Hg ₂ ⁺⁺ + 0,79
Cd/Cd ⁺⁺ — 0,40	Ag/Ag ⁺ + 0,81
Co/Co ⁺⁺ — 0,26	Pd/Pd ⁺⁺ + 0,86
Ni/Ni ⁺⁺ — 0,25	Hg/Hg ⁺⁺ + 0,88
Sn/Sn ⁺⁺ — 0,14	Au/Au ⁺⁺⁺ + 1,38

Jak widać, dla ochrony elektrochemicznej żelaza i stali stosować należy cynk lub kadm. Ze względu na małą odporność zarówno chemiczną jak i mechaniczną tych metali, częstokroć wybiera się na powłoki ochronne metale inne, bardziej szlachetne, dbając jednocześnie o otrzymanie warstwy zupełnie szczelnej. Najczęściej stosuje się nikiel, ołów lub cynę. Chrom, który sam przez się nie zapewnia dostatecznej ochrony żelaza, gdyż nie daje pokryć szczelnych, nakładany być może na cienki lecz „zdrowy” podkład niklowy lub miedziowy.

Z pośród metod powlekania przedmiotów ochronną warstwą metalu na specjalną uwagę zasługują

przede wszystkim metody galwaniczne, a to ze względu na dużą zasadniczo łatwość prowadzenia procesów oraz możliwość otrzymania powłoki o pożądanym charakterze.

Powłoki cynkowe.

Pozycja cynku w szeregu napięciowym nasuwa przypuszczenie, że otrzymanie cynku metodą elektrochemiczną powinno zachodzić z małą wydajnością prądową, gdyż duża część energii powinna się zużyć na wydzielenie wodoru. Jednakże wyjątkowo duże nadnapiecie dla wodoru na elektrodzie cynkowej pozwala na osadzanie cynku z dobrą wydajnością w tych wypadkach, gdy jako elektrolitu użyć roztworów siarczanu lub soli cjanowych. Kąpiele cjanowe odznaczają się dobrą pracą wglębną i użyte być mogą z powodzeniem do cynkowania przedmiotów o skomplikowanym profilu. Poza tym struktura powłok otrzymanych z kąpeli cjanowych jest bardziej jednorodna i bardziej drobnoziarnista, co nie pozostaje bez dodatniego wpływu zarówno na wygląd, jak i na odporność powłoki.

Powłoki miedziowe.

Powłoki miedziowe nie są stosowane w technice dla ochrony żelaza lub stali, a to ze względu zarówno na wysoki potencjał normalny, jak i na mało estetyczny wygląd przedmiotów miedziowanych; znajdują one natomiast zastosowanie w technice chromowania lub niklowania, jako warstwy pośrednie oraz w technice cementowania żelaza jako pokrycia, zabezpieczające detale wyłączone z procesu cementacji. W tym ostatnim wypadku zadanie swoje spełniają doskonale dzięki temu, że szybkość dyfuzji tlenku węgla przez miedź jest znikomo mała.

Powłoki mosiężne.

Używając jako elektrolitu roztworów zespolonych soli cjanowych miedziowo-cynkowych, uzyskać można jednocześnie osadzanie się miedzi i cynku, przy czym warstwa otrzymana nie jest mechaniczną mieszaniną kryształów miedzi i cynku, lecz stopem Cu-Zn. Osadzenie stopu z roztworów soli zwykłych nie jest możliwe ze względu na zbyt dużą różnicę potencjałów normalnych komponentów.

Powłoki niklowe.

Niklowanie stanowi w chwili obecnej dużą gałąź przemysłu i stosowane bywa zarówno dla ochrony

jak i dla upiększania przedmiotów mosiężnych, żelaznych i stalowych. Zalety warstwy niklowej, a więc jej gładkość, twardość, wytrzymałość na polerowanie, odporność na działanie korodujące atmosfery zdobyły jej szeroką popularność. Zasadniczą wadą pokryć niklowych jest ich niedostateczna szczelność. Drobne szczelinki, które występują w warstwie niklu prawie z reguły, powodują przyspieszenie procesów niszczących podłoże, a jednocześnie sprzyjają odpryskiwaniu niklu. Skutkiem nie szczelności zapobiega w dużej mierze odkładanie niklu nie bezpośrednio na żelazo, lecz na warstwę pośrednią z miedzi. Ponieważ jednak zbyt duża porowatość powłoki niklowej doprowadzić może w tym wypadku do zniszczenia niklu (w ogniwach Ni-Cu nikiel jest anodą), zatem należy odkładać dość grube warstwy niklu (powyżej 0,025 mm), gdyż w warstwach takich pory są mniejsze, a więc i mniej groźne.

Powłoki chromowe.

Ochrona metali warstwą chromu zyskała w czasach ostatnich dużą sławę. Cennymi zaletami powłok chromowych jest nie tylko duża zdolność odbijania światła i wysoka odporność na działanie wielu czynników korozyjnych, ale również i rzadko spotykana twardość (ponad 1000° B). Wadą tych powłok (podobnie jak i powłok niklowych) jest porowatość i skłonność do pęknięcia. Z tych też względów metal podstawowy (jeśli nim jest żelazo lub stal) pokrywać należy najpierw miedzią lub niklem, potem zaś dopiero cienką warstewką chromu; pamiętać należy o tym, że porowatość warstwy chromowej rośnie wraz z grubością po przekroczeniu wartości optymalnej (0,007 mm). Twardość powłoki chromowej związana jest nie tyle z naturą samego metalu, ile z obecnością w nim rozpuszczonego wodoru; wódór, wydzielając się obficie w czasie chromowania (około 80% energii zużywa się na wydzielenie wodoru) dyfunduje zarówno do chromu jak i do metalu podłoża i nadaje powłoce z jednej strony pożądaną twardość, z drugiej zaś czyni ją kruchą i wywołuje skłonność do pęknięcia i łuszczenia się. Z tych względów nadmierna ilość wodoru nie może być tolerowana i po chromowaniu powinna być usunięta przez wygrzewanie przedmiotów pochromowanych w temperaturze 180—200° C w ciągu 30 minut do 2 godz.

Powłoki cynowe.

Pokrywanie przedmiotów cyną na drodze elektrochemicznej stosowane bywa dość rzadko, gdyż o wiele mniej trudności następcza metoda nakładania cyny roztopionej (bielenie).

Powłoki ołowiowe.

Szerokie zastosowanie znajduje pokrywanie ołowiem przedmiotów, narażonych na działanie gazów siarkowych lub kwasów siarkowego i siarkawego. Warstwa nałożona nie powinna być dla tych celów cieńsza od 0,08 mm; osadzenie takiej warstwy ołowiu następcza dość poważne trudności i wymaga stosowania (w celu zapobieżenia tworzeniu się dendrytów) roztworów specjalnych niektórych soli ołowiu.

Powłoki kadmowe.

Powłoki kadmowe stosowane bywają zazwyczaj równorzędnie z powłokami cynkowymi. Wybierając kadm, pamiętać jednak należy, że wskutek mniejszej różnicy potencjałów żelaza i kadmu, ten ostatni ulega zniszczeniu w tempie dużo wolniejszym aniżeli cynk, z drugiej jednak strony własności ochronne kadmu w stosunku do żelaza są mniejsze. Krytyczna grubość warstwy kadmu (jeśli idzie o ochronę przed działaniem atmosfery) wynosi 0,005 mm, nie należy jednak stosować grubości mniejszych niż 0,007 — 0,008 mm.

Powłoki ze srebra i złota.

Powłoki par excellence dekoratywne, znane już w starożytności (Egipt), używane obecnie tylko w rzadkich wypadkach dla ochrony specjalnie cennych obiektów przed korozją. Elektrolitem najczęściej używanym jest roztwór zespolonych soli cjanowych. Średnia grubość warstwy wynosi 0,02 mm dla srebra i 0,005 — 0,01 mm dla złota. W przemyśle aparaty srebrzone znajdują zastosowanie w fabrykach produkujących kwas octowy

Szczegóły, dotyczące składu kąpeli i sposobu prowadzenia galwanicznego metalizowania, podane są w tabeli 2.

II.

Dużo mniejsze znaczenie od metod ochrony korozyjnej przy pomocy powłok metalicznych mają metody chemiczne, polegające na wytworzeniu na powierzchni podlegającej zabezpieczeniu warstewki nierozpuszczalnego związku. Ogólnie biorąc, warstewki takie służą raczej do upiększania przedmiotów metalowych, znane są jednak metody (p. tab. 3) zapewniające podłożu dostateczną ochronę przed korodującym działaniem środowiska.

Ochrona żelaza.

Istnieją dość liczne metody, pozwalające na zmniejszenie korozji żelaza przez zabezpieczenie jego powierzchni jednorodną warstewką tlenkową. Metody te obejmują z jednej strony obróbkę wody, jako środowiska atakującego żelazo, polegającą na dodawaniu do niej związków pasywujących (dwuchromianu potasu) lub alkalinizujących (ług sodowy, węglany alkaliczne, krzemian sodu), z drugiej zaś utlenianie powierzchni żelaza w różnych procesach czerniących.

Całą inną grupę sposobów obejmuje metoda zabezpieczania powierzchni żelaznych warstewką mieszaną fosforanów. W zależności od składu warstwy i od sposobu prowadzenia procesu, rozróżnia się tu: parkeryzowanie, kosletowanie, bonderyzowanie, granodyzowanie itp.

Ochrona aluminium.

Polega na wzmocnieniu naturalnej warstwy tlenku glinowego. Wzmocnienie takie może być uzyskane przez obróbkę powierzchni glinowej roztworem ługu sodowego, zawierającym niewielkie ilości krzemianu sodu, lub roztworem chromianów i soli metali ciężkich.

Bardzo korzystne wyniki daje anodowa obróbka glinu w 3% roztworze wodnym kwasu chromowego;

TABELA 2.

Metal ochronny	Przykładowy skład elektrolitu	Temp. °C	Anody	Napięcie w woltach	Gęstość prądu w A/dm ²	Minimalna grubość powłoki w mm	Czas w godz.	U w a g i
Cynk	4,5 kg K ₂ Zn(CN) ₄ 1,5 „ KCN 2 „ NaCl 2 „ NaOH 0,2 „ HgK ₂ /CN ₄ 100 l wody	20	Cynk (99%)	1,5—2	0,4—0,5	0,015— —0,030	1—2	Chroni bardzo dobrze przed korozją atmosfer. wszystkie metale, poczynając od żelaza
Kadm	8,6 kg Na ₂ Cd(CN) ₄ 8,0 „ NaCN 4,0 „ NaOH 7,1 „ Na ₂ SO ₄ 100 l wody	40	Kadm 90%	2,3—4,0	2—3	0,001— —0,025	0,25—0,5	
Nikiel	24,5 kg NiSO ₄ 3,0 „ NiCl ₂ 1,6 „ kw. bornego 0,03 „ CdCl ₂ 100 l wody	38—55	Nikiel 98%	1—2	6—10	0,005— —0,025	0,25—0,5	Chroni dobrze żelazo wówczas, gdy powłoka jest zupełnie szczelna
Chrom	25 kg CrO ₃ 0,25 „ H ₂ SO ₄ 100 l wody	40—50	Ołów 94% Antymon 6%	5—9	20—60	0,01—0,03	1—2	Dla uzyskania dostatecznej ochrony żelaza nakładać na warstwę pośrednią (Ni lub Cu).
Cyna	5,5 kg SnSO ₄ 7,0 „ H ₂ SO ₄ 2,0 „ kleju stol. 100 l wody	40	Cyna	0,5—1	1—2	0,002	0,25	Chroni dobrze przed działaniem kwasów organicznych
Ołów	8,25 kg Pb(ClO ₄) ₂ 2,5 „ HClO ₄ 0,03 „ peptonu 100 l wody	60—70	Ołów	1	1—2	0,075—1	0,25—3	Chroni przed działaniem st. H ₂ SO ₄ i NH ₄ OH.
Miedź	2,5 kg Na ₂ SO ₃ 1,7 „ Na ₂ CO ₃ 2 „ KCN 2 „ Cu(M ₃ COO) ₂	25	Miedź	2,5—3	0,3	0,01	1	Stosowana najczęściej jako podkład pod nikiel lub chrom.
Srebro	0,5 kg AgCN 12 „ NaCN 100 l wody	20	Srebro	3—4	1,5—2	0,04	1	Chroni bardzo dobrze przed korozją atmosfer. i działaniem niektórych kwasów.
Złoto	35 g tryzality 100 „ Na ₃ PO ₄ 30 „ KCN 10 l wody	50—70	Złoto lub stal nierdzewiej.	2,5—3	0,1—0,25			Chroni przed działaniem większości czynników korodujących.

metoda polega na doprowadzeniu napięcia w ciągu 15 minut od 0 do 40 V, przetrzymania przez 35 minut przy tym napięciu, podwyższenie różnicy potencjałów w ciągu 5 minut do 50 V i przetrzymania w ciągu dalszych 5 minut.

Obróbce takiej poddaje się aluminium, duraluminium oraz liczne stopy aluminiowe, zawierające mniej niż 5% miedzi. Gęstość prądu stosowana najczęściej w opisanym procesie wynosi od 0,3 do 0,38 A/dm².

Na specjalne podkreślenie zasługuje fakt, że proces obróbki anodowej przerywa się automatycznie, przy czym prąd spada do pewnej niewielkiej wartości stałej, sygnalizując tym samym ukończenie operacji.

Barwienie metali.

Barwienie metali na drodze obróbki chemicznej ma za zadanie przede wszystkim nadanie przedmio-

TABELA 3.

Rodzaj zabiegu	Metal chroniony	Skład warstwy ochronnej	Sposób otrzymywania	U w a g i
Kosletowanie	Żelazo	Fosforan żelaza	Obróbka wrzącym roztworem FeO w H_3PO_4	Dobra, dostatecznie trwała ochrona przed korozją atmosferyczną po wtarceniu w otrzymaną powłokę oleju lub terpentyny
Parkeryzacja	Żelazo	Fosforany żelaza i manganu	Obróbka wrzącym roztworem FeO i MnO w H_3PO_4	
Bonderyzacja	Żelazo	Fosforany żelaza i miedzi	Obróbka wrzącym roztworem FeO i CuO w H_3PO_4	
Granodyzacja	Żelazo	Fosforany żelaza i cynku	Pokrywanie przy udziale prądu zmiennego z roztworu fosforanu cynku w H_3PO_4 , $t=70^\circ C$; gęst. prądu 4 A/dm ² ; napięcie zmienne 10 V	"
Czernienie (jeden ze sposobów)	Żelazo	Czarny tlenek żelaza (Fe_3O_4)	Ogrzewanie w parze wodnej przegrzanej do $900^\circ C$, a następnie w strumieniu gazu generatorowego	Dobra i dostatecznie trwała ochrona przed korozją atmosferyczną po wtarceniu w otrzymaną powłokę oleju lub terpentyny.
Czernienie	Mosiądz		Płókanie w roztworze: 120 g $CuCO_3$, 600 g NH_4OH , 360 g wody. Suszyć w trocinach.	
Pasywacja	Żelazo	Bezpostaciowy tlenek żelaza	Zanurzanie do st. HNO_3 lub H_2CrO_4	Krótkotrwała ochrona. Depasywuje się samorzutnie
Pasywacja	Glin	Tlenek glinowy	Polaryzacja anodowa lub obróbka azotanami wzgl. chromianami.	B. dobra i trwała powłoka ochronna.
Pasywacja	Ołów	Siarczan ołowiu	Polaryzacja anodowa, obróbka st. H_2SO_4 .	Dobra ochrona przed działaniem środowisk nie utleniających.

tom wyglądu estetycznego, a dopiero na drugim planie podniesienie ich odporności korozyjnej.

Dzięki takiemu potraktowaniu sprawy, warstwy upiększające metal najczęściej nie chronią go przed korozją i wymagają dodatkowej obróbki, a więc lakierowania, nacierania smarami itp.

Field i *Bonney* podają cztery zasadnicze metody barwienia metali:

- 1) mechaniczne pokrycie barwnikiem przez zanurzenie, natrysk lub pędzlowanie;
- 2) obróbka termiczna, powodująca powstawanie na metalu barwnej warstewki powierzchniowej;
- 3) chemiczne oddziaływanie na metal, powodujące tworzenie się na jego powierzchni barwnych związków;

4) elektrolityczna obróbka metalu.

Przykładem ostatniej metody jest anodowe osadzanie na polerowanej powierzchni metalu cienkiej warstewki dwutlenku ołowiu. Jeżeli katodą jest drut ołowiany ostro zakończony i zwrócony ostrzem prostopadle do anody, wówczas na tej ostatniej gęstość prądowa maleć będzie promiennie, poczynając od punktu najbliższego katody. Taki rozkład prądu sprzyjać będzie osadzaniu się warstewki PbO_2 o grubości malejącej wraz z gęstością. W efekcie powstają pierścienie koncentryczne o barwach tęczy (pierścienie *Nobili'ego*). Sposób ten znajduje szerokie zastosowanie, np. przy wyrobie zabawek metalowych dla dzieci.

Dr. mgr. E. CHYŻEWSKI

545:620.193:669.1

Metody określania strat metalu w badaniach korozyjnych żelaza i stali

Wstęp.

W laboratoryjno-technicznych badaniach korozyjnych stosuje się dwa zasadnicze kryteria oceny skutków działania czynnika korozyjnego na metal. Jednym z nich, niezwykle ważnym dla konstruktora, jest obniżenie własności wytrzymałościowych tworzywa wynikłe na skutek korozji; pomiar wykonuje się tu porównawczo, podając próbom wytrzymałościowym najpierw ma-

teriał w stanie pierwotnym, a następnie skorodowany.

Blżej nie będziemy się tym zagadnieniem tu zajmować; badanie takie przeprowadzi bez trudności każdy obeznany z techniką badań wytrzymałościowych i posiadający elementarne wiadomości z dziedziny korozji.

Drugim sposobem oceny, niemniej ważnym, szczególnie dla przemysłu chemicznego i pokrewnych,

jest oznaczanie straty samego metalu poddanego korozji.

Wszelkie wagowe oznaczanie skutków korozji żelaza i stali w ośrodkach nie kwaśnych, np. w wodach naturalnych lub w wilgotnej atmosferze, natrafiają na trudności z powodu konieczności stosowania takich metod usuwania produktów korozji, które: 1) całkowicie uwalniają powierzchnię metalu od warstwy nagryzionej, 2) nie powodują nagryzania samego metalu i nie zmieniają charakteru powierzchni podłoża metalicznego.

