

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i J. CZOCHRAŁSKI

Efekty cieplne występujące w procesie samoulepszenia się stopów aluminowych

Sur les effets thermiques qui apparaissent pendant le phénomène de vieillissement des alliages d'aluminium

T R E Ś Ć: 1) Przedstawiono dotychczasowy stan wiadomości o efektach cieplnych, towarzyszących zjawisku rekrytalizacji metali oraz samoulepszenia się stopów aluminowych. 2) W pierwszym stadium prac, zamierzonych na szerszą skalę, wykonano próbę pomiaru ciepła wydzielanego przez duralumin po jego zahartowaniu. Zastosowano do tego celu mikrokalorymetr Świętosławskiego. 3) Stwierdzono, że tą drogą można zbadać energetyczny przebieg zjawiska samoulepszenia się stopów aluminowych w temperaturze pokojowej. 4) Badana próbka duraluminu wydzieliła począwszy od 22,5. do 260. godziny po zahartowaniu 0,4712 cal/g. W miarę upływu czasu od chwili zahartowania efekty cieplne malały, spadając po kilkunastu dniach do zera.

I. Wstęp

Oddawna spodziewano się¹⁾, że pewne przemiany wewnętrzne, zachodzące przy zjawisku rekrytalizacji, jak również przy t. zw. „efekcie Wilma“, związane są z przejawami cieplnymi. W wyższych temperaturach przejawy cieplne, związane z „efektem Wilma“, zostały kilkakrotnie zauważone^{2) 3) 4) 5) 6) 7)}. Nale-

żało więc przypuszczać, że zapomocą udoskonalonego przyrządu dadzą się one stwierdzić również i w temperaturze pokojowej.

W wyniku niejednokrotnej wymiany zdań między autorami niniejszej pracy powzięty został zamiar przeprowadzenia odnośnych doświadczeń przy zastosowaniu udoskonalonych przyrządów pomiarowych konstrukcji W. Świętosławskiego. Prace te postanowiono wykonać już przed kilku laty, ale dopiero po przeniesieniu Zakładu Metalurgji i Metaloznawstwa do nowego gmachu można było przygotować właściwy materiał wyjściowy. Prace badawcze wykonali pp.: Z. Bukowski, pracownik Działu Metalurgicznego Chemicznego Instytutu Badawczego, oraz H. Całus i M. Rosiński, asystenci Zakładu Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Narazie przeprowadzono pomiary efektów cieplnych, towarzyszących procesowi samoulepszenia się duraluminu. Doświadczenia wykazały, że tą drogą można zbadać energetyczny przebieg zjawiska w temperaturze pokojowej.

A. Dotychczasowe badania efektów cieplnych procesów rekrytalizacji.*)

W roku 1916 J. Czochrałski⁸⁾ podał pierwsze teoretyczne rozważania, dotyczące procesu

¹⁾ J. Czochrałski, Z. Metallographie, 8, 1 (1916).

²⁾ D. Hanson a. M. Gayler, J. Inst. Met., 27, 267 (1922).

³⁾ M. Gayler, J. Inst. Met., 28, 213 (1922).

⁴⁾ T. Tanabe, J. Inst. Met., 32, 415 (1924).

⁵⁾ O. Bauer u. W. Heidenhain, Z. Metallkunde, 16, 221 (1924).

⁶⁾ W. Fraenkel u. W. Goetz, Z. Metallkunde, 17, 12 (1925).

⁷⁾ W. Fraenkel, Metallwirtschaft, 12, 583 (1933).

*) Zestawienie wykonał Z. Bukowski.

⁸⁾ J. Czochrałski, l. c.

rekrytalizacji metali. W rozważaniach tych, opartych na zasadach mechaniki molekularnej, poruszone zostało zagadnienie przemian energetycznych, zachodzących w metalu w czasie jego odkształcania i następującej potem rekrytalizacji. Zasadniczym punktem wyjścia rozważań był fakt, że deformacja pociąga za sobą zakłócenie równowagi sił wewnętrznych w metalu nieodkształconym. Wskutek tego powstają w metalu pewne naprężenia i w ten sposób część energii, doprowadzonej w czasie odkształcania metalu, zostaje w nim niejako zamagazynowana. Według Czochońskiego rekrytalizacja zaczyna się od ośrodków o największych naprężeniach i posuwa się w kierunku naprężeń mniejszych. W czasie rekrytalizacji metal wraca do stanu równowagi trwałej, przy czym proces odbywa się kosztem energii (E_v), która warunkuje istnienie naprężeń w metalu odkształconym. Jeśli przez E_e oznaczyć całkowitą ilość energii, doprowadzonej z zewnątrz w czasie odkształcania metalu, przez E_t — część energii mechanicznej, która została zamieniona na ciepło, przez E_g — część energii, zużytej na zmianę położenia cząsteczek w czasie odkształcania metalu, wówczas będzie:

$$E_v = E_e - (E_t + E_g + \dots).$$

W roku 1922 H. Alterthum⁹⁾ rozwinął dalsze rozważania teoretyczne stwierdzając, że przy plastycznej obróbce metalu na zimno część włożonej pracy zostaje zużyta w sposób nieodwracalny, część zaś w odwracalny. Pierwsza część energii zużywa się na nieodwracalną przemianę pokonania zewnętrznego tarcia między kryształami, na zmianę ich postaci, oraz na pokonanie tarcia wewnętrznego w kryształach, druga zaś na przemianę odwracalną, mianowicie na pracę zewnętrzną w postaci zmiany objętości, oraz na ciepło utajone. To ciepło utajone pochodzi z nadwyżki ciepła, powstającego w czasie tarcia, względnie w czasie wytwarzania płaszczyzn poślizgu. W związku z temi procesami energetycznymi zachodzą zmiany własności fizycznych, a więc gęstości, ciepła właściwego, wytrzymałości mechanicznej, zdolności rekrytalizacyjnej i t. d. Zdolność do rekrytalizacji według Czochońskiego zależy od stopnia przemieszczeń, a więc od ilości włożonej energii w czasie odkształcania metalu.

⁹⁾ H. Alterthum, Z. Metallkunde, 14, 417 (1922).

Alterthum oznacza przez W_D ilość ciepła, potrzebną do powrotu odkształconego metalu do stanu równowagi (nazywając ją ciepłem rekrytalizacji), zaś przez s oznacza stopień zgniotu i przyjmuje, że W_D jest proporcjonalnie do s , czyli:

$$W_D = a \cdot s,$$

gdzie a jest współczynnikiem proporcjonalności. W_D (ciepło rekrytalizacji) można obliczyć, znając współczynnik a i stopień zgniotu s .

Autor nadmienia, że starano się oznaczyć ciepło rekrytalizacji kalorymetrycznie, jako różnicę ciepła rozpuszczalności dwóch drutów wolframowych (z których jeden poddany był zgniotowi) w alkalicznym roztworze żelazicianku potasu, nie otrzymano jednak pozytywnych wyników.

Na podstawie pewnych rozważań termodynamicznych, autor wyprowadza wzór na ilość ziaren Z , powstających po zgniocie w czasie rekrytalizacji:

$$Z = e^{\left(\frac{W_D}{RT} + b\right)}$$

gdzie e jest zasadą logarytmów naturalnych, R — stałą gazową, T — temperaturą w skali bezwzględnej i b — pewną stałą.