Mechaniczne usuwanie rdzy nie nadaje się do tych celów, ponieważ nie usuwa jej nigdy całkowicie, jeśli zastosuje się łagodne środki, przy użyciu zaś twardych przyrządów i energicznym czyszczeniu zdrapuje się przy tym drobne wprawdzie, lecz zupełnie uchwytnie ilości niezmiennego metalu, przy czym zaciera się charakter nagryzień¹⁾.

Pozostają zatem, jako jedynie możliwe do stosowania w omawianych wypadkach, chemiczne i elektrochemiczne metody odrdzewiania.

W niniejszej pracy, wykonanej w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczej w Krakowie w ramach badań nad korozją stali miedziowych, postawiłem sobie za cel zestawienie, na podstawie własnych doświadczeń, zalet i wad poszczególnych metod odrdzewiania żelaza, używanych na skalę techniczną, a zastosowanych tu dla celów badawczych.

Zanim przystąpię do omawiania osiągniętych wyników, podam niżej schematycznie ujętą teorię działania „odrdzewiaczy”.

Metody chemiczne.

W technice używa się licznych metod chemicznego odrdzewiania żelaza, względnie t. zw. „bajcowania”, przy stosowaniu takich płynów, które łatwo rozpuszczają tlenki żelaza, nie działając równocześnie na samo żelazo; są to mieszaniny kwasów z t. zw. „inhibitorami”, czyli substancjami hamującymi rozpuszczenie się metalu, które nie utrudniają przy tym zupełnie rozpuszczania się warstwy tlenków.

Znane inhibitory nieorganiczne i organiczne. Do grupy pierwszej zaliczamy np. związki trójwartościowego arsenu, antymonu i dwuwartościowej cyny jako dodatki do HCl.

Do drugiej grupy należą organiczne substancje koloidalne lub związki organiczne zdolne do jonizacji, o bardzo wielkiej, asymetrycznie zbudowanej drobnie, zawierającej grupy $=S=$, $=C=O$ lub N , dodawane do H_2SO_4 lub HCl o średnim stężeniu.

Działanie inhibitorów nieorganicznych można tłumaczyć tym, że metal zawarty w soli, służącej za inhibitor, wydziela się w zetknięciu z mniej szlachetnym metalem (żelazem), — po rozpuszczeniu się w kwasie warstwy tlenkowej, — i osadza na centrach aktywnych jego powierzchni, czyli na ujemnych biegunach ogniw lokalnych, hamując w ten sposób rozpuszczanie się metalu w kwasie. Teoria ta przy bardziej szczegółowej analizie wykazuje pewne luki, tu jednak nie możemy się tym zagadnieniem zajmować. Należy tylko podkreślić, że u podanych wyżej, nieorganicznych inhibitorów za-

sadnicze znaczenie posiada działanie redukcyjne płynu ($SnCl_2$, As_2O_3 , $SbCl_3$), co może być wyjaśnione tym, że ogniwa lokalne nie są wstanie pracować w takich ośrodkach z powodu uniemożliwienia depolaryzacji ich biegunów dodatnich.

Organiczne inhibitory działają w nieco odmienny sposób, tworząc na powierzchni metalu warstwę zaadsorbowaną, która chroni metal przed atakiem elektrolitu.

Nasuwa się tu pytanie, dlaczego inhibitory organiczne chronią metal, nie osłaniają zaś warstwy tlenków względnie rdzy, co u inhibitorów nieorganicznych było rzeczą zupełnie jasną. Dziwne to pozornie zjawisko tłumaczy się bardzo prosto.

Jeśli mianowicie chodzi o inhibitory koloidalne to, jak wiadomo, cząstki koloidalne posiadają zawsze pewien jednoimienny ładunek elektryczny. Gdy do roztworu kwasu działającego na metal dodamy jakiejś substancji koloidalnej, której cząstki obdarzone są ładunkami dodatnimi, (a tylko takie stanowią inhibitory) wówczas są one przyciągnięte przez ujemnie naładowany metal i osadzają się na nim, tworząc warstwę ochronną. Warstwa tlenkowa, jako naładowana dodatnio, a więc jednoimiennie z cząstkami koloidalnymi, odpycha je, wskutek czego nie jest chroniona przed działaniem kwasu.

Inhibitory organiczne, które tworzą roztwory właściwe, a nie zawiesiny koloidalne, działają zupełnie podobnie; według *Manna*²⁾ można przyjąć, że ładunek dodatni jonów i drobin substancji organicznych jest zawsze skoncentrowany na atomach siarki, azotu lub węgla o podwójnych wiązaniach, względnie w ich pobliżu, dlatego też jon inhibitora przyczepia się do metalu za pomocą tych właśnie atomów.

Metody elektrochemiczne.

Elektrochemicznie odrdzewia się żelazo w ten sposób, że traktuje się je katodowo w pewnych cieczach, jak np. w roztworze Na_2CO_3 , kwasu cytrynowego, cjanu potasu i t. p. Warstwa tlenkowa, dzięki wspólnemu działaniu wydzielającego się pod nią metalu wodoru i czynnika chemicznego, zostaje oderwana od powierzchni.

Dotychczas w badaniach korozyjnych stosowano prawie wyłącznie metody elektrochemiczne³⁾.

Część eksperymentalna.

Metody chemiczne. Badania użyteczności dla celów laboratoryjno-badawczych poszczególnych płynów, służących do odrdzewiania w technice, przeprowadzałem w sposób niżej podany.

Ślepa próba. Sześć jednakowych próbek, oczyszczonych w HCl z warstwy tlenkowej, opłukanych alkoholem i wytartych bibułą sączkową wkładałem najpierw na pół godziny do ekssykatora i ważyłem je po upływie tego czasu z dokładnością do 0,0002 g. Dwie z nich zanurzałem do 250 cm³ czystego kwasu solnego o ściśle określonym stężeniu, następnie dwie do takiej samej objętości jednego z danych odrdzewiaczy, a dwie pozostałe do drugiego z nich. Po 5 minu-

²⁾ Métaux & Corrosion 12, (Nr. 139), 55, (1937).

¹⁾ First Report of the Corrosion Committee str. 207. (1931) Londyn.

³⁾ First Report of the Corrosion Committee 207 str. (1931) Londyn (Hatfield and Shirley); Zeitschr. Metallkunde 28, 22, (1936).

tach próbki wyjmowałem, myłem szybko wodą przy równoczesnym pocieraniu miękkim pędzelkiem, potem alkoholem, wycierałem delikatnie bibułą sączkową i umieszczałem na pół godziny w eksykatorze, po czym je ważyłem. Następnie zanurzałem próbki ponownie do tych samych, co poprzednio cieczy na dalsze 5 minut, po którym to czasie określałem znowu ewentualny ubytek ciężaru próbek. Te same czynności powtarzałem po dalszych 15 minutach i po 35 minutach.

Opisane wyżej postępowanie pozwalało na stwierdzenie: 1) ilokrotnie mniejsze jest nagryzanie próbek metalicznych w badanym odrdzewiaczu w stosunku do szybkości rozpuszczania się ich w czystym kwasie o danym stężeniu, 2) czy działanie odrdzewiacza na metaliczne żelazo jest takiego rzędu, aby można je pominąć.

Próba właściwa. Te same próbki odczyszczane z powłoki tlenkowej i odtłuszczone alkoholem, zważone na wadze analitycznej poddawałem najpierw periodycznemu zanurzaniu w płynie o składzie: 0,005% H_2SO_4 , + 3% NaCl, + 0,1% H_2O_2 na 15 sekund co 2 godziny pięć razy, a następnie pozostawiałem je wiszące na powietrzu przez 14 godzin; po tym czasie wytwarzała się na powierzchni stali gruba warstwa rdzy.

Tak przygotowane próbki używałem do właściwych badań. Pokryte rdzą blaszki, wysuszone na zimno w eksykatorze przez 1 godzinę, ważyłem na wadze analitycznej, a następnie poddawałem je zupełnie identycznemu traktowaniu jak przy ślepej próbie, zachowując te same czasy zanurzenia.

Niezależnie od opisanych wyżej prób, badałem szybkość działania poszczególnych odrdzewiaczy jakościowo, traktując nimi również próbki stali, które były pokryte rdzą wytworzoną przez długotrwałe (niekiedy roczne) leżenie w kwaśnej i wilgotnej atmosferze laboratorium analitycznego. Próbki zanurzałem do badanych odrdzewiaczy, a następnie wyjmowałem je co kilka minut i przez ogląd makro- i mikroskopowy stwierdzałem, czy usunięcie rdzy jest po danym czasie całkowite.

Skład chemiczny badanych odrdzewiaczy oraz używanych próbek stalowych.

Zbadałem szereg odrdzewiaczy powszechnie używanych w technice z inhibitorami nieorganicznymi, których składy są zestawione poniżej⁴⁾:

- 1) 2% roztwór Sb_2O_3 w kwasie solnym o gęstości 1,15;
- 2) 0,7% roztwór As_2O_3 w stężonym HCl (ok. 35%);
- 3) roztwór składający się: ze 100 cz. wag. stęż. HCl, 2 cz. wag. Sb_2O_3 i 5 cz. wag. bezwodnego $SnCl_2$;
- 4) roztwór składający się: z 40 cz. wag. stęż. HCl, 6 cz. wag. $SnCl_2$ i 60 cz. wag. wody destylowanej;
- 5) roztwór składający się: z 16 cz. wag. stęż. HCl i 5 cz. wag. $SnCl_2$;
- 6) roztwór składający się: z 0,5 cz. wag. $SnCl_2$, 1 cz. wag. formaldehydu i 68 cz. wody destylowanej + 30 cz. stęż. HCl + 0,2 As_2O_3 .

⁴⁾ l. c. sub 2) str. 54—55.

Oprócz wyżej wymienionych cieczy zbadałem odrdzewiacz o składzie dobranym przeze mnie⁵⁾.

7) 100 cz. 17,5% MCl + 0,0016 cz. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Do badań ilościowych użyłem stali o składzie podanym w tabeli 1.

TABELA 1.

C	Mn	Si	P	S	Cu
0,20%	0,52%	0,29%	0,019%	0,024%	0,08%

W próbach jakościowych nad szybkością usuwania warstwy skorodowanej przez poszczególne odrdzewiacze używałem różnych gatunków stali węglowych i niskostopowych oraz czystego żelaza elektrolitycznego.

Dla porównania wyników, uzyskanych metodami chemicznymi z wynikami metod elektrochemicznych, przeprowadziłem próby odrdzewiania elektrolitycznego w cieczy zalecanej przez angielski Corrosion Committee, jako najlepiej nadającej się do tego celu, a mianowicie w 10% NaCN, traktując w nim anodowo próbki zawieszane na druciku platynowym. Jako katody używałem blachy ołowianej (ok. 5 cm × 5 cm); elektrolizę przeprowadzałem prądem o napięciu 8—9 V i natężeniu 2—3 A na próbkę. Czasy traktowania anodowego zachowałem ściśle te same, co przy odrdzewianiu chemicznym.

Ślepa próba. Próbki, odczyszczane i zważone jak przy metodach chemicznych, traktowałem anodowo w sposób wyżej podany i przerywając elektrolizę, stwierdzałem ubytek ich ciężaru po 5 minutach, następnie po dalszych 5 po 15 i po 35 minutach.

Próba właściwa. Próbki, przygotowane jak dla prób odrdzewiania chemicznego, traktowałem anodowo zupełnie identycznie jak w ślepej próbie.

Wyniki uzyskane zarówno w metodach chemicznych jak i sposobem elektrochemicznym zestawiałem w poniższej tabeli (tab. 2).

W jakościowych badaniach nad szybkością działania poszczególnych odrdzewiaczy chemicznych stwierdziłem, że usuwają one całkowicie warstwę rdzy, wytworzoną sztucznie sposobem opisanym poprzednio, w przeciągu 3 minut, a rdzę „zastarzałą” po 5 minutach. Należy zauważyć, że działanie badanych odrdzewiaczy nie polega na pełnym rozpuszczeniu rdzy, lecz na oderwaniu jej od metalicznego podłoża, związanym z częściowym tylko rozpuszczeniem. Pewne ilości rdzy zostają prawie zawsze na próbce po wyjęciu jej z cieczy, lecz można je ilościowo usunąć działaniem słabego strumienia wody i miękkim pędzelkiem.

Wyjątek, jeśli chodzi o szybkość usuwania rdzy, stanowi ciecz o składzie: 0,5 cz. wag. $SnCl_2$, + 1 cz. wag. 40% HCOH, + 68,3 cz. wag. H_2O + 30 cz.

⁵⁾ Przy badaniach teoretycznych nad przyczyną zwiększonej odporności stali miedzianych na działanie H_2SO_4 i HCl stwierdziłem, że jon Cu, znajdujący się w pewnej ściśle określonej ilości w ok. 6 normalnym HCl, zmniejsza wybitnie szybkość działania kwasu na czyste żelazo elektrolityczne, i zwykłą stal węglistą, co tu wykorzystałem.

TABELA 2.

Rodzaj cieczy (odrdzewiacz)	Ubytek ciężaru próbek w gramach							
	Ślepa próba				Próba właściwa			
	po 5 min	po 10 min	po 25 min	po 1 godz.	po 5 min	po 10 min	po 25 min	po 1 godz.
HCl stęż. ok. 35%	0,0800	0,1423	0,3856	0,8642	0,2425	0,4251	0,9210	1,2485
HCl (1:1) ok. 17,5%	0,0450	0,081	0,150	0,532	0,1675	0,2528	0,4025	0,7428
HCl (4:6) ok. 14%	0,0442	0,091	0,162	0,493	0,1684	0,2314	0,3853	0,8153
HCl (16:84) ok. 5%	0,014	0,027	0,069	0,138	0,1623	0,1692	0,1902	0,2849
2% Sb ₂ O ₃ w HCl ok. 35%	0,0003	0,0008	0,0040	0,0085	0,1405	0,1407	0,1416	0,1481
0,7% As ₂ O ₃ w HCl ok. 35%	0,0006	0,0011	0,0037	0,0098	0,1627	0,1635	0,1639	0,1702
100 cz. HCl stęż. 2 cz. Sb ₂ O ₃ i 5 cz. SnCl ₂	0,0002	0,0007	0,0031	0,0052	0,1498	0,1500	0,1508	0,1573
40 cz. HCl stęż. 6 cz. SnCl ₂ i 60 cz. H ₂ O	0,0006	0,0009	0,0020	0,0051	0,1727	0,1735	0,1741	0,1799
16 cz. HCl stęż. 5 cz. SnCl ₂ i 84 cz. H ₂ O	0,0002	0,0006	0,0008	0,0010	0,1645	0,1654	0,1668	0,1675
0,5 cz. SnCl ₂ , 1 cz. 40% HCOH i 68,3 cz. H ₂ O + 30 cz. HCl stęż. + 0,2 cz. As ₂ O ₃	0,0002	0,0002	0,0005	0,0006	0,0435	0,1590	0,1594	0,1598
100 cz. 17,5% HCl, i 0,016 cz. CuSO ₄ i 5H ₂ O	0,0005	0,0009	0,0015	0,0030	0,1693	0,1701	0,1711	0,1756
Traktowanie katodowe w 10% NaCN; ok. 8 V, 2 A.	0,0000	0,0002	0,0005	0,0012	0,1217	0,1485	0,1528	0,1535

HCl stęż. + 0,2 cz. As₂O₃) działa stosunkowo znacznie wolniej od pozostałych odrdzewiaczy.

Omówienie wyników.

Z wyników, osiągniętych w ślepej próbie odrdzewiania chemicznego, widzimy, że jeśli chodzi o warunki nie atakowania, względnie minimalnego atakowania żelaza metalicznego, najlepszymi odrdzewiaczami okazały się ciecz o składzie: a) 0,5 cz. wag. SnCl₂ + 1 cz. wag. 40% HCOH, + 68,3 H₂O i b) 16 cz. wag. stęż. HCl + 5 cz. wag. bezw. SnCl₂ + 84 cz. wag. H₂O, przy czym reszta wykazuje, przynajmniej w pierwszych 5 minutach, bardzo niewiele większy atak; ubytek ciężaru próbek we wszystkich cieczach badanych nie przekracza 0,0006 g na próbkę w ciągu pierwszych 5 minut (minimum 0,0002 g.), podczas gdy pięcioprocentowy HCl rozpuszcza w tym samym czasie ok. 0,01 g żelaza, a kwas 35% aż 0,08 g.

Wyniki prób właściwego odrdzewiania wskazują wyraźnie, że warstwa rdzy zostaje całkowicie usunięta już po 5 minutach (wyjątek stanowi ciecz o składzie: 0,5 cz. SnCl₂, 1 cz. 40% HCOH i 68,3 cz. H₂O), o czym świadczy bardzo już tylko drobny ubytek wagi próbek po następnych 5 minutach działania odrdzewiaczy, mieszczący się w granicach ślepej próby.

Wynik ślepej próby odrdzewiania katodowego jest pozornie nieco korzystniejszy, aniżeli u metod chemicznych, gdyż próbka traci tu tyle na ciężarze po 25 minutach, ile przy chemicznym traktowaniu w najkorzystniejszych wypadkach, już po 5 do 10 minutach. Korzyść ta jest jednak tylko pozorna, gdyż, jak stwierdzono już dawno^{o)}, dla całkowitego odczyszczenia rdzy z powierzchni żelaza drogą elektrolityczną konieczny jest czas ok. 25 minut, co potwierdziły moje badania porównawcze.

^{o)} l. c. sub. 1.

Wnioski.

Z dotychczasowych opracowanych metod elektrochemicznego odrdzewiania zupełnie dobre rezultaty daje, według badań angielskiego Corrosion Committee, tylko ta, w której elektrolit stanowi silnie trująca ciecz, a mianowicie 10 procentowy NaCN, co wymaga zachowywania specjalnych ostrożności przy pracy (elektrooliza pod silnie działającym wyciągiem i t. p.). Dlatego też w badaniach korozyjnych korzystną rzeczą jest stosowanie chemicznych metod usuwania produktów korozji żelaza i stali, które odznaczają się dużą prostotą, a jak widzimy, dają rezultaty nie gorsze niż sposoby elektrochemiczne.