Ponieważ średnica ziarna:

$$d = 10 \sqrt[3]{\frac{V}{Z}},$$

gdzie V jest objętością molową metalu rekrytalizowanego, autor drogą podstawień dochodzi ostatecznie do zależności:

$$d = \sqrt[3]{\frac{V}{e^{\frac{as}{RT} + b}}},$$

otrzymując wielkość ziarna jako funkcję zgniotu i temperatury:

$$d = f(s, t).$$

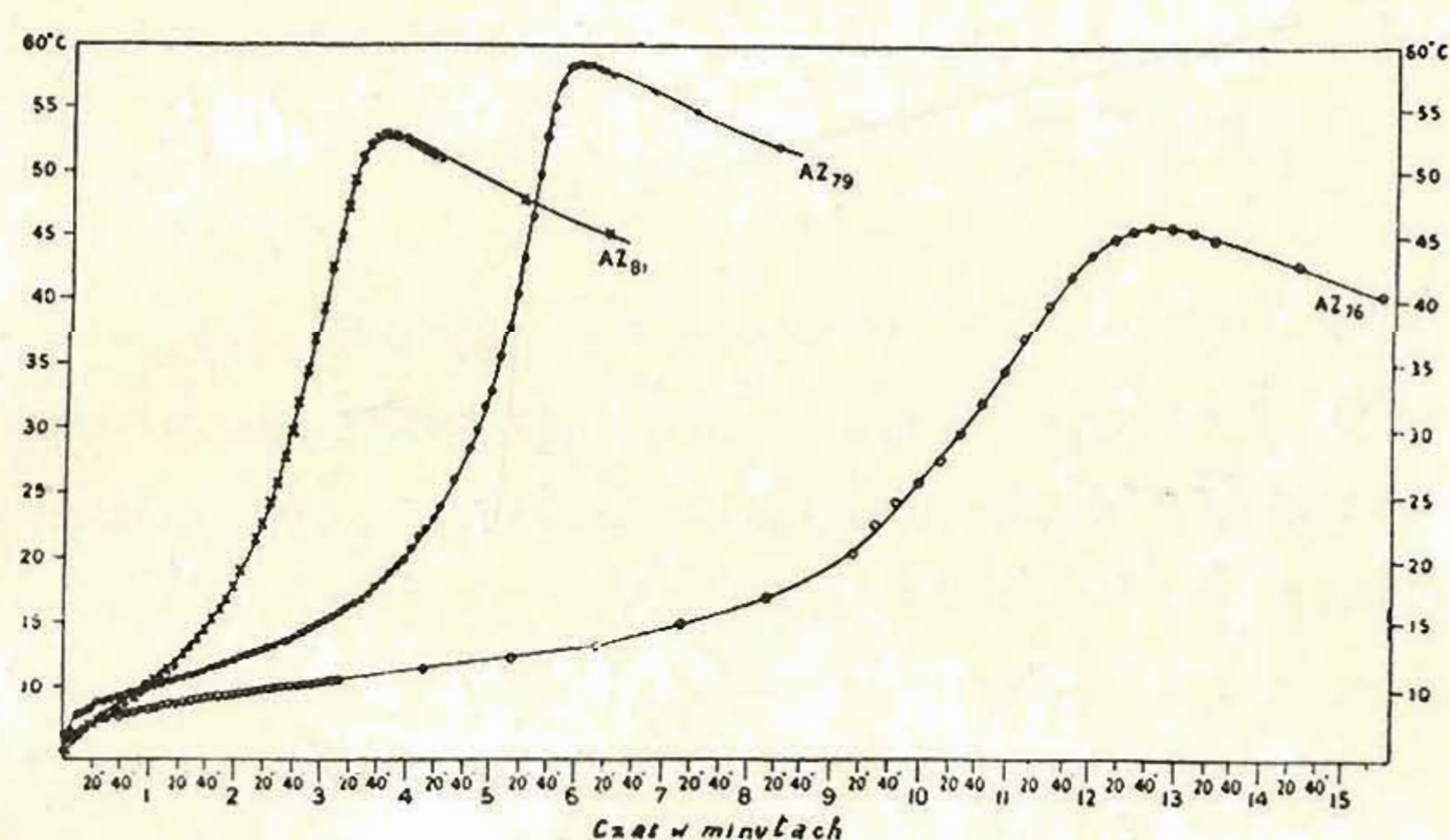
Można zatem, przynajmniej z pewnym przybliżeniem, otrzymać na drodze rachunkowej dane, umożliwiające wykreślenie diagramu rekrytalizacji, co też autor czyni w swej pracy, porównyując teoretyczny wykres rekrytalizacji cyny z wykresem doświadczalnym, który

został podany w r. 1916 przez *J. Czochralskiego*¹⁰⁾.

B. Efekty cieplne w procesach samoulepszenia się stopów Al.

W roku 1922 przeprowadzono¹¹⁾ badania nad stopami Al-Zn i wykonano szereg pomiarów samorzutnego rozgrzewania się tych stopów bezpośrednio po ich zahartowaniu. Al i Zn tworzą związek Al_2Zn_3 , trwały powyżej 256° . Poniżej tej temperatury związek ulega szybko rozkładowi, wydzielając dużą ilość ciepła. Jeśli zatem stop Al-Zn ogrzać powyżej 256° i zahartować go w zimnej wodzie, wówczas zaraz po zahartowaniu stop zaczyna się samorzutnie ogrzewać, tak, że po kilku minutach następuje wzrost jego temperatury o kilkadziesiąt stopni.

Na rys. 1 podano przebieg procesu samorzutnego ogrzewania się stopów Al-Zn,

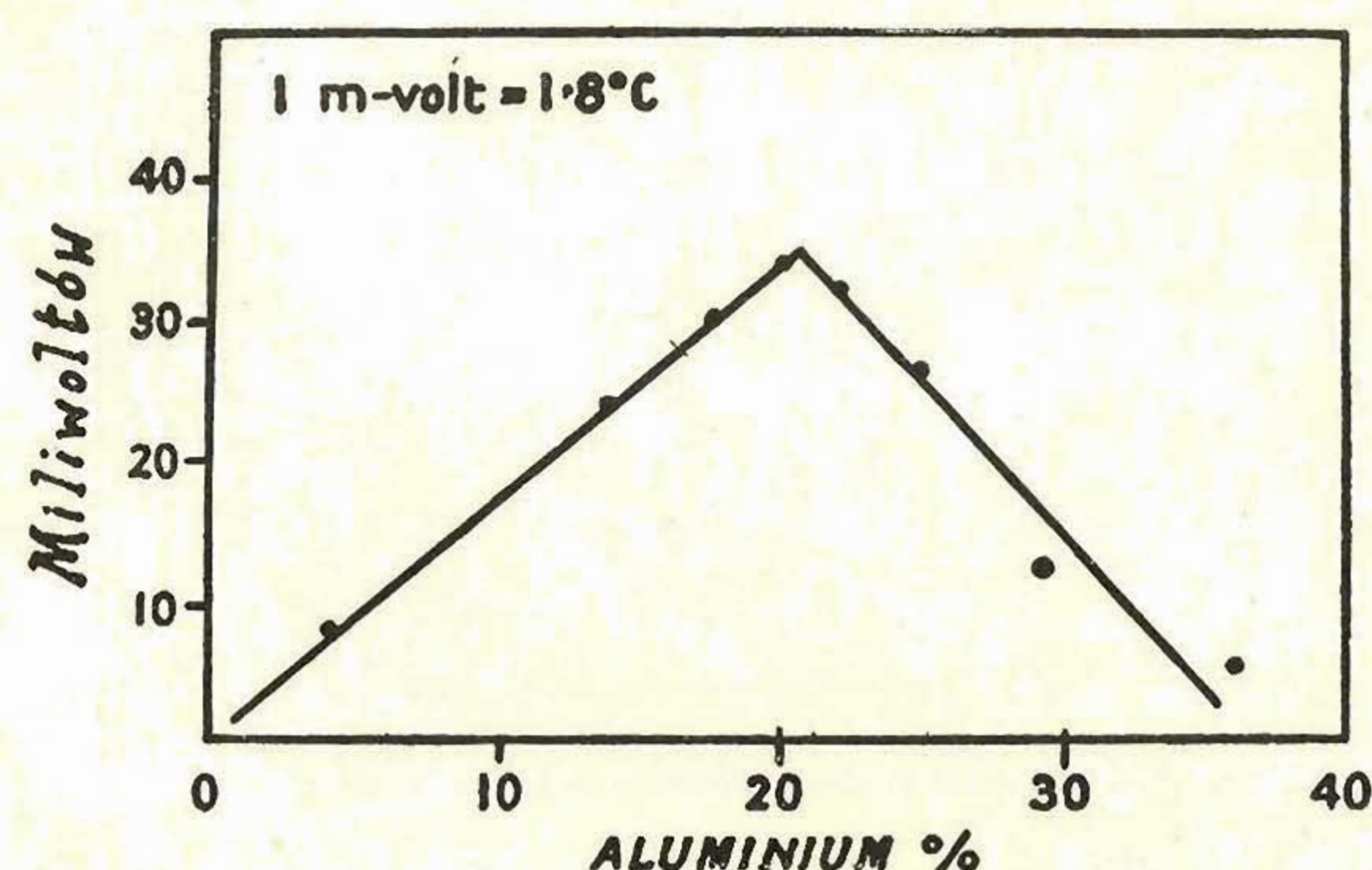


Rys. 1. Przebieg samorzutnego ogrzewania się stopów Al-Zn (*Hansen i Gayler*), AZ_{81} , stop o zawartości 81,5% Zn i 18,5% Al; AZ_{79} , stop o zawartości 80,1% Zn i 19,9% Al; AZ_{76} , stop o zawartości 77,0% Zn i 23,0% Al.

Próbka o składzie 80,1% Zn i 19,9% Al rozgrzewa się najwięcej (do temp. ok. 58°). Jest to zrozumiałe, jeśli zważyć, że ze wszystkich trzech badanych próbek stop AZ_{79} ma skład najbardziej zbliżony do składu Al_2Zn_3 .

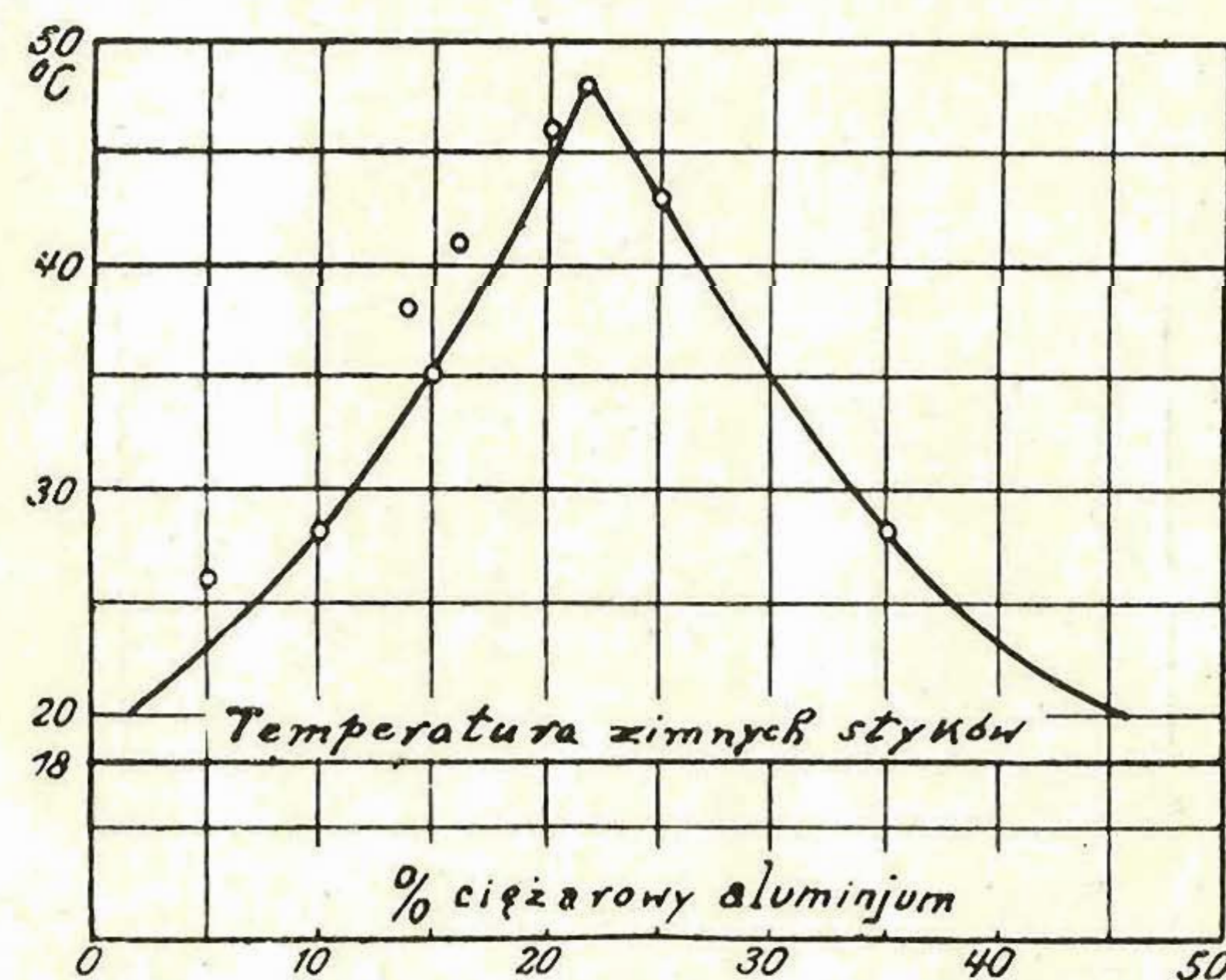
W roku 1924^{11a)} podobne wykresy otrzymano dla stopów o zawartości Al: 13,9; 20,0; 24,7; 29,7%. Spośród tych stopów najbardziej ogrzewał się stop o zawartości 20% Al. Przeprowadzono szereg pomiarów dla stopów o różnych składach, poczem sporządzono wykres, na którym podano zależność maksymalnej temperatury, do jakiej ogrzewa się stop po zahartowaniu, od zawartości Al w stopie (rys. 2). Tem-

peraturę mierzono przy pomocy termopary; na wykresie podano temperaturę, wyrażoną w miliwoltach, zaznaczając, że $1 \text{ mV} = 1,8^\circ$.



Rys. 2. Zależność temperatury, do jakiej ogrzewa się stop Zn z Al po zahartowaniu, od zawartości Al (*Tanabe*).

W roku 1924 podano¹²⁾ podobny wykres dla stopów Al-Zn, potwierdzający wyniki, otrzymane przez *Tanabe'a* (rys. 3), przyczem, jak to



Rys. 3. Zależność temperatury, do jakiej ogrzewa się stop Zn z Al po zahartowaniu, od zawartości Al (*Bauer i Heidenhain*).

wskazują wykresy (rys. 2, 3), otrzymane krzywe są symetryczne względem prostej, poprowadzonej przez maksimum równoległe do osi temperatur. Można stąd wyciągnąć wniosek, że ilość ciepła, wydzielanego samorzutnie przez stop po jego zahartowaniu, zależna jest od procentowej zawartości związku Al_2Zn_3 w stopie.