W normalnych próbach laboratoryjnych, tam gdzie chodzi o wagowe stwierdzenie ubytku ciężaru próbek żelaznych po usunięciu warstwy skorodowanej, najkorzystniej jest stosować płyn następujący: 16 cz. stęż. HCl + 5 cz. bezwodnego SnCl₂ + cz. wody destylowanej. Przy rdzy „zastarzałej” trzeba uciec się niekiedy do energiczniejszego środka; z dobrym skutkiem można wówczas stosować płyn: 2% roztwór Sb₂O₃ + 5% SnCl₂ w 35% HCl, za czym przemawia jego mała strata w ślepej próbie w ciągu 5 minut (0,0003 g na próbkę). Z tabeli 2 wydawałoby się, że tak samo dobrym jest odrdzewiacz o składzie: 2% Sb₂O₃ w 35% HCl. Działa on rzeczywiście zadowalająco, lecz tylko w wypadku, gdy ilość rdzy, jaką mamy z próbki usunąć, jest mała. W przeciwnym razie wytwarza się w roztworze wiele FeCl₃, który może atakować żelazo w myśl równania:



W specjalnych wypadkach, gdy chodzi o badanie skutków korozji na dużych obiektach, na których stwierdzenie ubytku ciężaru z niezbędną dokładnością jest niemożliwe (nośność normalnej wagi analitycznej jest ograniczona do 100 g.), płyn użyty do odrdzewiania zbiera się ilościowo i oznacza się w

nim zawartość żelaza. W tych wypadkach dobre usługi może oddać mój odrdzewiacz zawierający: 100 cz. 17,5% HCl + 0,0016 cz. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; oznaczenie ilości Fe wobec znikomo małych ilości Cu nie natrafia bowiem na żadne trudności. Duże ilości cyny lub antymonu w roztworze przedłużają zaś znacznie tę czynność.

Przy stosowaniu ostatnio wymienionego odrdzewiacza należy pamiętać, że drobne stosunkowo odstępstwa od składu wyżej podanego, mogą spowo-

dować niepożądane skutki, gdyż zarówno większy jak i mniejszy dodatek soli miedzi od wskazanego powoduje wzrost ataku płynu na metaliczne żelazo.

Przy stosowaniu odrdzewiaczy o inhibitorach redukujących (SnCl_2 , Sb_2O_3), trzeba zwracać baczną uwagę na to, ażeby nie używać tych samych płynów do wielokrotnego usuwania rdzy, gdyż wówczas czynnik redukcyjny wyczerpuje się i działanie ochronne inhibitora ustaje.

Inż. E. ŁODZIŃSKI

669.12

O żelazie Armco

Jedną z wad żelaza używanego dzisiaj pod postacią najróżnorodniejszych przedmiotów jest rdzewienie. Proces ten obserwujemy na każdym kroku, a w zwalczaniu go należałoby iść przede wszystkim w tym kierunku, ażeby go usunąć najtańszymi środkami.

Jednym ze sposobów walki z korozją jest wytwarzanie materiału o dużej odporności przeciw rdzy i korozji.

Znamy dzisiaj dużo gatunków stali nierdzewiących, zawierających domieszki stopowe Cr lub Ni i Cr, a nawet znamy stale, które w laboratoriach zastępują platynę, będąc odporne nawet na gorącą wodę królewską. Stale te jednak są używane tylko do pewnych celów, a szerszemu zastosowaniu tych materiałów stoi na przeszkodzie ich wysoka cena, oraz to iż do wielu przeznaczeń nie nadają się one, ze względu na swą wielką kruchość lub niehartowność.

Odporne na czynniki korozyjne atmosferyczne jest żelazo, zbliżone składem do żelaza chemicznie czystego.

W wielu gałęziach przemysłu żelaznego, które stosują do swej produkcji żelazo zlewne w postaci blach, kształtowników, lub też przedmiotów codziennego użytku, powinno być ono zastąpione materiałem więcej odpornym na czynniki korozyjne, jednak o własnościach mechanicznych zbliżonych do żelaza zlewne.

Przed kilkunastu laty świat cały wypowiedział walkę korozji, temu najsilniejszemu wrogowi żelaza. (Źródła amerykańskie podają*), że w okresie od 1890 do 1923 roku, a więc przez 33 lata, wyprodukowano na świecie 1766 milionów tonn żelaza, natomiast rdza zniszczyła w tym samym czasie 718 milionów, czyli 40% ogólnej produkcji.

W samych tylko Stanach Zjednoczonych w 1925 roku straty tego rodzaju wynosiły około 2,5 milionów dolarów. Niemcy zaś, dla samej tylko ochrony swoich urządzeń przed rdzą za pomocą malowania, wydają około 48 milionów marek rocznie.

Jest rzeczą ciekawą, że już w starożytności umiano wytwarzać gatunki żelaza szczególnie odporne na rdzewienie. I tak w Delfi w Indiach znajduje się słupek żelazny, który 1500 lat stoi na jednym miejscu, nie wykazując śladów rdzewienia pomimo, że nie jest specjalnie chroniony przed

korozją atmosferyczną. Analiza chemiczna wykonana z tego słupa wykazała:

0,080% C, 0,046% Si, 0,006% S, 0,114% P, żelaza czystego 99,820%, suma domieszek 0,246%.

Również w Kolonii (osada starorzemieńska) znaleziono gwoździe i wyroby żelazne, leżące w ziemi przeszło 1800 lat (od 130 r. po N. Chr.) bez śladów korozji.

Analiza chemiczna znalezionej gwoździ wykazała:

0,015% C; 0,050% Si; 0,015% Mn; 0,050% P; 0,005% S. Suma domieszek 0,135%.

Analiza kołnierza żelaznego dała: 0,010% C; ślady Si; 0,010% Mn; 0,07% P; 0,005% S. Suma domieszek 0,095%.

Z nowszych czasów mamy w Anglii (koło Birmingham) zbiornik gazowy wybudowany w 1792 roku (144 lata), który stoi po dziś dzień, nie wykazując poważniejszych uszkodzeń wskutek rdzy.

Również *Eifel*, budując w Paryżu słynną wieżę, dbał o to, ażeby do konstrukcji używać jak najczystsze żelazo, dlatego też ta wieża nie ulega zbyt szybko rdzewieniu i dzięki temu jest malowana tylko co 7 lat. W naszych okolicach często można znaleźć części starych konstrukcji żelaznych, śrub, zasuw, wykonanych z żelaza pudlarskiego. Analiza chemiczna śruby znalezionej w Michałowie przy moście, który był wzmocniony ściągaczami z żelaza pudlarskiego, a zerwany został wskutek powodzi w 1903 roku, wykazała:

0,020% C; 0,090% Mn; 0,080% Si; 0,011% S; 0,082% P. Suma domieszek 0,283%.

Śruba ta mało była zniszczona wskutek korozji atmosferycznej, pomimo, że była narażona na wpływy atmosferyczne przeszło 40 lat.

Z powyższego wynika, że żelazo pudlarskie, jako więcej zbliżone składem chemicznym do czystego chemicznie żelaza, niż żelazo zlewne, odznacza się dużo większą odpornością przeciw rdzy i korozji niż to ostatnie.

Amerykanie, idąc po linii obniżenia zawartości domieszek w żelazie, zaczęli wyrabiać w 1890 roku żelazo pod nazwą żelazo Armco. Żelazo to wyrabiano w piecach martenowskich.

Zasadą wyrobu było, aby ilość domieszek nie wynosiła więcej niż 0,15%. W praktyce suma domieszek wynosi od 0,110% do 0,160%.

W krótkim czasie Amerykanie udoskonaliли produkcję żelaza Armco i znaleźli dla niego szerokie zastosowanie z uwagi na jego wyższość nad in-

*) vide „Die Korosion unter Berücksichtigung des Materialschutzes“ — (praca zbiorowa). Leipzig, 1929. Tom I. str 5/6.

nyimi gatunkami żelaza pod względem odporności na rdzewienie. Żelazo Armco jest także dosyć odporne na działanie gazów spalinowych w wyższych temp.

Gęstość (ciężar właściwy) żelaza Armco wynosi 7,858, a przewodność cieplna 0,16 kal/sek/cm²; dla czystego żelaza 0,161. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wynosi 0,000129, co jest bardzo ważne przy budowie wielkich rurociągów. Żelazo Armco ma wielkie zastosowanie w elektrotechnice, gdyż odznacza się wysoką przenikliwością magnetyczną, oraz lepszym od żelaza zwykłego przewodnictwem elektrycznym. Co do własności mechanicznych — to żelazo Armco, przy odpowiedniej przeróbce plastycznej i obróbce termicznej, przewyższa najlepsze gatunki żelaza zlewne.

W Europie zaczęto wyrabiać żelazo Armco podczas wojny światowej, używając je w przemyśle wojennym (Niemcy — łuski karabinowe). Po wojnie zaczęto je stosować w budownictwie żelaznym do wszelkich konstrukcji, do budowy zbiorników, a szczególnie w gazownictwie i wodociągach.

W Ameryce istnieje setki zbiorników gazowych, które mają tę wyższość nad innymi, że nie ulegają tak szybko rdzewieniu, jak normalne zlewne, pomimo częstego malowania tych ostatnich. Niemcy używają żelaza Armco w przemyśle kolejowym do budowy wszelkiego typu wagonów, cystern, płaszczy do lokomotyw, kotłów parowych, w przemyśle okrętowym, do budowy wnętrza okrętów, łodzi podwodnych i wszelkiego rodzaju budowli wodnych, w przemyśle przetwórczym do budowy chłodni, płóczek, zbiorników na wodę, smołę lub kwasy, do budowy silosów, kominów żelaznych, do krycia dachów jako blacha. Żelazo Armco daje się bardzo dobrze spawać, dlatego jest używane do wyrobu elektrod oraz wszelkiego typu rur spawanych. W ostatnich latach żelazo Armco znalazło zastosowanie w przemyśle emalierskim, gdyż, ze względu na wielką odporność korozyjną przy wysokich temp., daje się łatwo cynkować i niklować. W przemyśle chemicznym stosowane jest Armco na zbiorniki do kwasów, w lotnictwie przy budowie części samolotów, jako też hangarów, w radiotechnice do budowy wież antenowych.

Bolszewicy przystąpili w 1934 roku do przeprowadzenia prób nad otrzymaniem czystego żelaza. Początkowo próbowali otrzymać technicznie czyste żelazo na wzór angielskiego i niemieckiego Armco, próby te jednak zarzucili i zaczęli produkować chemicznie czyste żelazo, jednak z dodatkiem miedzi i molibdenu, wzorując się na żelazie amerykańskim Tonkan.

Tabela 1. podaje gatunki techniczne czystego żelaza, oraz ich skład chemiczny:

Jak widać z tabeli 1, żelazo marki Tonkan zawiera 2, 3 razy więcej węgla niż żelazo amerykańskie Armco, oraz 4,6 razy więcej manganu. Zalety żelaza Tonkan, w porównaniu z innymi gatunkami technicznie czystego żelaza, są wielkie. Jedną z najważniejszych jest łatwość obróbki plastycznej na gorąco. Wszelkie gatunki żel. Armco posiadają pewien przedział temp. niebezpiecznych (od 1000 do 800°C), przy których materiał, poddany kuciu lub walcowaniu, pęka, a czasami rozpada się na kawałki. Żelazo Tonkan nie posiada tych niebezpiecznych temperatur, oraz daje wysokie własności fizyko-mechaniczne.

Technicznie czyste żelazo można produkować w piecu martenowskim jako metal nieuspokojony, o ile od jego tworzywa nie wymaga się specjalnych własności mechanicznych, a jedynie własności elektrycznych i magnetycznych. W takim stanie ma zastosowanie w elektrotechnice, ze względu na duże przewodnictwo elektryczne, które zależy od sumy domieszek w metalu. Większe jednak zastosowanie w przemyśle ma metal uspokoiony, w każdym wypadku zawsze lepszy niż nieuspokoiony.

Wytop przeprowadzano w 25 tonnowym piecu martenowskim o wyprawie zasadowej, opalany gazem generatorowym. Jako topnika użyto kamienia wapiennego.

Poniżej (tab. 2) podaję protokół wytopu żelaza Tonkan, naniesione krzywe wypalania się domieszek, oraz skład żużla podczas biegu pieca (rys. 1).

W przedstawionym wytopie, po roztopieniu namiaru, kąpiel miała 1,18°C.

Surowiec załadowany do pieca był wybrany z niskim manganem dlatego, ażeby w żużlu po utlenieniu manganu otrzymać małą ilość tlenku manganu (MnO).

Gdy tylko zawartość węgla w kąpeli metalicznej spadła do 0,55%, zaczyna szybciej obniżać się w kąpeli ilość manganu.

Zawartość siarki w płynnej kąpeli wynosiła po roztopieniu wsadu 0,03%, w gotowym metalu 0,02%; pomimo kilkakrotnego spustu żużla, zawartości siarki w metalu nie udało się obniżyć. Dążeniem metalurga jest obniżyć ilość siarki w kąpeli do minimum. Jeżeli zawartość siarki w technicznie czystym żelazie obniżymy do 0,01%, wówczas otrzymane tworzywo można kuć i walcować tak, jak żelazo zlewne w dowolnych temperaturach, nie obawiając się pęknięć, dlatego sprawa zanieczyszczeń metalu siarką odgrywa w tym wypadku pierwszorzędne znaczenie.

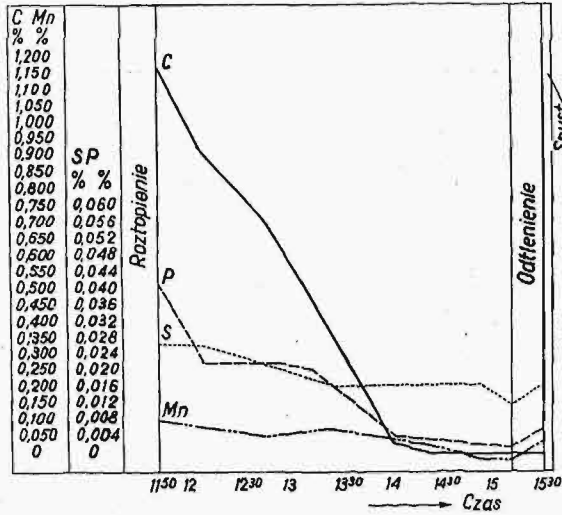
Do wytopu dodano jako składnika stopowego miedzi i molibdenu. Miedź dodano do wsadu, ponieważ ona w piecu nie utlenia się, molibden dodano na 2 godziny przed spustem.

Jako odtlenciacza użyto 70% Fe—Si.

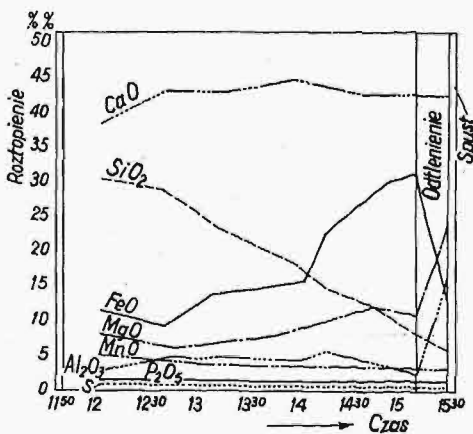
TABELA 1.

Suma domieszek	Gatunek techn. czystego żel.	Skład chemiczny domieszek w %							
		C	Mn	Si	P	S	Cu	Mo	O ₂
0,160	Amer. Armco	0,011	0,017	0,005	0,006	0,015	—	—	0,04
		0,015	0,030			0,030			0,07
0,139	Ang. Armco	0,025	0,038	0,013	0,008	0,025	—	—	0,03
—	Niemieckie Armco	0,060	0,120	0,040	0,020	0,035	—	—	—
—	Amer. Tonkan	0,030	0,120	0,005	0,005	0,035	0,45	0,07	—

Przez zadanie na żużel drobnego Fe—Si można znacznie obniżyć zawartość FeO w końcowym żużlu, a przez to i zawartość (FeO) w metalu doprowadzić do minimum. Gdy wrzucony Fe—Si i drobny wapień przestał reagować z żużlem, do roztopionej kąpieli dodano w blaszanych pudełkach drobnego Fe—Si i aluminium. Pudełka były przygotowane z cienkiej miękkiej blachy żelaznej.



Krzywe wypalania się domieszek



Skład żużla podczas wytopu

Rys. 1.

Po spuszczeniu kąpieli do kadzi, dodano 0,08% Al. Kąpiel wytrzymało w kadzi przez 5 minut.

Temperatura metalu przy spuszczeniu do kadzi wynosiła 1535° C., temperatura metalu przy początku lania wynosiła 1470° C., temperatura metalu na końcu lania wynosiła 1440° C.

Temperaturę mierzono pirometrem optycznym.

Rozlewanie przeprowadzono sposobem syfonowym w bloki o wadze 1400 kg, 1100 kg i 200 kg.

Analiza metalu wzięta przy zalewaniu trzeciego syfonu wynosiła: 0,05% C; 0,08% Mn; 0,01% P; 0,02% S; 0,10% Mo; 0,24% Cu.

Przy odtlenianiu kąpieli zachodzą zmiany w składzie metal—żużel. Z wyk. widać, że zawartość manganu zwiększyła się 2,6, a fosforu 2 razy. Natomiast w końcowym żużlu zawartość FeO zmniejszyła się 2,6 razy, zaś SiO₂ zwiększyła się 2,6 razy.

Ażeby uniknąć przechodzenia manganu i fosforu z żużla do metalu przy odtlenianiu, należy koniecz-

nie doprowadzić ich zawartość w żużlu do minimum, do czasu odtleniania. Niektóre firmy prowadzą piec metodą *Hoersch'a*, która polega na tym, że gdy metal się roztopi i zawartość w nim manganu jest mniejsza niż 0,1%, a węgla ok. 0,6%, przebija się otwór spustowy i przelewa kapiel do kadzi, a następnie z powrotem przelewa metal do pieca, lecz już bez żużla i natychmiast tworzy nowy żużel

Dalszy proces odbywa się normalną drogą. W ten sposób można mieć gwarancję, że pod koniec procesu (przy odtlenianiu żużla) nie przejdzie Mn i P z żużla.

Przeróbka plastyczna żelaza Armco.

A. Sauveur, E. Duping i C. Shapiro udawadniają na całym szeregu przykładów, że żelazo Armco walcowane w temperaturze pomiędzy 1000 a 800° zawsze pęka, tak że ostateczny produkt musi posiadać pewną ilość mniejszych lub większych pęknięć.

Ażeby uniknąć pęknięć w materiale walcowanym, stosują specjalne przyrządy ochładzające, umieszczane między zgniataczem, a właściwą linią walcarek, co pozwala na walcowanie materiału na zgniataczu w temperaturze powyżej niebezpiecznych temperatur, natomiast walcowanie na gotowej linii przeprowadza się w temperaturze poniżej 820°.