W roku 1925 inni autorzy¹³⁾ wykonali kalorymetryczne pomiary ciepła, wydzielanego w czasie rozkładu związku Al_2Zn_3 . Pomiary swoje przeprowadzili oni zapomocą kalorymetru, przedstawionego schematycznie na rys. 4. Jako

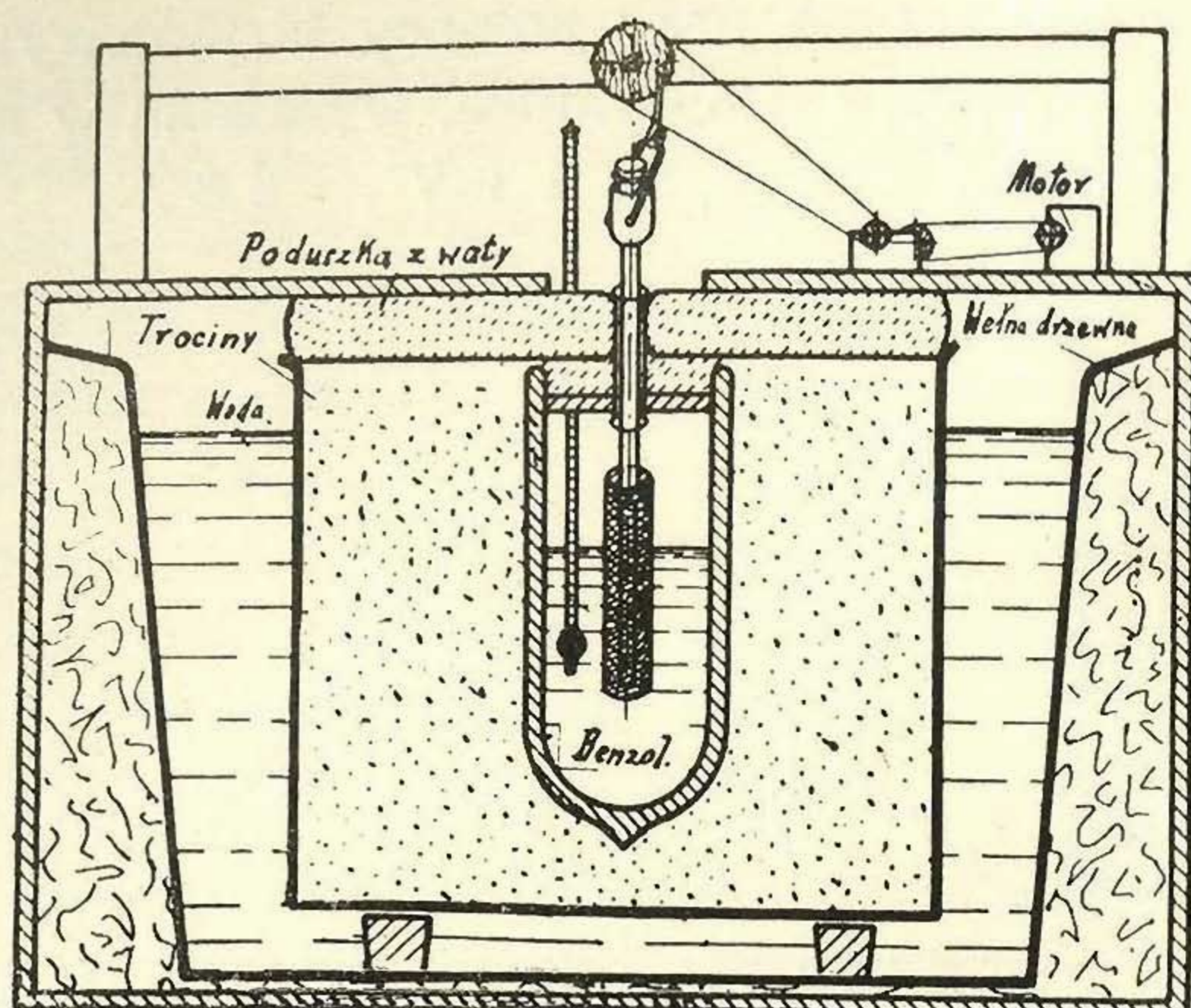
¹⁰⁾ *J. Czochralski, l. c.*

¹¹⁾ *D. Hanson i M. Gayler, l. c.*

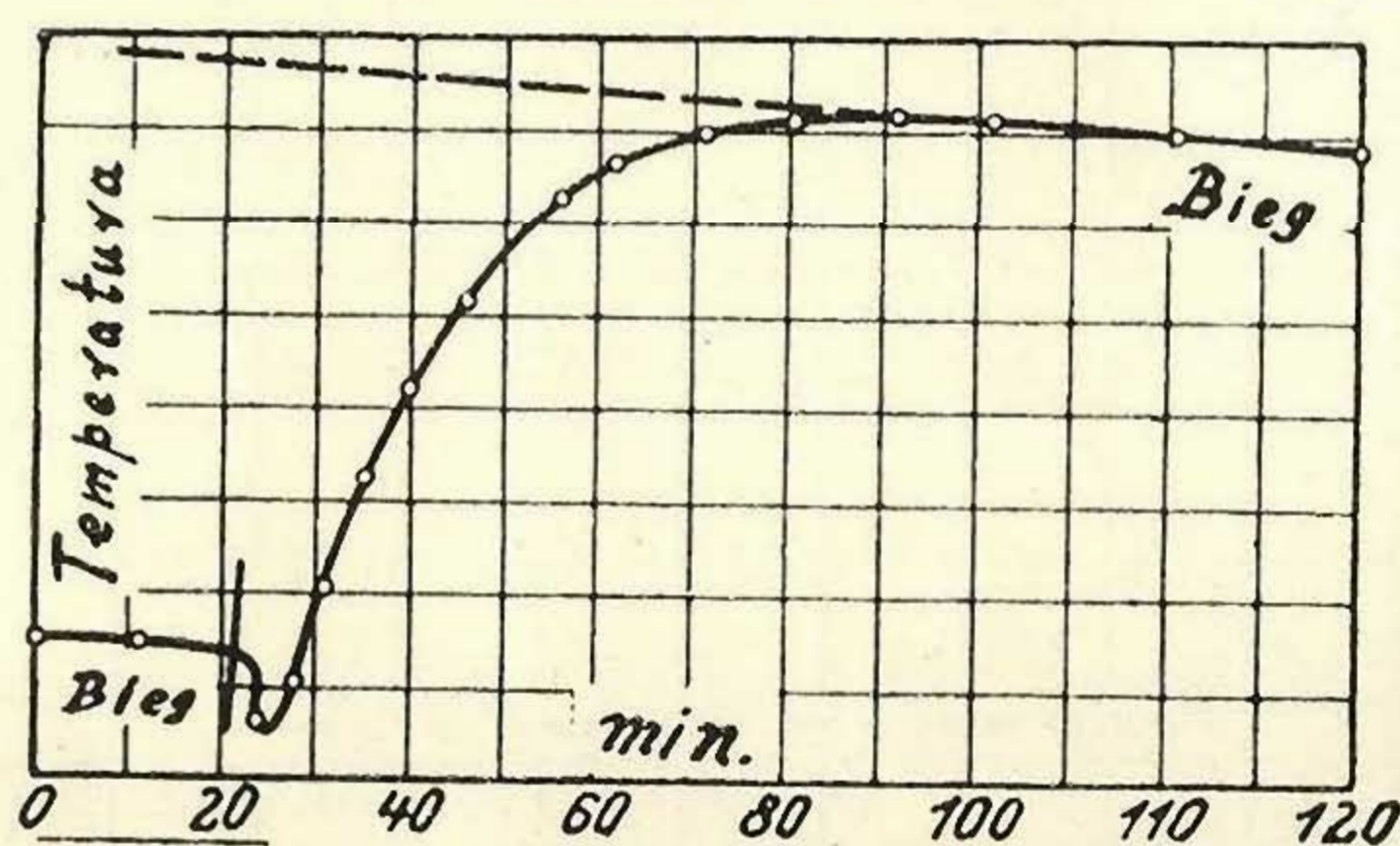
^{11a)} *T. Tanabe, l. c.*

¹²⁾ *O. Bauer i W. Heidenhain, l. c.*

¹³⁾ *W. Fraenkel i W. Goetz, l. c.*

Rys. 4. Schemat kalorymetru *Fraenkel'a* i *Goez'a*.

cieczy kalorymetrycznej użyto benzenu. Badany stop umieszczony był w siatce drucianej, zanurzonej w cieczy i przymocowanej do pręta, poruszającego się w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni cieczy w naczyniu kalorymetrycznym. Przebieg temperatury przedstawiony jest na rys. 5.

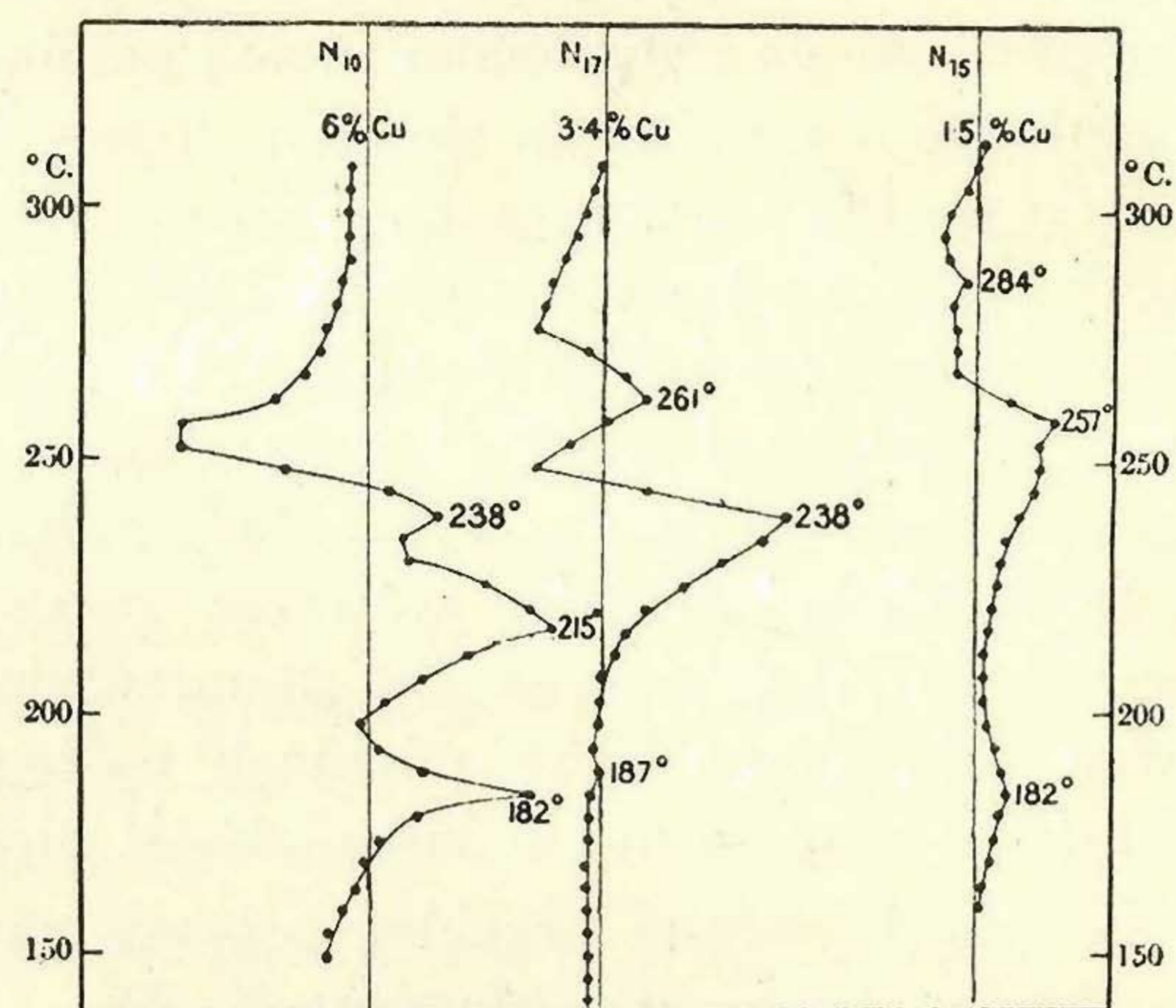
Rys. 5. Przebieg temperatury cieczy kalorymetrycznej w czasie rozkładu związku Al_2Zn_3 (*Fraenkel* i *Goez*).

Autorzy stwierdzili w ten sposób, że proces rozkładu Al_2Zn_3 odpowiada z kinetycznego punktu widzenia reakcji jednocząsteczkowej. Krzywe ilości ciepła, wydzielanego w zależności od czasu trwania procesu, odpowiadają równaniu różniczkowemu pierwszego stopnia:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

W roku 1922¹⁴⁾ zostały wykonane badania nad przemianami cieplnymi w świeżo zahartowanym duraluminie. Otrzymano krzywe ogrzewania (rys. 6) dla trzech stopów o różnej zawartości Cu , zahartowanych od 500° . Na krzywych tych istnieją trzy punkty krytyczne, z których dwa górne obniżają się w miarę wzra-

stania zawartości Cu w stopie. Krzywe otrzymano metodą, zbliżoną do zastosowanej później przez *Fraenkel'a*¹⁵⁾ w badaniach nad procesami cieplnymi, zachodzącymi w zdolnych do ulepszenia się stopach aluminowych, zawierających miedź, magnez i mangan.

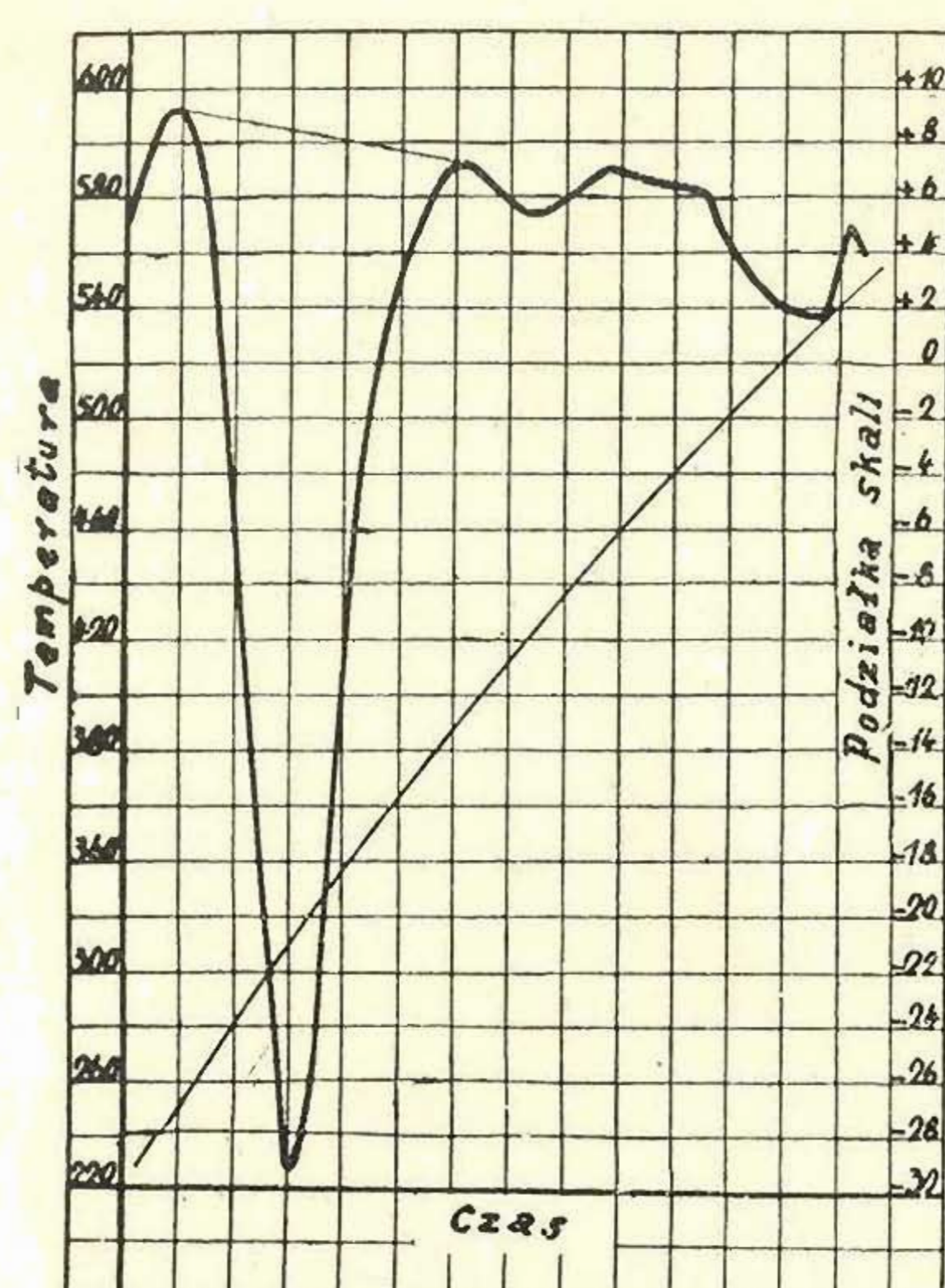
Rys. 6. Krzywe ogrzewania stopów Al z Cu , zahartowanych od temperatury 500° (*Gayler*).