Zakłady Taganrońskie próbowały ochładzać metal na stalugach do temperatury 900° i następnie walcować. Przy takiej metodzie otrzymano pęknięcia na krawędzi pręta, na drugim względnie trzecim przepuszczeniu materiał rozlatywał się na kawałki.

Przy ochładzaniu materiału na stalugach do 850° i następnym walcowaniu, niektóre materiały walcowały się bez pęknięć zupełnie dobrze, inne pękały przeważnie na krawędziach, co jednak pozwalało sądzić, że wiele innych przyczyn prócz temperatury wpływa na kruchość materiału przy jego obróbce plastycznej na gorąco. Jedną z najważniejszych jest zawartość tlenu i siarki w tworzywie. O ile bloki, przeznaczone do walcowania, posiadają większą ilość gazów, a szczególnie O₂, to przy walcowaniu otrzymamy pęknięcia. W Zakładach Taganrońskich wprowadzono do produkcji stałej żelazo Armco, które zawierało średnio od 0,015 do 0,020% S i ok. 0,1% Mn. Materiał ten walcował się dobrze przy normalnych temperaturach walcowania, nie posiadał przedziału szkodliwych temperatur. W pewnym jednak czasie materiał dawał pęknięcia na krawędziach pręta. Dla wyjaśnienia powodu pęknięcia wzięto bloczek o przekroju kw. 200 mm × 200 mm i przecięto go wzdłuż na dwie części; okazało się, że materiał ten zawierał około trzech razy więcej pęcherzy podskórnych, niż normalny materiał walcowany o tym samym składzie chemicznym. Widocznie pęcherze te podczas walcowania odrywały się i dawały w materiale rysy poprzeczne.

Co się tyczy wpływu siarki na przeróbkę materiału, sprawa ta była już omawiana powyżej. Należy mianowicie dążyć do otrzymania z pieca martenowskiego materiału o jak najmniejszym zanieczyszczeniu siarką. Przy opalaniu pieców gazem generatorowym cała ilość S w paliwie przechodzi do metalu. Idealnym opałem jest pod tym względem gaz ziemny. O ile żelazo zawiera w sumie domie-

szek od 0,15 do 0,16%, w tym 0,01% S, to materiał taki walcuje się bez żadnych pęknięć w temperaturze od 1350° do 750° C. W miarę zwiększenia się ilości siarki w tworzywie, powstają w nim podczas walcowania pęknięcia, przeważnie na krawędziach.

Ważną rolę w przeróbce plastycznej na gorąco odgrywa wielkość ziarna. Amerykańscy metalurzy *S. Epstein*, *H. Nead* i *T. Baschburg*, badając wielkość ziarna stali z zasadowego pieca martenowskiego, doszli do wniosku, że przez odpowiednie dodanie określonej ilości aluminium do kadzi lub nawet do wlewnic, można otrzymać metal o żądanej wielkości ziarna. Wg *Epstein'a* aluminium, dodane do wlewnicy przy spuście, wpływa w większym stopniu na drobnoziarnistość tworzywa, niż aluminium zadane do kadzi odlewniczej.

Dla otrzymania więc dobrego ziarna przy wytapaniu technicznie czystego żelaza, należy dodać do kadzi pewną ilość aluminium. W wytopie 11127 dodano do kadzi 18 kg Al.

Amerykańskie technicznie czyste żelazo Tonkan zawdzięcza swą drobnoziarnistość molibdenowi, którego zawartość wynosi od 0,05 do 0,08% Mo, dzięki czemu tworzywo przedstawia drobnoziarnisty ferryt.

Własności mechaniczne.

Ażeby zbadać własności technicznie czystego żelaza stopowego i porównać je z czystym technicznie żelazem uspokojonym i nieuspokojonym, pobrano próbki z materiału walcowanego, po odcięciu $\frac{1}{4}$ części bloku z góry. Probki pobrano z gotowego profilu 60 × 11 i średnicy 23.

Próby przeprowadzono na 12 wytopach, z których dwa były odlane jako czyste żelazo stopowe, 8 jako czyste technicznie żelazo uspokoione, oraz 2 jako żelazo technicznie czyste nieuspokoione.

Średnie wyniki z powyższych badań są następujące (tab. 3):

TABELA 3.

Gatunek stali	Własności mechaniczne					U w a g i
	Q_r kg/mm ²	R kg/mm ²	A_{10} %	C %	U kg/mm ²	
Techn. czyste żel. stopowe . . .	29,9	36,4	29,9	74	33,35	mat. surowy
	27,0	34,5	36,6	79,9	44,7	„ normaln.
Techn. czyste żel. uspokoij. . . .	24,9	31,2	36,2	76,4	13,6	mat. surowy
	—	28,8	41,2	71,9	15,7	„ normaln.
Techn. czyste żel. nieuspok. . . .	18,4	31,9	31,6	69,0	10,6	mat. surowy
	18,0	31,6	32,8	69,8	12,1	„ normaln.

W zestawieniu widać, że próba na udarność technicznie czystego żelaza stopowego w stanie surowym jest 2,5 razy większa, niż technicznie czystego żelaza uspokoionego, a 3 razy większa, jeśli materiał jest w stanie normalizowanym.

Próby pobierane z materiału w kierunku walcowania oraz w kierunku prostopadłym do kierunku walcowania dały wyniki jednakowe, co dowodzi, że materiał jest jednolity we wszystkich kierunkach.

Ciekawie przedstawiają się wyniki prób z technicznie czystego żelaza, przeprowadzone na materiale poddanym częściowej deformacji. Do badań pobrano materiał walcowany o wymiarze 60 × 11.

Próby wycięto wzdłuż linii walcowania i z prętów prostopadłych do kierunku linii walcowania. Próby te poddano częściowej deformacji (10% rozciągania). Z tak przygotowanych materiałów wykonano próby na udarność (*Charpy*), które nagrzano do temperatury 100°, 300°, 400°, oraz poddano wygrzewce przez 2 godziny. Wyniki z powyższych badań ujęto w poniższej tabeli (tab. 4).

TABELA 4.
Próby udarności.

L. p.	Ilość prób	Nagrz. do temp. °C	Wzdłuż linii walcowania		Prostop. do linii walcowania		U w a g i
			Stopień deformacji %				
			0%	10%	0%	10%	
1	2	200	44,7	—	44,1	—	Armco nieuspokoione
2	4	100	—	20,2	—	17,3	
3	4	300	—	22,0	—	17,0	
4	4	400	—	24,0	—	18,8	
5	4	20	16,1	—	14,1	—	

Z powyższych badań wynika, że średnia udarność żelaza technicznie czystego stopowego przy temp. 300° wynosi 19,5 kgm/cm², a 21,4 kgm/cm² przy temp. 400° C, co znaczy, że udarność przy wyższych temperaturach począwszy od 300° C zwiększa się. Zjawiska tego nie potrafiono dotąd wytłumaczyć.

Korozja.

Badania nad korozją żelaza Armco przeprowadzał między innymi *Strikland*, działając na nie roztworami kwasów o różnych stężeniach. Badania te były przeprowadzone jednocześnie dla kilku gatunków tworzywa, a mianowicie:

a) żelaza niemieckiego Armco, b) żelaza z domieszką 0,3% Cu, c) stali węglistej konstrukcyjnej

0,38% C, d) stali węglistej z dodatkiem miedzi 0,35% C; 0,3% Cu.

Próby.

- I. Działanie na materiał 3% kwasem solnym przez 48 godz.
- II. Zanurzanie próbek w stężonym kwasie solnym. 30 zanurzeń z wytrzymaniem w kwasie przez $\frac{1}{2}$ godziny.
- III. Zanurzanie próbek w 20% kwasie solnym. 20 zanurzeń z wytrzymaniem w kwasie przez 1 godzinę.

- IV. Zanurzanie próbek w 7% kwasie azotowym. 48 zanurzeń z wytrzymaniem w kwasie przez 5 godzin.
- V. Działanie 10% roztworem nadsiarczanu amonu; 4 zanurzenia po 24 godziny.
- VI. Działanie korozyjne wody o zawartości 3% soli kuchennej.

Wyniki uzyskane w wyżej wymienionych badaniach świadczą o wysokich własnościach przeciwkorozyjnych żelaza Armco.

Próby wytwarzania żelaza Armco w Starachowicach.

W hucie Zakładów Starachowickich były przeprowadzane pewne próby z żelazem zbliżonym analizą chemiczną do żelaza Armco (pseudo Armco), gdy otrzymano od f. Perun zamówienie na możliwie czyste technicznie żelazo używane na elektrody do spawania.

Na piecu martenowskim odlano 2 wytopy:

Nr. 3183 o analizie: 0,040% C; 0,070% Mn; ślady Si; 0,004% P; 0,030% S. Ogólna suma domieszek 0,144%; oraz wytop Nr. 3461 o składzie: 0,053% C; 0,100% Mn; 0,020% Si; 0,010% P; 0,026% S. Suma domieszek 0,209%.

Bloki były odlane syfonowo. Ciężar bloku około 250 kg.

Wytop Nr. 3183 nie nadawał się do walcowania.

Próby walcowania były przeprowadzone przy temp. 1350°, 1250°, 1100°, 1000°, 900°, 800°. Materiał na pierwszych przepustach pękał na krawędziach bloku. Stosowano różne sposoby podgrzewania materiału, wszystko dawało wyniki ujemne (Dużo siarki i prawdopodobnie gazów).

Wytop 3461 wzięto do produkcji, stosując podgrzewanie materiału i temperaturę walcowania wg danych z literatury.

Metody te okazały się błędne (szkodliwy zakres 1000—800°).

Najlepsze wyniki otrzymano, podgrzewając materiał do temp. 800—850°C stopniowo przez 4—5 godz., dalsze podgrzewanie do temperatury 950—1050° w czasie około 1 godz., a następnie wygrzewka dla wyrównania temperatury bloku na całej jego grubości (dla bloków 250 kg, ok. 10 minut). Jednak i ten sposób podgrzewania bloków nie dawał przy walcowaniu materiału zupełnie dobrego. Blok, przechodząc przez drugi i trzeci kaliber (przepust), dawał na krawędziach pęknięcia. Dalsze walcowanie wady te częściowo usuwało.

Resztę pęknięć i zwalcowani usuwano przy czyszczeniu rygli o średnicy 95 mm młotkami pneumatycznymi.

W wypadku walcowania bloku o przekroju kw. 210 mm na rygiel 95 mm możliwe jest, że temp. początkowa walcowania była za wysoka (przedział szkodliwych temp. walcowania) i dlatego na drugim i trzecim przepuście otrzymywano pęknięcia; walcowanie jednak bloków w temperaturze niższej byłoby niebezpieczne, ze względu na wielki opór, jaki stawia materiał zimny walcom podczas pracy, co mogłoby spowodować połamanie walców.

Po wyrabaniu wszelkich rys i pęknięć na ryglach kw. 95 przystąpiono do walcowania na go-

Sposób przeróbki materiału z bloku o przekroju kw. 210 × 190 mm na rygiel kw. 95 mm.

Nr. przepustu	Wymiar kalibru w mm	Gniot w mm	Gniot %	U w a g i
1 d	213 × 150	60	28,5	Wymiar bloka kw 210 w dolnej części kw. 190 u góry $g\% = \frac{(h_1 - h_0) 100}{h_1}$
2 g	155 × 150	63	29,6	pęknięcia na bloku
3 d	120 × 154	30	19,3	Temp. pocz. walcow. ok. 1000° końcowa ok. 800°
4 g	123 × 120	34	22,0	Całkowita przeróbka mat. z kw. 210 na 95.
5 d	122 × 100	20	16,6	wynosi $\frac{F_{\psi 210}}{F_{\psi 95}} = 5$ krotna
6 g	105 × 100	22	18,0	
7 d	95	10	2,5	

towy profil średnicy 10 i 60 × 11. Walcowanie z rygla na gotowy profil przedstawiało mniejsze niebezpieczeństwo.

Podgrzewanie rygli do temperatury około 1050° przeprowadzono stopniowo od temp. pokojowej w czasie od 3 do 4 godz. Jest tutaj dopuszczalna większa swoboda w szybkości podgrzewania materiału. Po podgrzaniu rygli do temp. 1050°C wytrzymał materiał w tej temp. około 10 minut, a następnie walcowano na żądany profil.

Przy temperaturze początkowej walcowania wyższej niż 1050°C, materiał zaczął pękać, dając pęknięcia prostopadłe do kierunku włókien. Walcowanie kończono na średnicy 10 przy temperaturze 720—750°C, natomiast 60 × 11 — około 800°C.

O ile na pierwszych przepustach trafiały się czasami podczas walcowania drobne pęknięcia, to przy dalszej przeróbce wady te ginęły i materiał otrzymywano jednolity bez rys i pęknięć.

Przeróbka materiału z kw. 95 na 60 × 11 — 15 krotna wyniosła

$$\frac{F_{kw. 95}}{F_{pł. 60 \times 11}} = \frac{9025}{660} \approx 15 \text{ krotna.}$$

Całkowita przeróbka z bloku kw. 210 na pł. 60 × 11 — 20 krotna.

Podczas walcowania pobierano cały szereg prób, ażeby poznać własności wytrzymałościowe materiału, udarność, jego budowę, oraz zanieczyszczenia.

Próbki na rozzerwanie dały nast. wyniki:

Nr. sp.	Q kg/mm ²	R kg/mm ²	A ₁₀ %	C %	Stan próbki	U w a g i
3461	29,1	36,1	31,5	75,1	surowy	Podobne wyniki daje materiał wyrobiony w Niemcz. i ZSSR.
3461	26,1	39,1	78,0	78,0	normalizowany	

Odnosnie udarności, to próby nasze dały wyniki 100% większe niż zbliżonych gatunków zagranicą.

Podobne wyniki otrzymano zagranicą przy produkcji technicznie czystego żelaza stopowego (0,10% Mo; 0,24% Cu).

Wyniki próbek udarnościowych.

L. p.	Nr. spustu	Miejsce pobrania próbek	U kg/mm ²	U w a g i
1	3461	Podłużna	28,3	Próbki pobrane z pł. 60 × 11
2	"	"	30,5	
3	"	Poprzeczna	28,5	
4	"	"	28,4	

Próbki podłużne i poprzeczne dały jednakowe wyniki, co dowodzi, że materiał jest jednolity we wszystkich kierunkach.

Ze względu na tak cenne własności, jakie posiada żelazo Armco i szerokie zastosowanie w przemyśle kolejowym, okrętowym, przetwórczym, che-

micznym, elektrotechnicznym i radiowym, należałoby bliżej zapoznać się z tym gatunkiem żelaza, stosunkowo tanim, wykorzystując to, co zrobili w tym kierunku inne państwa.

Ostatnio Niemcy i Z. S. S. R. przeszli na żelazo Armco z dodatkiem Mo i Cu ze względu na wielkie zalety w porównaniu z innymi gatunkami techn. czystego żelaza (nie ma zakresu niebezpiecz. temp. 1000—800°, wysoka udarność, drobnoziarnistość i t. d.).

Należy jeszcze przypomnieć, że materiał ten podczas wojny światowej był używany na łuski karabinowe (przez Niemcy), a więc można by liczyć na jeszcze większe zastosowanie tego materiału w naszym przemyśle.

Inż. J. KONOPKA

620.197.6:621.315.2+621.643.2

Kilka słów o nowych sposobach izolacji przewodów podziemnych

Prof. A. Skąpski w swej przedmowie do zeszytu „Przeгляdu Technicznego” z r. b., poświęconego zagadnieniom korozji, słusznie przypomniał, że większość szkód jakie korozja wyrządza w żelazie i niektórych metalach, jest spowodowana błędnym stosowaniem środków przeciwo-korozyjnych.

Skutecznie walczyć z korozją można bowiem tylko wtedy, gdy w zupełności usunie się przyczyny, które ją wywołują, co bynajmniej nie jest rzeczą łatwą.

Jak to bowiem podkreślono w całym szeregu artykułów w poprzednim zeszycie przeciwo-korozyjnym „Przeгляdu Technicznego” przyczyny te leżą w samej strukturze i składzie tworzywa, umożliwiając tworzenie się ogniw lokalnych w miejscach zetknięcia metalu z elektrolitem.

Racjonalna ochrona metali przed korozją powinna więc polegać na niedopuszczeniu do tworzenia się takich ogniw.

Pierwszym sposobem prowadzącym do tego celu jest dobranie takiego składu metalu, aby dawał on zupełną pewność nierdzewienia w całości lub przynajmniej na powierzchni przez wywołanie na niej odpowiednich zmian chemicznych, drugim sposobem jest całkowite „odgrodenie” metalu od wpływów zewnętrznych.

O żelazie nierdzewiejącym pisałem w r. 1931, omawiając niektóre jego gatunki¹⁾, obecnie zajmę się drugą kwestią w zakresie izolacji przewodów podziemnych.

Przewody te, jak wiadomo, najbardziej są narażone na wpływy elektrolityczne. Obecność wilgoci, kwasów humusowych i prądy błądzące mogą zostać bez wpływu na przewód tylko wówczas, gdy natrafiają na nieprzewycięzoną przeszkodę dostania się do powierzchni żelaza.

Dotychczasowe środki, ochraniające rury lub kable, mają to do siebie, że po pewnym czasie pękają

lub stają się porowate, tak że nawet gruba ich powłoka nie wyklucza odsłonięcia jakiejś cząstki chronionego metalu, szczególnie w tych miejscach, gdzie podziemne przewody łączą się ze sobą lub z uzbrojeniem oraz tam, gdzie podlegają wstrząsom, których izolacja nie wytrzymuje lub im się nie poddaje. Rozszerzanie się i kurczenie metali nie przyczynia się również do trwałości izolacji.

Dotyczy to również kabli, które podlegają daleko idącym zmianom pod wpływem korozji mimo doskonałych na pozór środków ochronnych.

Utarło się mniemanie w dziedzinie izolacji przewodów podziemnych, że za najlepsze środki ochronne uważa się takie, które zawierają węgiel w postaci smoły, bitumu, lub asfaltu. Środki te jednak w krótkim czasie wietrzeją, stają się porowate i wówczas nie mogą spełniać swego zadania.

Należałoby się również zastanowić nad tym, czy zetknięcie węgla z metalem nie ułatwia procesów korozyjnych. Ze tak być może, dowodzą doświadczenia wodociągu wiedeńskiego, który stosuje rury żeliwne bez żadnej izolacji, twierząc, że są wówczas odporniejsze na prądy błądzące i grafityzację.