Fraenkel przeprowadzał swoje badania w sposób następujący: dwie próbki w kształcie prostopadłościennych bloczków o jednakowych wymiarach umieszczane były w tyglu żelaznym w piecu, w równym oddaleniu od jego ścian. Próbka z badanego stopu aluminowego, zahartowanego od 500° , połączona była drutem z porównawczą próbką aluminową. W próbce aluminowej wiercono dwa otwory: w jednym z nich umieszczano termoparę $Pt/Pt-Rh$, w drugim jeden ze styków termopary różnicowej żelazo konstantan/żelazo, której drugi styk umieszczony był w takimże otworze, wywierconym w próbce badanej.

Po zmontowaniu całej aparatury piec ogrzewano równomiernie, mierząc jego temperaturę przy pomocy termopary $Pt/Pt-Rh$, umieszczonej w bloczku aluminowym. Termopara różnicowa wykazywała różnice temperatur między próbką badaną a wzorcową (rys. 7). Różnice te powstawały wskutek reakcji, przebiegających wewnątrz zahartowanego stopu w czasie jego ogrzewania.

Otrzymane efekty cieplne były dość znaczne. Jeden z wykresów, otrzymanych przez *Fraenkel'a*, przedstawia rys. 7. Na wykresie

¹⁴⁾ *M. Gayler*, l. c.¹⁵⁾ *W. Fraenkel*, l. c.



Rys. 7. Przebieg ogrzewania stopu 95,5% Al, 4% Cu i 0,5% Mg, zahartowanego od temperatury 500° i zestarzonego w ciągu 4 tygodni w temperaturze pokojowej (Fraenkel).

tym krzywa, oznaczona cienką linią, podaje zmiany temperatury pieca w czasie. Druga krzywa przedstawia różnicę temperatur między próbkami (skala po prawej stronie wykresu). Fraenkel przeprowadził szereg takich pomiarów dla stopów świeżo zahartowanych oraz zestarzonych w temperaturach pokojowych, podczas gdy Gayler otrzymywała efekty cieplne tylko w stopach świeżo zahartowanych. Urządzenie, używane przez Fraenkel'a, mogło być stosowane jedynie do pomiarów w temperaturach wyższych od 200°, przyczem wyregulowanie odległości próbek oraz izolacji przy każdym pomiarze wymagało wielu prób, gdyż mała niedokładność wprowadzała błąd większy od otrzymywanych efektów. Dlatego autor spośród wielu pomiarów mógł tylko małą ich liczbę uważać jako zasługującą na wiarę.

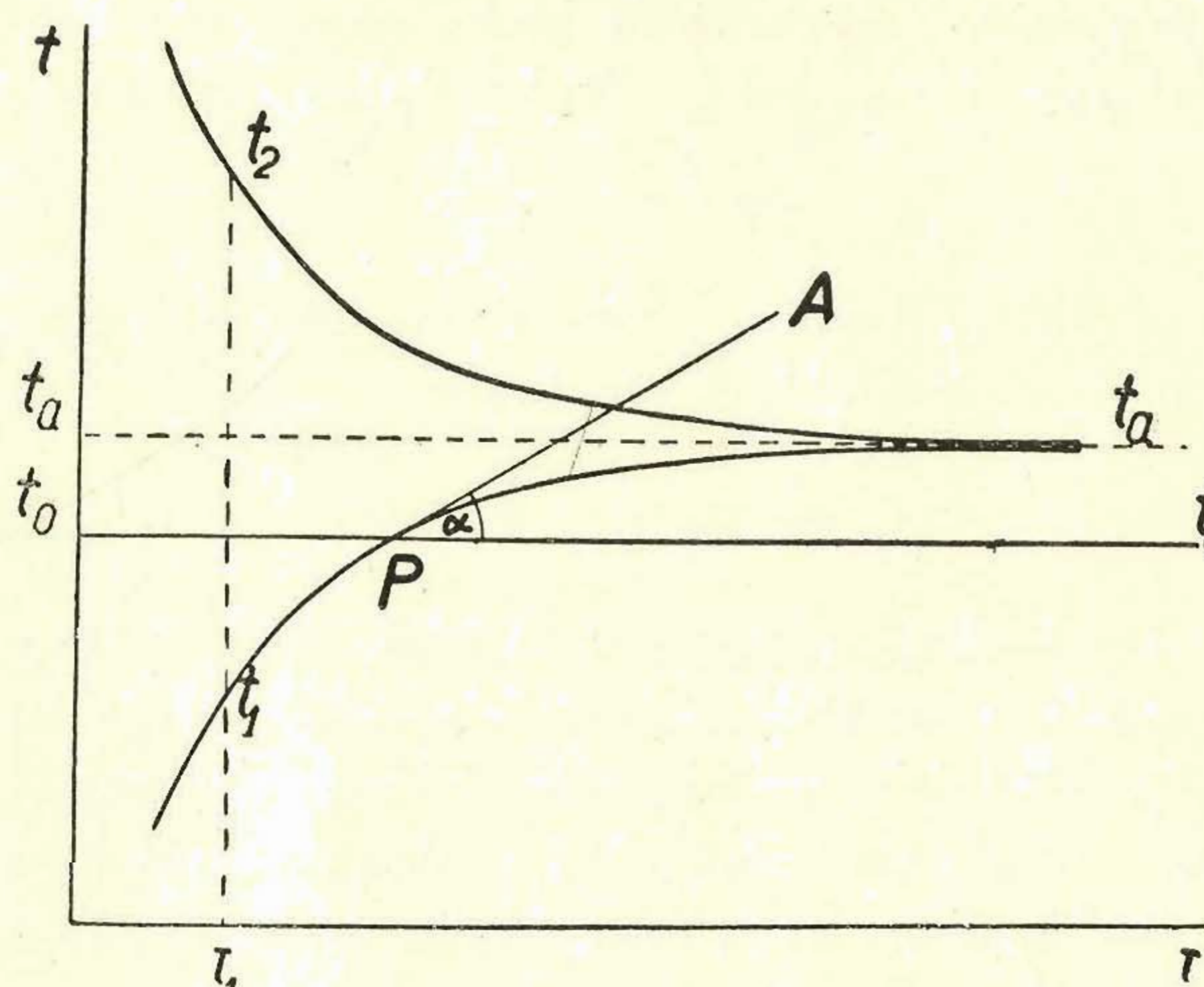
II. Część doświadczalna

A. Podstawy teoretyczne.

Dotychczasowe metody, stosowane do mierzenia efektów cieplnych, wydzielanych przez stopy podczas procesu samoulepszenia, okazały się niedość dokładne. Wobec tego użyto w niniejszych badaniach mikrokalorymetru W. Świętosławskiego¹⁶⁾, umożliwiającego badanie przebiegu tych zjawisk w temperaturze pokojowej.