Dobra izolacja jest czynnikiem, od którego zależy trwałość przewodów podziemnych i prawdziwość kalkulacji sieci gazowej, wodociągowej lub elektrycznej, to też trzeba mieć ją przede wszystkim na względzie, gdyż nie wszędzie zachodzą warunki wiedeńskie.

Można śmiało twierdzić, że rura stalowa lub kabel pokryty dobrą izolacją są wieczne, w technicznym rozumieniu tego słowa.

Warunkami dobrej izolacji są:

- 1) zupełna obojętność środka izolacyjnego w stosunku do metalu;
- 2) nieprzepuszczalność dla cieczy i gazów;
- 3) sprężystość i rozciągliwość, która jest niezmiernie ważną ze względu na rozszerzalność metali i wstrząsy zewnętrzne;
- 4) zła przewodność elektryczna;

¹⁾ J. Konopka: „Żelazo odporne na rdzę i jego zastosowanie”. „Gaz i woda”. Kraków 1931 r. Tom. XI. Nr. 6.

- 5) zupełna pewność nie pęknięcia i nie tworzenie się jakichkolwiek rys lub otworów, które odślaniałyby powierzchnię metalu;
- 6) przylepność i plastyczność, aby izolację można dokładnie dostosować do każdego kształtu przedmiotu izolowanego;
- 7) niezmiennosc składników środka izolacyjnego. Izolacja przewodów podziemnych powinna być niewysychająca;
- 8) łatwość użycia i zastosowania do każdego celu;
- 9) trwałość;
- 10) łatwość przechowywania i przenoszenia z miejsca na miejsce bez obawy wpływów atmosferycznych;
- 11) trudność zapalania się;
- 12) odporność na wpływy zewnętrzne;
- 13) wydajność w stosunku do długości przewodów;
- 14) taniość.

Izolacja, która odpowiada powyższym warunkom została wynaleziona ok. r. 1925 przez dr. inż. *Schade* i pod nazwą *Denso* powszechnie dziś jest znana we Francji, w Belgii, w Szwajcarii i w Niemczech.

Jest to masa plastyczna niewysychająca, dająca się rozsmarowywać na przedmiocie izolowanym lub na taśmie bawołańianej, lub też z jakiegoś zastępczego materiału. Taśma taka, przepojona masą, służy do owijania rur, kabli i t. d.

Masę tworzą związki protoparafinowe, pochodzące z destylacji węgla kamiennego lub pochodnych ponaftowych, z którymi zmieszany jest, bardzo dokładnie, pył z wypalanej glinki kaolinowej lub szamotowej. Produkt ten objęty jest dwoma polskimi patentami¹⁾.

Zadaniem tej masy jest absolutnie pewne odgrodzienie metalu od wpływów otoczenia oraz prądów elektrycznych.

Przechodząc praktycznie poszczególne warunki, jakim winna odpowiadać izolacja, przekonano się o jej skuteczności w laboratoriach i podczas kilkunastoletniego używania jej przy budowie sieci przewodów podziemnych.

Doświadczeniami w tym zakresie zajmowali się prof. inż. *Bahrđ* w firmie *Chemieprodukte* w Berlinie, prof. *O. Krohnke*²⁾, *W. Beck* i *K. Jacobsohn*³⁾, *W. Bertelsmam*⁴⁾, inż. *Kossmann*, naczelnik warsztatów telegraficznych w Szczecinie i wielu innych.

W Polsce doświadczenia nad izolacją *Denso* wykonywał dr. inż. *Szulce* w porozumieniu z Zarządem Wodociągów Krakowskich, w których rurę owiniętą taśmą *Denso* ułożono w r. 1926 w rzece Rudawie, posiadającej, jak wiadomo, jedną z najbardziej agresywnych wód w Polsce. Rurę tę wyjęto w r. 1936 i okazało się, że nie tylko nie znaleziono na niej żadnych śladów korozji, ale nawet sama izolacja nie ucierpiała, a była to taśma *Denso*, bez żadnej innej osłony.

Podobne doświadczenia wykonane w kilku gazowniach i wodociągach z podobnymi skutkami. W gazowni krakowskiej użyto taśmy *Denso* do uszczelnienia pękniętego przewodu do gazu i prze-

konano się, że gazu nie przepuszcza, nawet przy ciśnieniu 300 mm sł. w. Naturalnie nie znaczy to, aby taśma *Denso* można używać do uszczelnienia przewodów pękniętych; może to stanowić tylko prowizorium; celem doświadczenia było jedynie wykazanie nieprzepuszczalności taśmy.

Przekonano się zatem, że izolacja ta jest zupełnie skuteczną przeciw wilgoci, pochodzącej tak z ziemi, jak z atmosfery i nie przepuszcza żadnych wyziewów i gazów, jak również pozostaje zupełnie obojętną wobec żelaza.

W centralnym laboratorium Instytutu Cesarza Wilhelma dla chemii fizycznej i elektrochemii w Berlinie — Dahlem, badano rury stalowe owinięte taśmą *Denso*, poddając je przez okres kilku miesięcy działaniu różnych kwasów. Rury zanurzone np. w kwasie siarkowym bardzo prędko i silnie korodowały w miejscach nieowiniętych, a w miejscach owiniętych taśmą *Denso* nie wykazywały żadnych zmian.

Urząd Doświadczalny Niemieckich Kolei Państwowych w Szczecinie wykonywał podobne doświadczenia z kablami, poddając je równocześnie działaniu prądów elektrycznych¹⁾.

Chcąc przekonać się o oddziaływaniu rozmaitych gatunków ziemi na izolację *Denso*, wykonano w Instytucie w Dahlem a także w Szwajcarskim Instytucie Elektrotechnicznym w latach od 1931 do 1936 szereg doświadczeń, umieszczając rury i kable owinięte tą taśmą w naczyniach wypełnionych różnymi gatunkami ziemi, tworząc warunki możliwie zbliżone do naturalnych. Poddawano je równocześnie działaniu prądu. Doświadczenia te wykazały np. że kwasy i zasady, zawarte w glebie, nie oddziałują na tę izolację, bez wpływu również pozostaje żużel, zawierający siarkę, nie działają na nią wapno, cement i t. p.

Zamurowywano również rury izolowane taśmą *Denso* zaprawą wapienną, cementową i t. p., potęgając działanie tych zapraw do maximum w kierunku korozyjnym. Okazało się, że taśma doskonale chroniła przedmiot izolowany. Doświadczenia te wykonywano nie tylko z rurami ale i ze skomplikowanymi połączeniami i armaturami jako też kablami.

Ażeby przekonać się o wytrzymałości taśmy *Denso* na działanie dymu, gorącego popiołu i gazów spalinowych, poddawano przez kilka lat tę izolację wpływom owych czynników przy równoczesnym stosowaniu prądu elektrycznego²⁾. Chodziło tu o wypróbowanie działania izolacji na takich obiektach, jak rury na mostach kolejowych, niektóre konstrukcje mostowe, części żelazne używane w kominach i t. p.

Wzmógł się ruch uliczny szczególnie w wielkich miastach wykazał, że dotychczas używane izolacje bitumiczne pozostawiały bardzo wiele do życzenia. Chcąc wypróbować izolację *Denso* i w tych warunkach, poddawano wibracjom przedmioty żelazne, otoczone taśmą, sznurem lub pastą *Denso*. W tym celu skonstruowano specjalną maszynę w laboratorium Towarzystwa *Chemieprodukte* w Berlinie, poddając na niej rury i kable, owinięte taśmą *Denso*, wszelkiego rodzaju drganiom, przy równoczesnych gwałtownych zmianach temperatury od —

¹⁾ Patent R. P. Nr. 11202 i patent R. P. Nr. 18202.

²⁾ *Korrosion und Metallschutz*, 1931, Nr. 7.

³⁾ *Korrosion und Metallschutz*, Nr. 10, 1929.

⁴⁾ *Das Gas-und Wasserfach*, Nr. 11, 1929.

¹⁾ *Der Städtische Tiefbau*, zeszyt VII, 1932.

²⁾ Doświadczenia te przeprowadzał „Związek Nadzoru nad Gospodarką Ciepłą”, w Zagłębiu Ruhry.

25°C do + 35°C. Doświadczenia te wykazały jeszcze raz wysokie zalety izolacji. Opisuje je *W. Beck* w czasopiśmie „Das Gas-und Wasserfach”¹⁾.

Szwajcarski Instytut Elektrotechniczny ogłasza w r. 1936 ciekawe wyniki pracy dr. *Bahrda* i inż. *W. Becka*, którzy badali działanie prądów błędzących na żelazo przy zastosowaniu różnego rodzaju izolacji, między innymi także Denso²⁾.

Prof. *Bunte* i inż. *W. Schneider* w r. 1927³⁾ przeprowadzali doświadczenia z izolacją Denso w Instytucie Gazowym w Karlsruhe na działanie prądów błędzących. Okazało się, że należy izolować przedmiot żelazny znośi wszelkiego rodzaju napięcia i natężenia prądu, bez żadnego widocznego wpływu na żelazo.

Izolacji Denso używa się powszechnie w gazowniach, wodociągach, zakładach kanalizacyjnych i elektrowniach, wodociągach, zakładach kanalizacyjnych i elektrowniach do ochrony przewodów podziemnych, o ile możliwości na całej długości, a przynajmniej na wszystkich złączeniach. Przy wykonywaniu urządzeń domowych w Niemczech i w Belgii, powszechnie stosowaną jest izolacja Denso, w miejscach gdzie rury przechodzą przez mury i podesty. Weszło to nawet w przepisy instalacyjne. W nowych polskich przepisach wykonywania urządzeń domowych do gazu, również prze-

1) GWF. 1933, Nr. 31, Über das Verhalten neuerer Rohr-schutzmittel unter elektrischer, thermischer und Schwingungsbeanspruchung.

2) Biuletyn SEV, Nr. 14.

3) Sprawozdanie Instytutu 12 października 1927.

pisano w tych miejscach używanie niewysychającej izolacji plastycznej.

Izolacji tej używa się zagranicą powszechnie na pocztach i kolejach, w fabrykach chemicznych, w górnictwie, ogrzewnictwie i chłodnictwie, przy niektórych konstrukcjach żelaznych, gdzie metal narażony jest na ciągłe zmiany wpływów zewnętrznych, w budowie samolotów i okrętów, gdyż okazała się ona nadzwyczaj odporna przeciw wodzie morskiej, w budowie wagonów i samochodów, przy budowie zakładów wodnych i t. p.

Izolacja Denso okazała się również nadzwyczajnie skuteczną jako ochrona miejsc spawanych.

Ażeby uodpornić izolację Denso od wpływów zewnętrznych, mechanicznych, pozostaje ona bowiem zawsze w stanie plastycznym, powleka się ją pojedynczą lub podwójną warstwą bitumu. Pęknięcia nawet tej warstwy nie dopuszczają działania czynników zewnętrznych na przedmiot izolowany.

Ciekawe doświadczenie w tym względzie wykonała „Wspólnota Interesów” w październiku b. r. w „Hucie Batory” w Wielkich Hajdukach, mając na celu wypróbowanie trwałości izolacji przy transporcie rur. Rurę owiniętą taśmą Denso i pokrytą warstwą bitumu zrzucano z wysokości kilku metrów na szyny żelazne, bez jakiegokolwiek szkody dla samej izolacji, mimo pęknięcia powłoki bitumowej.

Na koniec należy zaznaczyć, że izolacja Denso jest izolacją tanią, prawie nie przekraczającą w cenie izolacji znanych dotychczas w Polsce, a wytwarzana jest wyłącznie z krajowych surowców.

PRZEGLĄD PISM TECHNICZNYCH

Badania naukowe a przemysł.

Techniczne prace badawcze w dobie obecnej zajmują pierwszorzędne miejsce w różnych dziedzinach nowoczesnego przemysłu.

Na ten temat ukazały się bardzo ciekawe uwagi znane metalurga, prof. *A. Portevina* *); podajemy je w obszernym streszczeniu.

Do państw, które już od dziesiątków lat na badaniach naukowych oparły rozwój swego przemysłu, należą przede wszystkim Stany Zjedn. A. Półn. To też laboratoria takich zakładów przemysłowych jak General Electric i Bell Telephone są dziś dużymi i doskonale postawionymi fabrykami, zajmującymi wiele różnego rodzaju budowli. Wyposażone są one w urządzenia b. kosztowne i zatrudniają setki, a nawet tysiące techników i uczonych różnych specjalności. W r. 1933 w Stanach Zjedn. przemysł posiadał 1500 laboratoriów badawczych, a wydatki na prowadzenie samych tylko prac badawczych w zakresie metalurgii wyniosły 400 milionów dolarów. Niezwykły rozwój przemysłu w Stanach Zjedn. i jego supremacja, jaką zdobył w świecie w niektórych gałęziach produkcji, są wynikiem w głównej mierze systematycznego stosowania badań naukowych w stopniu najwyższym w każdej gałęzi przemysłu. Niemcy na tym polu osiągnęły również bardzo dodatnie wyniki. Posiadają one 32 specjalne zakłady badawcze we wszystkich gałęziach przemysłu. Jeżeli chodzi o tego rodzaju zakłady w zakresie metalurgii, to poza centrami badań w Akwizgranie, Berlinie, Loeben i t. d., mają oni nowoczesne urządzenia laboratoria w Düsseldorfie i Stuttgarcie; ten ostatni

został dopiero niedawno otwarty. Wydatki na prace doświadczone sięgają znacznych sum rocznie. W Belgii prace badawcze na potrzeby przemysłu są ześrodkowane w Narodowym Funduszu Badawczym, który rozporządza sumą 100 milionów franków. Zadaniem tego funduszu jest popieranie nie tylko badań naukowych czystych, lecz również i badań przystosowanych do potrzeb przemysłu. Fundusz ten między innymi subsydiował znany lot stratosferyczny prof. *Piccarda* w 1932 r.

Jeżeli chodzi o Francję, to kierownictwo prac badawczych spoczywa w rękach podsekretarza stanu, którym obecnie kieruje znany uczyony, *J. Perrin*. Anglia posiada również doskonale wyposażone laboratoria doświadczalne, z pośród których wyróżnia się laboratorium w Teddington.

Wspomnieliśmy już o dużym znaczeniu dla pracy naukowej środków materialnych, stojących do dyspozycji badacza. Nie mniejsze jednak znaczenie od nich posiada również ciągłość pracy badawczej, która raz rozpoczęta, musi być następnie konsekwentnie stale prowadzona, nawet w czasie niepomyślnej sytuacji gospodarczej. Przykładem ciągłości badań mogą się poszczycić zakłady *Kruppa*, posiadające jedno z największych laboratoriów technicznych, które istnieje już od 30 lat; laboratorium to pracowało bez przerwy nawet w czasie największego kryzysu, gdy większa część działów produkcji była unieruchomiona. Byłoby bowiem wielkim błędem w okresie kryzysu robić oszczędności przez redukcję pracowników zatrudnionych pracami badawczymi, które są podstawą rozkwitu przemysłowego i postępu technicznego; zadaniem ich jest tworzenie nowych metod produkcji przemysłowej, względnie udoskonalanie już istniejących.

*) Gén. Civ. 30.X. 1937.

Organizacja badań w przemyśle.

Przemysł i technika są obecnie coraz więcej opanowane przez naukę, która dla nich stała się dziś jedynie pewnym drogowskazem, odwrotnie zaś — poszukiwania naukowe powinny czerpać wzory i natchnienie z przemysłowych metod organizacyjnych. Co się tyczy przygotowania wyszkolonego personelu dla doświadczalnych badań technicznych, potrzeba często długiego czasu — od kilku miesięcy do kilku nawet lat.

Warunkiem niezbędnym jest, aby organizacja i prowadzenie doświadczalnego laboratorium naukowego podlegały jednemu kierownikowi, biegłemu w pracach doświadczalnych. Współpracowników dobiera kierownik sam według ich kwalifikacji. Zrozumiałą jest rzeczą, że obowiązek kierownika nie może być powierzony zwykłemu personelowi administracyjnemu, albo też ludziom nie obeznanym z pracą badawczą, bez względu na posiadany tytuł naukowy oraz inne godności. Kierownikiem może być człowiek obdarzony umysłem badawczym i o dużych zdolnościach do prac doświadczalnych. Praca w laboratorium badawczym powinna być kierowana przez specjalistę o długoletnim doświadczeniu, obeznanego poza tym w szerokim zakresie z nowoczesnymi zasadami naukowej organizacji pracy w wielkim przemyśle.

Rola badania naukowego w kształceniu inżynierów.

Właściwie przeprowadzona organizacja doświadczalnych poszukiwań naukowych ma doniosłe znaczenie nie tylko dla rozwoju przemysłu, ale również i dla samego wykształcenia zawodowego inżyniera. Tworzenie laboratoriów prac badawczych jest poza tym niezbędne nie tylko dla tych, którzy pragną specjalizować się w pracy naukowej; przez laboratorium muszą przejść również i ci, którzy mają później pełnić rolę inżyniera-doradcy technicznego w fabryce. Inżynier, kierownik produkcji fabryki, jest obecnie, a w przyszłości będzie coraz więcej pochłonięty pracą organizacyjną, w której zakres wchodzi ogromna ilość różnego rodzaju obowiązków. Niemożliwą jest rzeczą, aby inżynier mógł przy swoich obowiązkach kierownika śledzić jeszcze osobiście wyniki badań doświadczalnych w całym świecie w zakresie produkcji kierowanego warsztatu pracy. Inżynier fabryczny nie będzie mógł również sam zająć się wyłącznie opracowaniem programów całości kształtu produkcji, która przecież różni się tylko skalą od badań w laboratorium. Z drugiej strony, aby móc wydać sąd krytyczny o publikacjach naukowych czy nowych metodach pracy o różnorodnej wartości, należy mieć pod ręką laboratorium, w którym można byłoby sprawdzić, czy podane w pracy metody

fabrykacji znanego już, względnie nowego artykułu nadają się do warunków danej fabryki. Wszystkie to może być jednak osiągnięte jedynie przez przygotowanie do tego celu dobrze zorganizowanych pracowni i wyszkolenie zdolnych pracowników. Nic bowiem nie zastąpi prac doświadczalnych przeprowadzonych w laboratorium. Jedynie specjalista może tu zrobić właściwy wybór najbardziej celowej metody produkcji, po uprzednim sprawdzeniu jej przydatności w skali laboratoryjnej.