¹⁶⁾ W. Świętosławski i A. Dorabalska, Rocz. Chem., 7, 559 (1927); W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna, Rocz. Chem., 11, 78 (1931); W. Świętosławski, Rocz. Chem., 14, 185 (1934).

Metoda, którą zastosowano w naszej pracy, została opracowana w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej przez W. Świętosławskiego i J. Salcewicza¹⁷⁾. Polega ona na badaniu przebiegu krzywej ogrzewania lub oziębiania się bloku (rys. 8), będącego źródłem pewnego efektu cieplnego i znajdującego się w zbiorniku o stałej temperaturze t_0 . Oczywiście po pewnym czasie nastąpić powinien stan równowagi cieplnej trwałej, przy którym blok zachowa pewną stałą nadwyżkę temperatury $t = t_a - t_0$. Wówczas będziemy mieli równanie:



Rys. 8. Krzywa ogrzewania (t_1 , t_a) i krzywa ostygnięcia (t_2 , t_a) bloku, wydzielającego ciepło.

$$\frac{dt}{d\tau} = K(t_a - t_0).$$

Gdzie:

K — stała oziębiania bloku,

t_a — temperatura bloku.

$\frac{dt}{d\tau}$ — prędkość z jakąby się ogrzewał samoczynnie blok, gdyby przebieg przemiany był adiabatyczny. Oznaczając:

$$\frac{dt}{d\tau} = a,$$

mamy:

$$a = K \cdot \Delta t.$$

Ilość wytwarzanego ciepła na godzinę przez masę 1 g bloku wyrazi się wzorem:

$$Q_h = c_v \cdot K \cdot \Delta t, \quad \text{gdzie } c_v = \text{ciepło właściwe [bloku].}$$

$$Q_h = c_v \cdot a.$$

¹⁷⁾ W. Świętosławski i J. Salcewicz, Rocz. Chem., 14, 621 (1934).

Badając odcinek krzywej ogrzewania się bloku $t_1 A$, łatwo spostrzec, że:

ponieważ $\alpha = \operatorname{tg} \alpha$,

$$Q_h = c_v \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

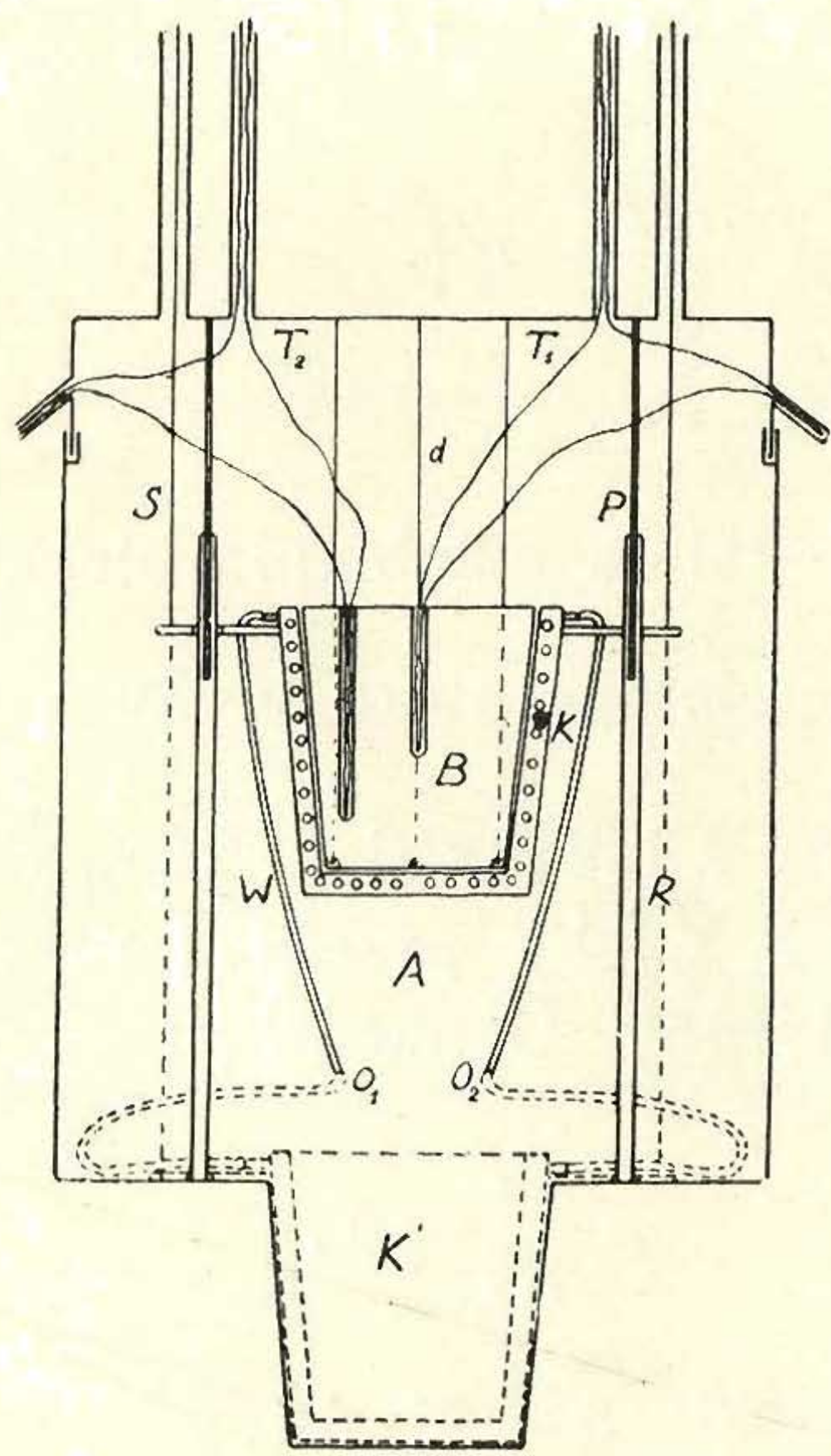
Doświadczalne oznaczanie $\operatorname{tg} \alpha$ jest szczególnie ważne w przypadku, kiedy efekty cieplne są zmienne (np. zanikające). Wówczas, prowadząc kilka pomiarów kolejno w czasie, otrzymujemy szereg krzywych o coraz to innym (mniejszym) kącie nachylenia stycznych w punkcie P , w którym to temperatura bloku równa się temperaturze termostatu. Wykreślając zależność

$$\operatorname{tg} \alpha = f(\tau),$$

otrzymujemy graficzny obraz zmienności w czasie badanych efektów cieplnych.

B. Wykonanie pomiarów.

Do badań przygotowano blok duraluminowy o ciężarze 580 g, kształcie ściętego stożka i odpowiednich wymiarach. Skład chemiczny bloku (według analizy) był następujący: 4,20% Cu ; 0,66% Fe ; 0,33% Mn ; 0,54% Si ; 0,63% Mg ; reszta Al .



Rys. 9. Schemat mikrokalorymetru W. Świętosławskiego.

Blok zahartowano od temperatury 510° w zimnej wodzie. Natychmiast po zahartowaniu przystąpiono do zmontowania aparatury. Badany blok (rys. 9, B) został zawieszony na trzech drutach wewnątrz naczyń A, które po dokładnym uszczelnieniu wstawiono do termostatu o

pojemności ok. 300 litrów wody. Temperaturę w termostacie utrzymywano z dokładnością $\pm 0,001^\circ$ przy pomocy termoregulatora elektrycznego. Specjalny przekaźnik, t. zw. katodowy, zaprojektowany przez E. Jurkowskiego, pozwolił wydatnie zmniejszyć natężenie prądu, płynącego przez kontakt termoregulatora. Wskutek tego udało się uniknąć iskrzenia między meniskiem rtęciowym a igłą platynową, co pozwoliło usunąć niebezpieczeństwo utleniania i rozpylania się rtęci.