Aby jednak prace badawcze mogły być postawione na wysokim poziomie, musi być zachowana ciągłość badań, gdyż systematyczność w tym wypadku oraz długoletnie doświadczenia, pozwalają dopiero osiągnąć właściwe wyniki.

Ł.

Cechy charakterystyczne samolotów do rekordów wysokości.

W ostatnich kilku latach jesteśmy świadkami stałego postępu w budowie samolotów do lotów stratosferycznych. Największy postęp przypada na lata 1929—1937, jeżeli naturalnie nie weźmiemy pod uwagę ogromnego skoku w rozwoju lotnictwa, który się zaznaczył już w czasie wojny światowej i zaraz po wojnie. Wynikiem tego przełomowego rozwoju jest również rekord wysokości w r. 1920; wyniósł on 10 090 m, gdy jeszcze w r. 1913 nie przekroczył 6 120 m. Załączona tab. 1 przedstawia niektóre rekordy wysokości samolotów w latach 1909 do 1937 r.

Niżej omówimy niektóre charakterystyczne cechy samolotów, na których zostały zdobyte rekordy wysokości w latach 1936 i 1937.

Samolot rekordowy *Bristol*.

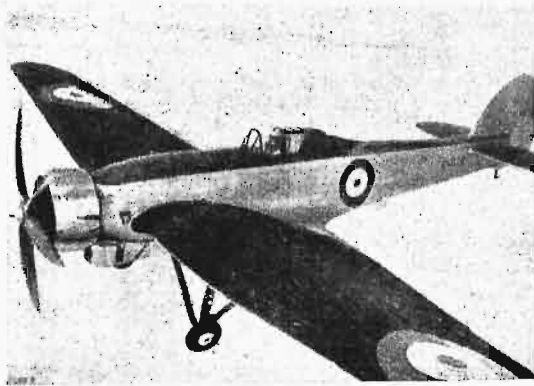
Rekordy angielskie wysokości w r. 1936 i w czerwcu 1937 r. zostały zdobyte na samolotach *Bristol - 138*. Jest to jednomiejscowy jednopłat. Obciążenie jednostkowe powierzchni przy pełnym obciążeniu samolotu wynosiło 41,65 kg/m².

Samolot posiada czteroramienne nie nastawne śmigło drewniane średnicy 3,66 m, napędzane 9-cio cylindrowym silnikiem gwiazdowym *Bristol-Pegasus*, chłodzonym powietrzem. Dla sprężania powietrza, doprowadzanego do silnika, służy pompa dwustopniowa. Pomiędzy pierwszym i drugim stopniem sprężania pompa posiada chłodnicę, która znajduje się w kadłubie samolotu pod silnikiem (rys. 1). Po drugim stopniu sprężania powietrze już nie jest chłodzone. Chłodzenia po drugim stopniu sprężania nie zastosowano prawdopodobnie dlatego, że zwiększyłoby to obciążenie samolotu. Z powodu braku tej chłodnicy powietrze wprowadzane do cylindra jest bardzo gorące i wskutek

T A B E L A 1.

Data	Lotnik	Państwo	Nazwa wytwórni	Nazwa silnika	Osiągnięta wysokość m
29.8. 1909	<i>Latham</i>	Francja	Antoinette	Antoinette	153
8.12. 1910	<i>Legagneux</i>	„	Blériot	Gnôme-Rhône	3100
28.12. 1913	„	„	„	„	6120
27.2. 1920	<i>Shroeder</i>	Ameryka	Lepère	Liberty	10090
26.5. 1929	<i>Neuenhofen</i>	Niemcy	Junkers	Bristol	12740
16.9. 1932	<i>Uwins</i>	Anglia	Vickers	„	13400
11.4. 1934	<i>Donati</i>	Italia	Caproni	„	14430
14.8. 1936	<i>Détré</i>	Francja	Potez	Gnôme-Rhône	14840
28.9. 1936	<i>Swain</i>	Anglia	Bristol	Bristol	15220
7.5. 1937	<i>Pezzi</i>	Italia	Caproni	Piaggio	15655
30.6. 1937	<i>Adam</i>	Anglia	Bristol	Bristol	16440

tego do silnika może być stosowane tylko specjalne paliwo (o liczbie oktanowej 100).



Rys. 1. Angielski samolot rekordowy
Bristol - 138.

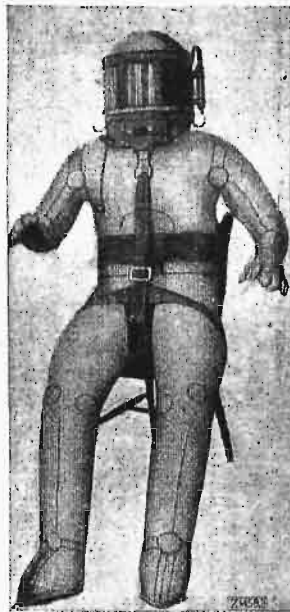
W pobliżu ziemi silnik rozwija 1444 obr./min., wobec 2590 obr./min. na wysokości 15 500 m. Przy tej liczbie obrotów silnik na małych wysokościach rozwija moc tylko 400 KM, a na szczytowych 250 KM, co jest niekorzystne przy starcie i przedłuża znacznie czas wznoszenia się samolotu. Szybkość pozioma samolotu w pobliżu ziemi wynosi 198 km/godz.

Moc silnika samolotu w stratosferze spada prawie o 40%, a mimo to ściany cylindrów nagrzewają się znacznie. Z tej przyczyny podwyższenie mocy silnika przez zwiększenie sprężania nie może być dopuszczalne poza pewne granice.

Szybkie i nadmierne grzanie się silnika chłodzonego powietrzem na znacznych wysokościach, co jest wynikiem małej przewodności cieplnej zbyt rozrzedzonego powietrza, ogranicza możliwość stosowania tego rodzaju silników do lotów tylko na określone wysokości.

Kabina pilota w samolocie Bristol jest obszerna, całkowicie zamknięta i ogrzewana opływem ciepłego powietrza, jest jednak nie dość szczelna i nie zabezpiecza przed spadkiem ciśnienia w kabinie. Dlatego też lotnik dla zabezpieczenia się przed chorobą, która jest wynikiem bardzo

niskiego ciśnienia atmosferycznego, nie może tu stosować do oddychania jedynie zwykłych aparatów tlenowych, lecz musi jeszcze zaopatrzyć się w specjalne ubranie, przypominające ubranie nurków, z tą różnicą, że nurek zabezpiecza się przed zwiększającym się pod wodą ciśnieniem wody, a lotnik przeciwnie — zabezpiecza się przed spadkiem ciśnienia. Ubranie takie zrobione jest z materiału nagumowanego i przedzielone jest w biodrach na dwie części. Dużych rozmiarów okienko w hełmie (rys. 2) zapewnia lotnikowi wystarczające pole widzenia. Przy spadku ciśnienia atmosferycznego do 0,16 atmosfery (odpowiada to wysokości 10,7 km) pilot musi oddychać czystym tlenem, który



Rys. 2. Specjalne ubranie do lotów na dużych wysokościach.

przepływa przez hełm stałym strumieniem. Obok tego ubranie posiada środki absorbujące dwutlenek węgla. Szybki szklane są również zabezpieczone przed rozbiciem. Wskutek bardzo niskiego ciśnienia zewnętrznego, ciśnienie wewnętrzne nadyma ubranie, co ogromnie utrudnia lotnikowi ruchy ciała. Aparat taki przy wznoszeniu działał bez zarzutu, ale przy opadaniu zdarzył się w czasie lotu *Swain'a* we wrześniu 1936 r. wypadek: na wysokości 13,7 km dopływ tlenu osłabł, a także szybki w hełmie spotniały. *Swain* wyszedł cało tylko dzięki temu, że na wysokości 4,3 km udało mu się zbić szybki. Prof. *Piccard* tłumaczy ten przypadek zmniejszenia się dopływu tlenu przyczyną termodynamiczną: wraz ze wzrostem ciśnienia przy opadaniu, wzrasta również temperatura wrzenia stosowanego w aparacie skroplonego tlenu. Gdy więc dopływ ciepła z zewnątrz nie mógł być dostarczany w wystarczającej ilości, aby utrzymać stan wrzenia tlenu — nastąpiło zmniejszenie się intensywności parowania i dopływu tlenu do oddychania.

Francuski samolot rekordowy.

Był to samolot znanej marki *Potez - 50-A2*, specjalnie przebudowany do tego celu. Powierzchnia nośna została powiększona z 43 m² na 57 m², a przez to obciążenie jednostkowe powierzchni nośnej mogło być znacznie obniżone i wynosiło tylko 25,8 kg/m². Długość skrzydła samolotu wzrosła z 7,6 na 8,4 m.

Do napędu użyto 14-cylindrowego dwurzędowego silnika gwiazdowego *Gnome-Rhône - 14 Krsd* mocy 1000 KM. Na samolocie tym znana lotniczka *M. Hilsz* zdobyła kobiecy rekord wysokości, wznosząc się 30 czerwca 1936 r. na wysokość 14 310 m, a w tym samym roku *Détré* osiągnął 14 803 m. Żadne z nich nie było zaopatrzone w ubrania, zabezpieczające przed znaczną zniżką ciśnienia, wyposażeni byli tylko w zwykłe ciepłe ubrania, ogrzewane elektrycznie. *M. Hilsz* leciała nawet bez okularów, aby uniknąć niebezpieczeństwa pocenia się szkła. Do oddychania oboje posiadali jedynie maski tlenowe, zakładane na nos i usta. To też nic dziwnego, że lotniczka na wysokości 12 000 m spotkała się z oznakami choroby wysokości, na 14 000 m rozpoczął się szum w uszach, ruchy ciała stawały się coraz więcej ociężałe, a wola zaledwie jeszcze mogła opanować zużenie. Również i *Détré* doświadczył objawów choroby wysokości i, jak brzmiały jego relacje, wobec uszkodzenia aparatu tlenowego po osiągnięciu znacznej wysokości nie mógł się dalej wznosić i zmuszony był do obniżenia się. Ten wyczyn osiągnięty w takich warunkach posiada jeszcze większą wartość sportową, jego zdobywca dokonał go przy pomocy zwykłego aparatu tlenowego, a jednak osiągnął imponującą wysokość.

Trzeba tu wspomnieć jeszcze, że Francuzi już w 1935 r. posiadali specjalne ubranie do lotów stratosferycznych.

Sporządzone ono zostało według projektu lekarza marnarki francuskiej *Rosenstiela* przez zakłady lotnicze *Potez*.

Na podstawie dokonanych prób w komorze o niskim ciśnieniu, zalety jego nawet przewyższają wspomniane już ubranie angielskie, gdyż udaje się w nim utrzymać ciśnienie wewnętrzne nawet w najwyższych rejonach, odpowiadające ciśnieniu zewnętrznemu na wysokości 3 500 m, co usuwa konieczność posługiwania się aparatem tlenowym. Tylko w celu zabezpieczenia się w razie uszkodzenia pompy powietrznej, pilot ma w zapasie butlę z tlenem, którego zapas wystarcza na 25 minut.

Samolot rekordowy włoski.

Był to samolot *Caproni 161*, stanowiący właściwie dalsze udoskonalenie samolotu *Caproni 113*, na którym zdobyty został poprzedni włoski rekord wysokości. Zaopatrzone był w 14-cylindrowy silnik *Piaggio P. XI R. C. 72*

w kształcie podwójnej gwiazdy i w sprężarkę powietrzną. Kabina pilota otwarta, posiadał on więc specjalne ubranie z hełmem ogrzewane elektrycznie. (V. D. J., 9.X. 1937).

F.

BIBLIOGRAFIA

Luigi Santarelli. Il cemento armato. Tom pierwszy. Wyd. VI. Wydawca *Ulrico Hoepli*, Mediolan.

Pomiędzy licznymi publikacjami o żelazobetonie wybijają się na pierwszy plan „cemento armato” żelazobeton ś. p. prof. *Santarelli*. Dzieło to złożone z trzech części, po części wychodził w r. 1925. Już w dwa lata potem nastąpiło wydanie drugie pierwszego tomu, w r. 1930 trzecie, w r. 1933 czwarte, w r. 1935 — piąte; obecnie zaś, po śmierci autora, wychodzi wydanie szóste. Już ta szybka kolejność wydań po sobie następujących musi zwracać uwagę; rzadko które dzieło, zwłaszcza techniczne, może się poszczycić takim sukcesem, jeżeli zaś uwzględnimy, że wydanie to następuje po śmierci autora, to tym bardziej musimy z góry przypuszczać, że walory jego muszą być duże.

Istotnie walory te są duże. Przeglądając pierwszy tom, widzimy w nim działy następujące: technika żelazobetonu, oraz statyka żelazobetonu.

W części pierwszej „technika żelazobetonu” autor ujął: własności materiałów składowych, przy czym omówił cementy, kruszywo i stal, a przede wszystkim zajął się własnościami konstrukcji betonowych: uziarnieniem, stosunkiem wodocementowym, sprężystością, plastycznością i wytrzymałością. Następnie omówił wpływy fizyczne i chemiczne na konstrukcje betonowe, wreszcie zaś w rozdziale trzecim wykonanie konstrukcji betonowych i żelazobetonowych.

W części drugiej „statyka żelazobetonu” podaje zasady obliczenia konstrukcji żelazobetonowych z tablicami rachunkowymi i wykresnymi, a wreszcie obowiązujące przepisy

Gruby ten tom, posiadający 418 stron i 267 rysunków, jest podręcznikiem znakomitym. Autor nie wnika śladem Niemców w drobiazgowo badania i nie porusza szczegółów mało ważnych, ale bierze to co jest istotne i najważniejsze. Ktokolwiek ma do czynienia z żelazobetonem, a zna język włoski choćby na tyle, żeby móc zrozumieć tekst, poparty w dodatku rysunkami, tabelami i wzorami, powinien tę książkę posiadać. Ale nawet dla tego, który języka nie zna, książka będzie znakomitą pomocą właśnie dzięki tym rysunkom, tabelom i wzorom, które każdy technik i tak zrozumie.

St. Bryła.

Pionowa krzywa prędkości w łożyskach sztucznych i nowy sposób obliczenia przepływu w kanałach trapezowych. Dr. inż. *Maksymilian Matakiewicz*, prof. Politechniki Lwowskiej. Archiwum Towarzystwa Naukowego we Lwowie, Lwów, 1937.

Jak wiadomo, wzory na prędkość wody w ściekach naturalnych i sztucznych — dla ruchu burzliwego, zakłóconego — dają się zgrupować w dwa typy. Starsze mają za podstawę wzór *Chézy'ego* $v = k R^{1/2} J^{1/2}$, gdzie R promień hydrauliczny $= \frac{A}{p}$, A — powierzchnia przekroju zwilżonego i p — obwód zwilżony, J — spad zwierciadła wody, a k — współczynnik, zależny od chropowatości łożyska.

Nowsze wzory mają kształt $v = k R^n J^m$, gdzie albo k jest zmienne i zależne od chropowatości ścian, $n = 2/3$ lub $0,70$, a $m = 0,50$ lub k jest stałe, n jak wyżej, a m zmienne. Do tej ostatniej grupy należą doskonałe formuły prof. *Matakiewicza*¹⁾.

Ogólna jego formuła brzmi:

$$v = 35,4 R^{0,7} J^m,$$

gdzie $m = 0,493 + 10 J$.

Formuła ta dla ścieków naturalnych jest ważna dla $R < 4,5$ m i $J < 0,016$ dla $R > 4,5$

$$v = (83 + 4,25 R) J^{0,493 + 10 J},$$

Dla $0,100 > J > 0,016$

$$v = 2,38 R^{0,7}.$$

Zamiast promienia hydraulicznego wprowadza prof. *Matakiewicz* dla przekrojów bardzo płaskich średnią głębokość $T = \frac{A}{B}$, gdzie A — powierzchnia przekroju zwilżonego, B — szerokość zwierciadła wody.

Dla obszarów zalewowych zaleca zmniejszyć prędkość obliczoną zależnie od głębokości wody, a mianowicie dla $t=0$ zmniejszenie wynosi 30%, a dla $t=4$ m spada do zera, a w wyjątkowych wypadkach w terenie bardziej pofałdowanym, o wybitnej roślinności i pod mostami o ciasnych przęsłach, zmniejszenie prędkości dochodzi do 50%.

Dla kanałów i przewodów zamkniętych podaje autor wartości na m , zależnie od szorstkości ścian koryta, stałe i równe od 0,405 do 0,515, bądź równe od 0,305 do 0,495 i zmniejszone wielokrotnością lub drugim, względnie trzecim pierwiastkiem spadku wody.

W ostatniej swej pracy prof. *Matakiewicz* wyprowadził wzór na średnią prędkość wody w łożyskach wody sztucznych i naturalnych bez ruchu rumowiska, jako funkcję spadku i głębokości wody nie średniej, równej $\frac{A}{B}$, lecz faktycznej, więc w przekroju trapezowym największej. Autor wychodzi ze stosunku ustalonego dawniej przez siebie²⁾

$$\frac{v_m}{v_{\max}} = 1095 - 0,857 m + 0,025 R,$$

gdzie v_m — średnia prędkość przekroju, v_{\max} — największa prędkość powierzchniowa, m — wykładnik potęgowej spadku ze wzoru na prędkość wody, R — promień hydrauliczny, — i znajduje największą prędkość powierzchniową. Następnie rozkłada ją na całe zwierciadło wody według paraboli drugiego stopnia, a wreszcie wyznacza średnie prędkości v'_m w poszczególnych pionowych q i krzywe prędko-

¹⁾ Prof. dr. *Maksymilian Matakiewicz*:

Ogólna formuła na średnią prędkość przepływu w łożyskach rzecznych i kanałowych. Lwów, 1925.

Formuła na prędkość i problem prędkości przy bardzo małych głębokościach. Lwów, 1927.

Die Geschwindigkeitformel und das Problem der Geschwindigkeiten bei sehr kleinen Tiefen. Zeitschrift des österr. Ing. u. Arch. Vereines. Wiedeń, 1927.

Sur l'uniformisation des méthodes de la détermination des coefficients dans la formule de Chézy. Talin, II. Konf. hydr. państw bałt.

Zur Frage der allgemeinen Geschwindigkeitsformel. Zeitschrift der Bauverwaltung. Berlin, 1929.

Formuła na średnią prędkość dla łożysk naturalnych i wielkich spadków. Warszawa, 1931.

Przeływ przez obszary zalewowe rzek. Lwów, 1931.

Dalsze badania nad formułą prędkości i krytyka nowszych zapatrywań nad jej budową. Lwów, 1931.

Neuere Untersuchungen über die Geschwindigkeitsformel für natürliche Flussbette. Leningrad, 1933. IV. Konf. hydr. państw bałt.

Wpływ ruchu materiału rzecznoego na prędkość przepływu. Lwów, 1934.

Die Geschwindigkeitformel und ihre Anwendungen. Roczniki Akademii Nauk Techn. Warszawa, 1935.

²⁾ Prof. *Maksymilian Matakiewicz*: Badania nad związkiem między prędkością średnią profilu a największą prędkością powierzchniową w łożyskach sztucznych. Warszawa, 1931.

ści w tych pionowych, które dadzą się przedstawić wzorem:

$$v'_m = 27 J^m T^{0,7}, \text{ skąd} \\ Q = J^m T^{1,7} (20 \mu T + 27 b),$$

gdzie T oznacza głębokość wody w rowie największą a nie średnią, μ — nachylenie skarp, a b — szerokość dna.

Wyniki tego wzoru porównał autor z wynikami obliczeń przepływu wody w następujących kanałach: Kanał Marsylski, Wielki Kanał Alzacki (Francja), kanał Garching-Neukirchen i kanał Innu pod Töding (Bawaria), galeria Simplon, kanał rzeki Aar w Aarau i kanał Renu pod Rheinfelden (Szwajcaria), kanał Dunaju pod Nussdorfen (Austria), kanał rzeki Shamon (Irlandia), kanał *Cavoura* (Włochy).

Autor doszedł do wniosku, że wzory powyższe dają dobre wyniki dla kanałów najkorzystniejszych (dla których $R = \frac{T}{2}$), a dla mniej korzystnych, trzeba je pomnożyć przez współczynnik:

$$\varphi = 0,847 \left(\frac{B}{T} \right)^{0,13}$$

gdzie B i T oznaczają szerokość zwierciadła wody i głębokość wody.

$$\text{Stąd: } Q = B^{0,13} T^{1,57} J^m (8,47 B + 14,4 b).$$

Wyniki powyższych głęboko pomyślanych badań ujął autor w następujące wnioski:

Dawne wzory na prędkość wody w kanałach oparte o formułę *Chézy'ego*, zawierające obwód zwilżony p i promień hydrauliczny R , mogą dać dobre wyniki, o ile dobrze dobierzemy współczynniki szorstkości koryta.

Nowsze wzory na prędkość wody — zawierające również promień hydrauliczny są wygodne i nadają się zupełnie dobrze do obliczenia również przekrojów wielkich kanałów.

Wzór podany przez autora w omawianej pracy, nie zawierający ani promienia hydraulicznego, ani średniej prędkości wody płynącej w kanale o przekroju trapezowym — nadaje się także bardzo dobrze do obliczenia przepływu wody w wielkich kanałach. Autor przyznaje, że jest nam jednak potrzebna znajomość tej średniej prędkości, gdyż dostosowujemy ją do celu kanału i rodzaju ubezpieczenia łożyska.

Opisane studium autora stanowi dalsze cenne ogniwo w żmudnej jego pracy nad wyjaśnieniem zagadnienia przepływu wody w łożyskach naturalnych i sztucznych.

Prof. dr. inż. A. Rożański.

ŻYCIE STOWARZYSZENIA TECHNIKÓW POLSKICH W WARSZAWIE OBCHÓD 39-ej ROCZNICY ZAŁOŻENIA STOW. TECHNIK. POLSKICH W WARSZAWIE

Dnia 2 grudnia St. T. P. obchodziło 39 rocznicę swego założenia. Na zebranie to, które ma odtąd rok rocznie się powtarzać zostały rozesłane w imieniu Zarządu St. T. P. zaproszenia osobiste do wszystkich kolegów.

Zaproszenie głosiło, że „mamy się zebrać celem zbliżenia się z życiem Stowarzyszenia, uczczenia pamięci zmarłych kolegów i, by w miłej pogawędce spędzić tradycyjny wieczór”.

Rzeczywistość jednak przewyższyła wielokrotnie nadzieje i zamierzenia inicjatorów i Zarządu, zebranie bowiem od razu przekształciło się w podniosłą uroczystość o rzadko już dzisiaj zdarzającej się atmosferze skupienia, serdeczności i oderwania od tego, co jest szarym warształtem codziennej pracy zawodowej.

Wzniosły nastrój zapanował już w kościele P. P. Wizytek i, — czy to pod wrażeniem pięknego głosu kol. *Zygmunta Protasiewiczza*, który śpiewał podczas żałobnej Mszy św. czy to wskutek emanacji starych murów świątyni, dość, że, gdy czcigodny prałat *Niemira* zakończył modły słowami „requiescant in pace”, zapanowała przez pewien czas nastrojowa cisza, w ciągu której, gdy się patrzyło na te, w bojach życiowych posiwiatałe głowy, chwyciło za gardło coś nie bolesnego, lecz rzewnego, coś tęsknego załopotało w sercu, coś, co w języku ludzkim nazywa się dążeniem duszy przed tron Najwyższej Istoty.

Wieczorem do wspólnej biesiady zasiadło 110 kolegów czyli zaledwie 10% ogółu, lecz już na wstępie dało się wy czuć, że choć jest nas niedużo liczbowo, lecz wielu nastrojem, rzadko spotykaną serdecznością i pogodą ducha.

Pierwszy zabrał głos czynny prezes St. T. P., kol. *Ignacy Radziszewski*, wezwaniem, by w chwili obecnej, znamiennej dekompozycją społeczną wogóle i rozproszeniem w świecie technicznym w szczególności, skupić się i zespolić duchowo przy naszym sztandarze, do czego zobowiązuje nas tradycja i 39 lat chlubnego istnienia, utwierdzające w przekonaniu, że ten szmat czasu szliśmy drogą właściwą. Jako przyczyny rozbitcia społecznego mówca wskazał na warunki ciężkiego przesilenia ekonomicznego kraju, naginające słabsze duchowo jednostki do szukania przywilejów w pogoni za stanowiskiem, wreszcie na wychowanie powojenne, nie dążące do kształtowania silnych charakterów o nieugiętym kręgosłupie moralnym, lecz sposobujące raczej do działania w kierunku najmniejszego oporu.

Następie zgodnie z propozycją Prezesa, na przewodniczącego zebrania został powołany przez aklamację najstarszy wiekiem kol. *Józef Kączkowski*, który prowadził zebranie z młodzieńczą werwą i entuzjazmem, głos jego brzmiał silnie, a przemówienia pełne były głębokiej treści i gorącego patriotyzmu.

Przemówienia i uwagi dyskusyjne przewodniczącego, dają się streścić jak następuje: zawiązane w dobie niewoli i ucisku St. T. P. rozwijało się konsekwentnie, rosnąc w zasoby materialne i moralne dzięki temu, żeśmy nie zasklepili się wyłącznie w dziedzinie techniki, lecz od razu ujęli szerokim gestem ekonomiczne i społeczne zagadnienia ciemzonego kraju, wpisując do programu działalności zasadnicze postulaty: wolność nauczania Polaków w języku polskim, autonomię krajową i samorząd wewnętrzny, a przy pierwszej możliwości, gdy zabłysła jutrzeńka wolności, zajęliśmy się gorliwie polskim wojskiem i jako organizacja społeczna i personalnie, gdyż znaczna ilość naszych kolegów zasiliła kadry departamentu inżynierii i saperów M. S. Wojsk., inni zaś koledzy, pracując w przemyśle wojennym pomnażali zasoby bojowe naszych sił zbrojnych. Obecnie pracujemy propagandowo i programowo nad wytworzeniem przemysłu budowy okrętów, aby i w tej dziedzinie polski technik, bogacąc kraj pracą rzesz robotniczych, mógł z chlubą przy najbliższym obchodzie jubileuszowym stwierdzić, że i rubież morskie wykorzystać i bronić potrafimy. Tarcia zaś i rozdzwieki w świecie technicznym z biegiem czasu samo życie zniweluje — na dobro i korzyść Polskiej Techniki w najszerszym ujęciu, rozwijającej się programowo ku zadowoleniu wszystkich rzetelnych obywateli.

Następie przewodniczący udzielił głosu poszczególnym mówcom. Każde przemówienie przy kwiecistości stylu tchnęło siłą, a jednocześnie dźwięczało wysoką nutą niepowszedniej serdeczności, treścią zaś zasadniczą było zespolenie i praca dla dobra wiedzy technicznej, dogmatem wolność ekonomiczna i polityczna Polski. Przemówienia te należałoby cytować in extenso, niestety brak miejsca na to nie pozwala.

Jako pierwszy mówca programowy zabrał głos kol. *Piotr*

Drzewiecki, żywa kronika St. T. P., drugi od założenia, a następnie wielokrotny prezes, niezrównany narrator, który przeżył cały ten okres 39 lat nieodłącznie od Stowarzyszenia; jego to rozumowi i taktowi Stowarzyszenie w znacznej mierze zawdzięcza przetrwanie burz dziejowych, które tylokrotnie groziły nam zagładą, a które w rezultacie nie przeszły bez śladu, bo hartowały wolę i były bodźcem do zbiorowych czynów obywatelskich, społecznych i patriotycznych. Kol. *Fiotr Drzewiecki*, jeden z najwybitniejszych działaczy społecznych w Polsce, po wypowiedzeniu wyrazów wdzięczności dla inicjatorów wznowienia obchodu założenia Stowarzyszenia i po przywitaniu seniorów, obecnych na uroczystości, przebiegł w krótkich słowach ważniejsze momenty przeżywane przez Stowarzyszenie w ciągu lat 39-ciu, zaznaczając przede wszystkim, iż Stow. od chwili założenia reprezentowało zawsze w swym szerokim zespole techników polskich głębokie poczucie obowiązków społecznych i narodowych, jakie ciąży na wykształconych obywatelach kraju.

Jednocząc więc w sobie techników różnych specjalności i pielęgnując rozwój ich wiedzy fachowej, Stowarzyszenie jednocześnie podejmowało liczne prace społeczne, nie łączące się bezpośrednio z zadaniami Stowarzyszenia, jako takiego, a stanowiące istotną potrzebę społeczeństwa polskiego.

Stowarzyszenie w działalności swojej nigdy nie broniło partykularnych interesów zawodowych swych członków i nigdy nie odwoływało się do pomocy i ofiarności społeczeństwa lub państwa. A dorobek był wydatny. Stowarzyszenie między innymi założyło i utrzymywało swym kosztem przez lat 12 Gimnazjum im. *Staszycy*, jako jedyną w swoim czasie szkołę średnią polską, założoną przez instytucję społeczną w b. Królestwie Polskim i swoim wyłącznie kosztem zbudowało piękny gmach dla tego gimnazjum, obecnie upaństwowionego.

Stowarzyszenie bądź inicjowało, bądź brało żywy udział w szeregu instytucji wielkiego pożytku społecznego, jak: Macierz Szkolna, Liga Pracy, broniąca sprawności gospodarczej Polski, Instytut Naukowej Organizacji, Stowarzyszenie Samopomocy Społecznej, Tow. Kursów Naukowych, skąd powstały Wolna Wszechnica Polska, Tow. Kursów Technicznych i skąd czerpały swe podstawy organizacyjne i pedagogiczno-naukowe, założone podczas wojny Politechnika, Uniwersytet i Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Stowarzyszenie broniło wolności przemysłowej w Państwie Polskim i dzięki żywej akcji Stowarzyszenia i jego członków z prof. *Zygmuntem Straszewiczem* na czele przyczyniło się wydatnie do zaniechania projektu rozszerzenia austriackich ustaw przemysłowych, obowiązujących w Małopolsce, na całe państwo.

Jakkolwiek do zmienionych czasów musimy się dostosować, kończył swe przemówienie kol. *Drzewiecki* — to jednak w świadomości powagi dnia dzisiejszego i w trosce o dalszy rozwój zrzeszeń technicznych, w chwili naszej uroczystości pragnę wypowiedzieć życzenie, aby w każdych okolicznościach dalszego naszego rozwoju ideologia Stow. Techników, oparta na supremacji pracy wolnej, niezależnej, twórczej i wydajnej, a pozytywnej dla społeczeństwa, widniała zawsze na naszym sztandarze i abyśmy nadal byli tym czynnikiem dodatnim, który przeciwstawia się tak szkodliwemu dla społeczeństwa światopoglądowi emerytalnemu i kołataniu o wszystko do państwa. Dn. 1. bm. wicepremier, inż. *Kwiatkowski*, powiedział w sejmie: „Szeroko podjętej przebudowy nie dokona aparat biurokratyczny. Tu musi pulsować inicjatywa, woła i praca olbrzymich zespołów ludzkich” Technicy polscy, bądźmy nimi!

Trzeci z kolei zabrał głos kol. *Jan Furuhejm*, którego głębokie przemówienie brzmiało następująco:

„Człowiek jest nadal pasierbem złej, okrutnej i mściwej natury, wciąż tocząc z nią nieublaganą walkę, stale jest bity i zwyciężany, wciąż dąży do prawdy, żeby ją zrozumieć, a gmatwa się w sieci przybliżeń, uproszczeń i symbolów, wciąż szuka doskonałości, a nie mogąc jej znaleźć, stwarza sobie jej namiastki. W tej walce o byt, o prawdę, o doskonałość, w pojedynkę bezsilny, bezbronny i jakże nieszczęśliwy, człowiek odczuwa potrzebę zjednoczenia się z podobnymi sobie szermierzami, z takimi jak on wędrowcami po niebezpiecznej, wyboistej i ostrymi kamieniami najeżonej drodze życia, a w mrokach labiryntu istnienia szuka oparcia, szuka instynktownie dłoni koleżeńskiej, pragnie odżywczego tchnienia dobrego słowa, słodczy przyjaźni, ciepła solidarności; koleżeństwo bowiem i solidarność to nie tylko potrzeba serca; to nakaz instynktu samozachowawczego, to konieczność społeczna, to obowiązek względem narodu”. Długotrwała salwa oklasków znamionowała, jak ciepłą dłonią mówca ujął serca słuchaczy i jak trafnie wskazał na podstawowy i najwartościowszy czynnik zrzeszeń.

Wstaje teraz kol. *Henryk Karpiński*, zwany jeszcze za czasów studenckich „złotoustym” i pięknie mówi o pierwszych latach istnienia St. T. P., o jego roli w 1905 r., o związku St. T. P. z Sekcją Techniczną przy Tow. Popierania Przemysłu i Handlu, o ówczesnych posiedzeniach technicznych, na których poruszano sprawy społeczne.

Wreszcie przechodzi do obecnego spadku ilości członków St. T. P. z 2600 do 1100, co uważa nie za stan groźny, lecz za objaw normalny. Wielka bowiem liczba członków St. T. P. nie mogła, z daniem mówcy, utrzymać się wobec coraz bardziej różniczkujących się interesów zawodowych wszystkich odłamów techniki. Słuszną tedy rzeczą jest, że liczne ugrupowania stworzyły samodzielne organizacje o charakterze fachowym.

„Jak z ula zbyt rozrosłego regularnie nowe wylatują roje, aby własne założyć siedziby, tak i ze Stowarzyszenia naszego musiały wydzielić się związki ściślejszym zawodowo poświęcone zagadnieniom”.

Na pracę jednak o charakterze ogólnie społecznym zabraknie miejsca w tych wyspecjalizowanych związkach i dlatego z czasowym spadkiem frekwencji rola naszego Stowarzyszenia bynajmniej nie dobiega kresu. „Będzie ono nadal, kończy mówca, łącznikiem między technikami o różnych specjalnościach, będzie nadal podejmowało inicjatywę wspólnych wystąpień techniczno-społecznych, i działalności obywatelskiej dla kraju, a miejsca pod naszym obszernym, gościnnym dachem znajdzie się dosyć dla wszystkich rzetelnych Polaków”.

Kol. *Władysław Psarski*, drugi co do wieku senior w zerbanym gronie, nawiązał swe przemówienie do tradycji St. T. P. jako do czynnika stanowiącego pokarm duchowy dla narastających pokoleń. Bez dobrej tradycji, przekazywanej z rodu w ród, z pokolenia w pokolenie, ani państwa, ani narody, ani zrzeszenia egzystować na dalszą metę nie mogą, wyschną bowiem, jak rzeki nie mające głównego koryta. „Nasza tradycja jest chlubna, niech młodzi swą pracą, gorącym patriotyzmem, i poświęcaniem się pracy społecznej kontynuują jej bieg”.

Z kolei zabrał głos kol. *Franciszek Kuropatwiński*, przypominając, iż Stowarzyszenia Techników powstało w dwa lata po śmierci cara Aleksandra III, którego panowanie zaciążyło tak fatalnie na historii narodu polskiego. Dopiero po jego śmierci możliwym było uzyskanie zatwierdzenia statutu Stowarzyszenia, którego założenie to przede wszystkim reakcja przeciw rusyfikacji, jakiej podlegało społeczeństwo nasze od czasu stłumienia powstania 63-go roku; to wyraz oporu przeciwko owemu „strawianiu” narodu przez potężne organizmy zaborcze, jak to trafnie określił słyn-

ny filozof genewski w przemówieniu do deputacji polskiej z *Wielhorskim* na czele w końcu XVIII wieku.

Poza obroną przed bezpośrednim wynaradawianiem, Stowarzyszenie Techników służyło nadto narodowi przez wyrabianie wśród stowarzyszonych kolegów cech towarzyskich, owej kultury bycia, tak wyróżniającej Polaków między innymi narodami Europy cywilizowanej. Owa kultura towarzyska — to zdaniem profesora Uniwersytetu Monachijskiego *Leonharda* potężna broń która nie tylko w czasach niewoli ochroniła Polaków przed wynaradawianiem, ale nawet przyczyniła się znacznie do asymilowania elementów obcych.

Stowarzyszenie Techników było zawsze potężnym ogniskiem towarzyskiego życia inżynierów i techników, wciągało w koło swych wpływów nie tylko tych, co posiadają dyplomy wyższych szkół technicznych, ale i inne kulturalne jednostki z pośród społeczeństwa polskiego, interesujące się przemysłem i techniką. „Zyczymy sobie, — zakończył mówca — abyśmy nadal kroczyli tą drogą: obrony interesów narodu polskiego i krzewienia wśród kolegów kultury towarzyskiej”.

Kol. *Zygmunt Kotarski* w swym przemówieniu zaznaczył, że przed wojną wpływy St. T. P. sięgały daleko poza granice Kongresówki, około 200 bowiem inżynierów Polaków, członków St. T. P. było na naczelnych stanowiskach przemysłowo-technicznych w Rosji. Następnie wskazując na średni wiek 52,5 lat członków St. T. P. widzi w tym brak dopływu krwi żywej, wzywa przeto kolegów zrzeszonych w St. T. P. do energicznego przeciwstawiania się tendencjom rozpraszającym.

Z młodszej generacji zabrał głos kol. *Jan Zawistowski*, prezes Koła Inżynierów Dróg i Mostów, który oświadczył w imieniu młodych, że w pełnym zrozumieniu i uznaniu przyjmują ideologję St. T. P., że swymi młodymi dłońmi wysoko będą dźwigali zasłużony sztandar, poprzez manowce nowoczesnego życia społeczno-technicznego, a wolność Polski, która dla seniorów była wymarzonym ideałem, stanowi dla młodych integralną część ich jaźni duchowej, dla tej wolnej Polski pracować i służyć uważają nie tylko za swój obowiązek, lecz i za zaszczyt.

Wreszcie jako ostatni przemówił gorąco kol. *Józef Wadziński*, jeden z inicjatorów obchodu, składając hołd założycielom i seniorom St. T. P., stwierdzając, że wypisane na naszym akcie erekcyjnym Horacjuszowskie „Non omnis moriar”, najzupełniej do nich się odnosi, gdyż stworzyli dzieło wiekopomne dla polskiej techniki.

Na zakończenie dodać należy, że na starych laurach spocząć nie zamierzamy, ani konać jak skąpy rycerz na skrzyni ze zdobytym złotem; młodzi duchem — jak powiedział czcigodny senior *Kączkowski* — i żądni dalszych czynów społecznych, będziemy kroczyli śmiało naprzód wypróbowanym i do celu wiodącym torem.

Chcąc nadal służyć swym dorobkiem moralnym i materialnym najszerszemu ogółowi świata technicznego udostępnimy obecnie naszą kilkunastotysięczną bibliotekę techniczną i ówierz milionową kartotekę bibliograficzną.

Wąskie strumyki koniecznej obecnie specjalizacji fachowej będziemy zasilali ze zgromadzonych własnymi siłami skarbów, aby utworzyły, jak dopływy, wielką, spławną rzekę Techniki Polskiej.

Spełnimy tym nasz obowiązek względem tych, co byli przed nami, względem siebie samych i względem tych, co będą po nas, aby przekazać im wraz z bogatą spuścizną kulturową w naszych sercach ideał, za który na przestrzeni dziejów Polski lała się krew pod Grunwaldem, pod Beresteczkiem, pod Radzyminem i na tysiącu innych pobojowisk.

Nie z fałszywą dumą, lecz w poczuciu własnej wartości,

stwierdzamy, że jako organizacja nigdy nie ubiegaliśmy się u państwa o jakiegokolwiek korzyści, że nie przedstawialiśmy Ojczyźnie rachunków do zapłaty za dokonane czyny na rzecz Jej Niepodległości, lecz ofiarnie dokładaliśmy i nadal będziemy dokładali cegły do gmachu wielkiej świątyni: politycznej i ekonomicznej wielkości Polski.

Aleksander Pauly.

Z SALI ODCZYTOWEJ.

Dn. 19 listopada b. r. inż. *K. Siwicki* wygłosił odczyt p. t. „Planowość w gospodarce energetycznej”.

Prelegent omówił ewolucję pojęcia gospodarki energetycznej, rozwój elektryfikacji i gazyfikacji w różnych krajach i sposoby rozwiązywania omawianego zagadnienia.

Wielka wojna stanowi wyraźny przełom w wyzyskaniu źródeł energii, przyczyniając się do wielkiego wzrostu produkcji energii elektrycznej do celów oświetleniowych, a zwłaszcza mechanicznych i chemicznych. Obok elektrowni ciepłych powstało w ostatnich latach wiele elektrowni wodnych i obecnie np. we Francji więcej niż połowę energii elektrycznej dostarczają elektrownie wodne. Następuje współpraca elektrowni wodnych z ciepłymi w kraju, a nawet między państwami. Sieć przewodów wysokiego napięcia i rurociągów gazowych przeprowadza się obecnie według z góry zamierzonego planu w skali potrzeb państwowych.

W Polsce w tym kierunku również widoczne są postępy, wzrasta spożycie prądu w przemyśle chemicznym i mechanicznym.

Zabezpieczenie stałego dopływu energii do fabryk na wypadek wojny staje się więc koniecznością państwową i w tym celu należy przeprowadzić dokładne zbadanie zasobów energii: węgla, ropy, gazów ziemnych, torfu i t. d.

Należy również stworzyć pogotowie energetyczne, aby na wypadek wojny można było zaspokoić wzmożone zapotrzebowanie energii. Gospodarka planowa prowadzona jest na dalszą metę i często nie liczy się z zyskiem dnia.

W dyskusji inż. *Kączkowski* zwraca uwagę na większe wyzyskanie energii wodnej i możliwości wyzyskania spirytusu w gospodarce energetycznej.

Inż. *Kuropatwiński* poruszył sprawę zasobów gazu ziemnego i jego wyzyskanie.

Inż. *Świerczewski* zwrócił uwagę na wyzyskanie torfu.

Dn. 3 grudnia b. r. inż. *J. Romański* wygłosił odczyt p. t. „Nasze roboty wodne na tle uporządkowania gospodarki wodnej w Polsce”.

Prelegent, Dyr. Dep. Dróg Wodnych Min. Kom., po omówieniu dążeń lat ostatnich, zmierzających do możliwie wszechstronnego wyzyskania naturalnych źródeł energii, zilustrował na licznych przykładach, wykresach i fotografiach, stan obecny gospodarki wodnej i omówił zagadnienie jej uporządkowania. Polska posiada ok. 15 000 km dróg wodnych, ale tylko niewielkie odcinki tej sieci nadają się do żeglugi. Następnie przedstawione zostały projekty sieci dróg wodnych o znaczeniu wewnętrznym i międzynarodowym oraz podano wiele przykładów sposobów regulacji rzek nizinnych i obmurowań potoków górskich.

W zakończeniu Prelegent omówił plan rozmieszczenia projektowanych elektrowni wodnych w Polsce i zilustrował szeregiem fotografii prace przy budowie przegród w Porąbce i w Rożnowie, podkreślając, że zapoczątkowaniem prac w Porąbce i Rożnowie dokonany został przełom w wiel-

kich robotach wodnych, następne etapy planu gospodarki wodnej będą miały znaczenie jeszcze bardziej doniosłe w skutkach.

W dyskusji inż. *Kączkowski* wyraził radość, że polska gospodarka wodna doczekała się szerszego planu i ruszyła już z miejsca.

Odczyt wzbudził duże zainteresowanie.

LISTY DO REDAKCJI

W pięknym artykule prof. dr. inż. *W. Wierzbickiego*, p. t. „Wyboczenie jako fakt i jako schemat”, zawartym w 21—22 zes. „Przeglądu Technicznego”, umieszczone są poglądy, które krótko pragnę omówić.

Na str. 743 w szóstym wierszu drugiej kolumny, Autor mówi: „Wyboczenie w (sensie technicznym) polega na tym, że pręt prosty ściskany osiowo, pozostaje prostym do pewnej wartości sił podłużnych, a po przekroczeniu tej wartości (krytycznej) ulega nagle wygięciu, przy czym pojęcia „prosty”, „osiowy” i „nagiły” należy tu rozumieć, jako określone dokładnością pomiaru; nadto użycie tu wyrazu „nagiły” może być usprawiedliwione kształtem wykresu 2”.

1. Otóż pierwsze zdanie tego ustępu nie jest zgodne z krzywą *b* rys. 2, według której pręt „w sensie technicznym” wygina się nie „po przekroczeniu”, lecz już przed osiągnięciem siły krytycznej P_k .

2. Poza tym siła krytyczna P_k nie daje się zmierzyć w żadnym przypadku wyboczenia „w sensie technicznym”. Nie znając jej, nie można mówić o jej przekroczeniu.

3. Wreszcie „nagiłość” wygięcia nie może być usprawiedliwiona kształtem wykresu 2, gdyż wykres ten (f, P), nie posiada osi czasu, ani też żadnej jego funkcji, która mogłaby nam wskazać szybkość przebiegu wygięć.

4. Jestem stanowczo przeciwny kojarzeniu obrazu wyboczenia z nagiłością wygięć, nie mającą nic wspólnego z wyboczeniem, a występującą tylko wskutek przyczyn ubocznych, n. p. tarcia w przegubach, zmiany warunków ustawienia końców pręta i t. p.

5. Określenie wyboczenia niesprężystego, zaczynające się w piątym wierszu pierwszej kolumny na str. 746, brzmi: „To powstawanie dużych wygięć niesprężystych pręta, przy słabym wzroście sił P , (moje podkreślenie), po przekroczeniu przez nie wartości P_0 , nazywamy wyboczeniem niesprężystym w sensie fizycznym”. Jest ono niezgodne z krzywą, podaną na rys. 7, której rzędne maleją po przekroczeniu wartości P_0 , a nie wzrastają.

6. W kilku miejscach powtarzana nazwa „równowagi quasi — niestatecznej”, zawiera sprzeczność. Kryterium stateczności równowagi dzieli wszystkie stany równowagi tylko na dwie klasy: stanów równowagi statecznej i stanów równowagi niestatecznej, nie pozostawiając żadnych stanów obojętnych, niereagujących na to kryterium (patrz: prof. *M. T. Huber*, „Kryteria stałości równowagi”, str. 1). Poczóż więc mówić, że stan równowagi jest „quasi niestateczny”, kiedy z łatwością można stwierdzić, że jest on albo niestateczny, albo stateczny. Jeżeli bowiem okaże się, że jest on niestateczny, to przymiotnik „quasi” jest niepotrzebny. Jeżeli zaś okaże się, że stan ten jest „stateczny”, to określenie „niestateczny”, nawet złagodzone przez nie „quasi” jest słuszne. A więc w obu przypadkach nazwanie stanu równowagi „quasi niestatecznym” jest sprzeczne samo w sobie.

Dr. inż. *Z. Wasiutyński*.

NEKROLOGIA

Ś. P. INŻ. JAKÓB KAROL HANNEMAN.

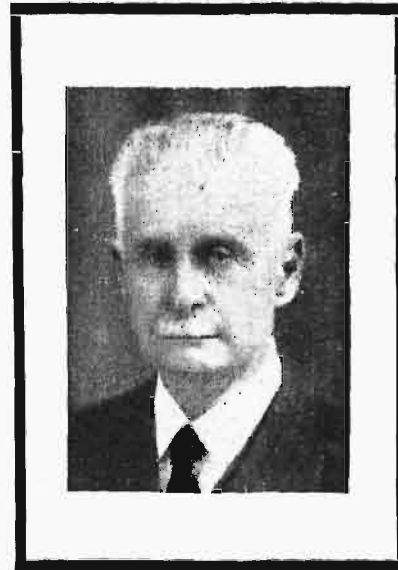
W dn. 19 września r. b. zmarł Senior inżynierów komunikacji ś. p. *Jakób Karol Hanneman*, wielce zasłużony działacz na polu technicznym.

Ś. p. inż. *J. K. Hanneman* urodził się 30.IV. 1850 r. w folwarku Podklasztorze pow. Opoczyńskiego.

W 1868 r. ukończył gimnazjum realne w Warszawie ze złotym medalem, a w 1874 r. z odznaczeniem pełny kurs nauk w Instytucie Inżynierów Komunikacji w Petersburgu i we wrześniu tegoż roku wstąpił na służbę rządową, jako naczelnik 7-go dystansu III Oddziału II Okręgu Wodnego. W r. 1877 przeszedł na wodny system Tichwiński, którego przebudowę zaprojektował z mechanizacją czynności służowania statków.

W r. 1880 przeszedł na służbę Kolei żelaznej Libawo-Romeńskiej, a w 1883 r. wstąpił do mechanicznych Fabryk Briańskich, z których ramienia montował mosty i wodociągi przy budowie kolei Poleskich.

W 1889 r. przeszedł na służbę przy budowie odnog kolei Władykaukaskiej.



W 1894 r. wstąpił do Komisji robót publicznych, z ramienia której budował elewatory zbożowe w centralnych guberniach Rosji.

W 1895 r. projektował tunel pod Nową przed wybudowaniem mostu Troickiego i opisał ten projekt w Wiadomościach Stowarzyszenia inżynierów Komunikacji.

W 1897 roku projektował kolej elektryczną ponad łożyskiem kanału Jekaterynieńskiego w Petersburgu.

W 1902 r. przeszedł do Komisji budowy koszar i szos strategicznych, jako naczelnik budowy szosy Rotnica (pod Druskienikami) do Rumszyszek (pod Kownem).

W 1912 r. wyszedł do emerytury, w randze Rzeczywistego Rady Stanu.

Po powrocie do kraju projektował:

- 1) budowę kanału żeglownego między Narwią w Żegrzu a fortem Śliwickim w Warszawie, dla spływu tratwami drzewa z Białowieży i Polesia,
- 2) irygowanie Puszczy Kampinoskiej ściekami z kanalizacji miasta Warszawy.

Cechą charakterystyczną ś. p. inż. *J. K. Hannemana* było zawsze szukanie nowych pomysłów i nowych dróg w technice i żywe interesowanie się postępem nauk, oraz nowymi wynalazkami, szczególnie w dziedzinach budownictwa wiejskiego i rolnictwa.

Myśl o urządzeniach pożytecznych dla kraju ojczystego znajdowała w nim starannego i gorliwego badacza i inicjatora.

Drogi Kolega nasz nieprzerwanie należał do Stowarzyszenia Techników Polskich i do Koła Inżynierów Komunikacji, w którym przewodniczył stale na ogólnych zebraniach, wygłaszając przemówienia o ulepszeniach technicznych, przystosowanych do potrzeb kraju.

Jako szczerzy i gorący patriota polski był członkiem Polskiej Konfederacji Wojskowej w Petersburgu i, walcząc o niepodległość Polski, został odznaczony Krzyżem Walecznych.

Do ostatka zachował młodzieńczą energię i świecił nam przykładem ciągłości pracy i zamiłowania swego zawodu

Nadzwyczaj miłego, równego i łagodnego charakteru, wielkiej dobroci serca i zacności — pozostawił po sobie szczerzy żal i niezatartą pamięć w sercach wszystkich, którzy Go znali.

Niech ziemia ojczysta, którą tak ukochał, lekką mu będzie.

Ś. P. INŻ. STEFAN LAMPARSKI.

Dn. 8 listopada r. b. zmarł po ciężkiej chorobie inż. *Stefan Lamparski*, urodzony dn. 15 lipca r. 1862 w Kaliszu.

Po ukończeniu 7-klasowej szkoły realnej w Łowiczu wstąpił w r. 1884 do Instytutu inżynierów cywilnych w Petersburgu, który ukończył z kategorią I-ego stopnia w r. 1889.

Po dwu latach zajął stanowisko inżyniera i architekta powiatu sandomierskiego, po czym w r. 1897 został przeniesiony do powiatu radomskiego, z siedzibą w Radomiu, w którym pracuje nadal na otrzymanym po kilku latach stanowisku inżyniera gubernialnego radomskiego aż do ewakuacji władz rosyjskich w r. 1915.

W ciągu 18 lat pracy w Radomiu wykonał między in-

nymi poważniejsze prace: przebudowę kościoła farnego i budowę gmachu szkoły rzemieślniczej w Radomiu, projekt i budowę kościoła we wsi Czarna, pow. koneckiego, projekt konkursowy na budowę gmachu Kasy przemysłowców w Radomiu (II nagroda), projekt i budowę szosy Radom—Przysucha, oraz most na palach w Sandomierzu, prócz tego szereg domów mieszkalnych dochodowych w ziemi sandomierskiej i radomskiej.



po powrocie do kraju już w końcu 1918 r., pracował w Min. Robót Publicznych, skąd po trzech latach przeniesiony został do Dyrekcji R. P. Woj. Warszawskiego, gdzie pracował w charakterze radcy budownictwa do 1929 r., t. j. do przejścia na emeryturę.

Odnaczał się wielką pracowitością i sumiennością łącznie z wysokimi walorami patriotycznymi, które — wraz z wybitnym uczuciem koleżeńskim — uwydatniały charakter jednostki poważnej i wartościowej, cenionej w kołach techniczno-budowlanych i społecznych.

Cześć Jego pamięci!

St. F.

TREŚĆ:

- Wstęp.
 O szybkości rozpuszczania się metali, prof. dr. *E. Bekier*.
 Przebieg utleniania metali ciekłych w wysokich temperaturach, prof. dr. inż. *A. Krupkowski* i inż. *S. Balicki*.
 Działanie gorącej ściany jako przyczyna korozji, prof. dr. *C. Benedicks*.
 Korozja stali miedziowych, dr. inż. *K. Daeves*.
 Stale i stopy kwasoodporne, ich wybór oraz sposoby zapewnienia trwałości, inż. *A. Aścik*.
 Powłoki chemiczne i galwaniczne jako warstwy ochronne na metalach, inż. *E. Jurkowski*.
 Metody określenia strat metalu w badaniach korozyjnych żelaza i stali, dr. mgr. *E. Chyżewski*.
 O żelazie Armco, inż. *E. Łodziński*.
 O nowych sposobach izolacji przewodów podziemnych, inż. *J. Konopka*.
 Przegląd pism technicznych.
 Bibliografia.
 Listy do Redakcji.
 Nekrologia.

SOMMAIRE:

- Avant — propos.
 Sur la vitesse de la dissolution des métaux, par M. le prof. *E. Bekier*.
 L'observation sur l'oxydation des métaux liquides dans les hautes températures, par M. le prof. *A. Krupkowski* et *M. S. Balicki*.
 L'action du paroi chaude comme la cause de la corrosion, par M. le prof. *C. Benedicks*.
 Corrosion des aciers cuivreux, par *M. K. Daeves*.
 Les aciers spéciaux et les alliages résistants contre les acides, leurs choix et les moyens de leurs conservation, par *M. A. Aścik*.
 Les films protectrices par la voie chimique ou galvanique comme les couches protectrices sur les métaux, par *M. E. Jurkowski*.
 Les méthodes de la détermination des pertes des métaux dans les recherches sur la corrosion du fer, par *M. E. Chyżewski*.
 Le fer Armco, par *M. E. Łodziński*.
 Les méthodes récentes d'isolation des conduits souterrain, par *M. J. Konopka*.
 Revue documentaire.
 Lettres reçues par la Redaction.
 Bibliographie.
 Nécrologie.