Aby móc wyrównać temperaturę bloku z temperaturą otoczenia używa się naczyń K' (rys. 9), które należy w tym celu podnieść ku górze tak, aby objęło dokładnie cały blok B. Dokoła naczyń K' nawinięta jest bifilarnie węzownica z rurki mosiężnej, przez którą przepływa woda z termostatu. Różnicę temperatur między blokiem a termostatem mierzono przy pomocy termopar różnicowych miedź/konstanta/miedź, wycechowanych w ten sposób, że wychylenie 1 mm na skali galwanometru, odległej od lusterka o ok. 1 m, dla pojedynczej termopary powodowane było różnicą temperatury 0,005°. Natomiast dla trzech termopar, złączonych szeregowo, 1 mm skali odpowiadał 0,0025°.

Zastosowanie naczyń ruchomego K' do wyrównywania temperatur bloku B i otoczenia ma doniosłe znaczenie, gdyż tą drogą wytwarzają się warunki, w których przez cały czas doświadczenia, a także wstępnych czynności, termopary pozostają nieruchome. Doświadczenia wykazały, że jest to warunek konieczny, jeżeli chodzi o precyzyjne badania dokonywane przy pomocy termopar.

Przebieg właściwego pomiaru jest następujący: po wyrównaniu temperatury bloku z temperaturą otoczenia (galwanometr przyjmuje położenie zerowe), opuszcza się kubek K do gniazda K_1 i natychmiast podwyższa względnie obniża temperaturę termostatu do temperatury przyjętej za poziom zerowy t_0 (np. o $-0,100^\circ$ lub o $+0,100^\circ$). Po uszczelnieniu otworów, odprowadzających sznury, służące do podnoszenia lub opuszczania kubka, wytwarza się niewielkie nadciśnienie (ok. 20 mm Hg) w płaszczu kalorymetrycznym, celem ostatecznego stwierdzenia, że aparatura jest szczelna.

Po tych czynnościach można rozpocząć regularne odczytywanie na galwanometrze stopniowego wzrostu (względnie spadku) temperatury bloku w czasie.

Gdyby blok był termicznie biernym, to znaczy nie zachodziłyby w nim przemiany cieplne, krzywa ogrzewana (rys. 8, krzywa dolna) powinna dążyć asymptotycznie do prostej $t_0 t_0$. To samo dotyczy krzywej oziębiania $t_2 t_a$, poza-tem obie krzywe byłyby symetryczne względem osi $t_0 t_0$. Jeśli natomiast blok jest źródłem efektów cieplnych, wówczas krzywa ogrzewania $t_1 t_a$ przetnie prostą $t_0 t_0$, dążąc asymptotycznie do prostej $t_a t_a$. W przypadku, gdy efekty cieplne zanikają z czasem, krzywe ogrzewania osiągną pewne maksimum wzrostu temperatury $t_a - t_0$, poczem stopniowo będą opadać, dążąc asymptotycznie do zlania się z $t_0 t_0$.

Powyższy sposób pozwala zatem sprawdzić, czy badany obiekt jest termicznie obojętny, czy też jest źródłem jakichkolwiek efektów cieplnych.

O ile istnieją ujemne efekty cieplne racjonalniej jest badać krzywą ochładzania (krzywa górna).

C. Wyniki pomiarów.

Ze względu na długi okres przygotowawczy właściwe pomiary rozpoczęto po 20 godzi-

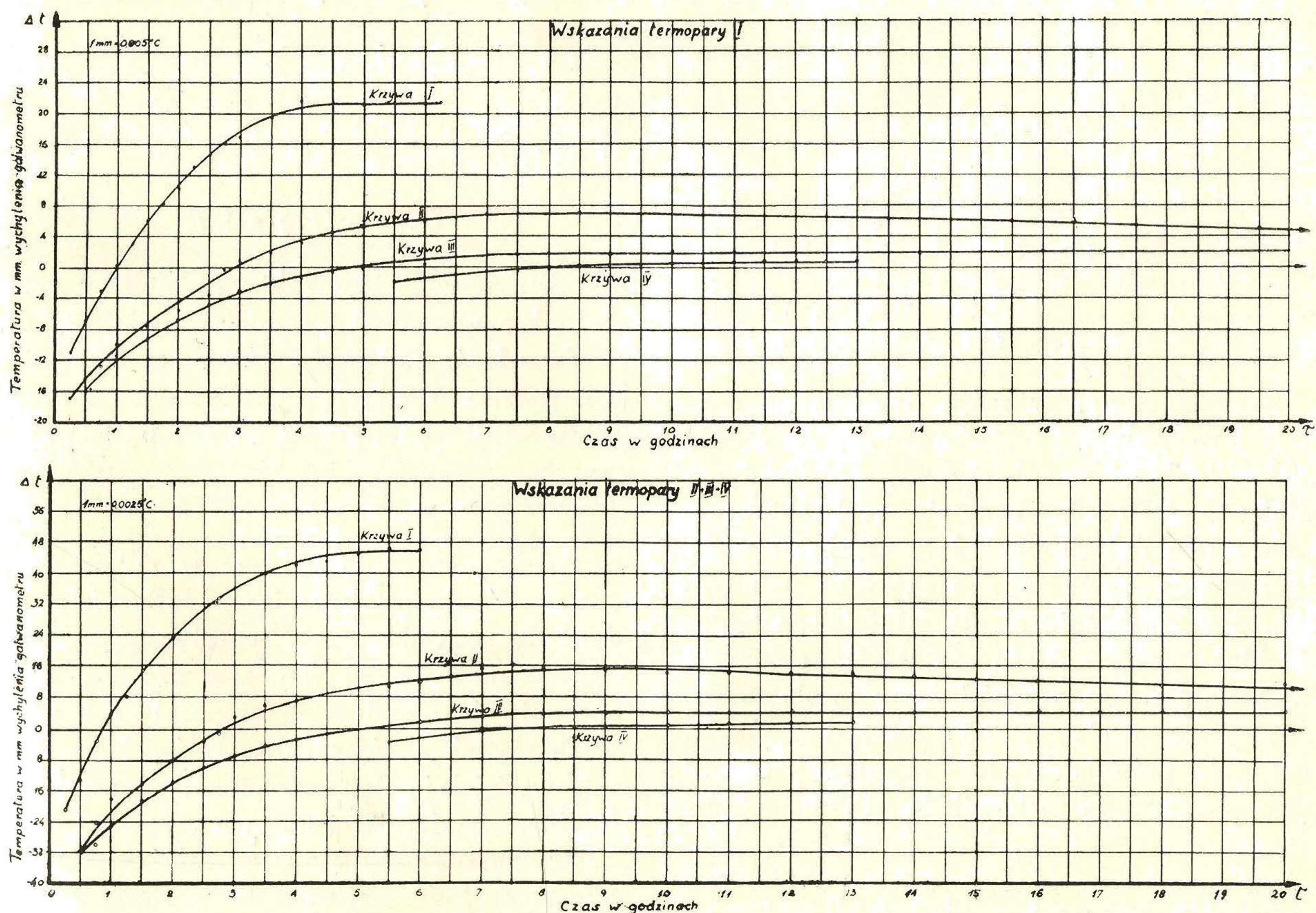
nach od chwili zahartowania bloku, wskutek czego stracono początkowe stadium zmian efektów cieplnych w bloku.

Otrzymane wyniki podane są na wykresach (rys. 10 do 12). Rys. 10 przedstawia cztery krzywe ogrzewania się bloku, badane w odstępach czasu, podanych w tablicy poniżej.

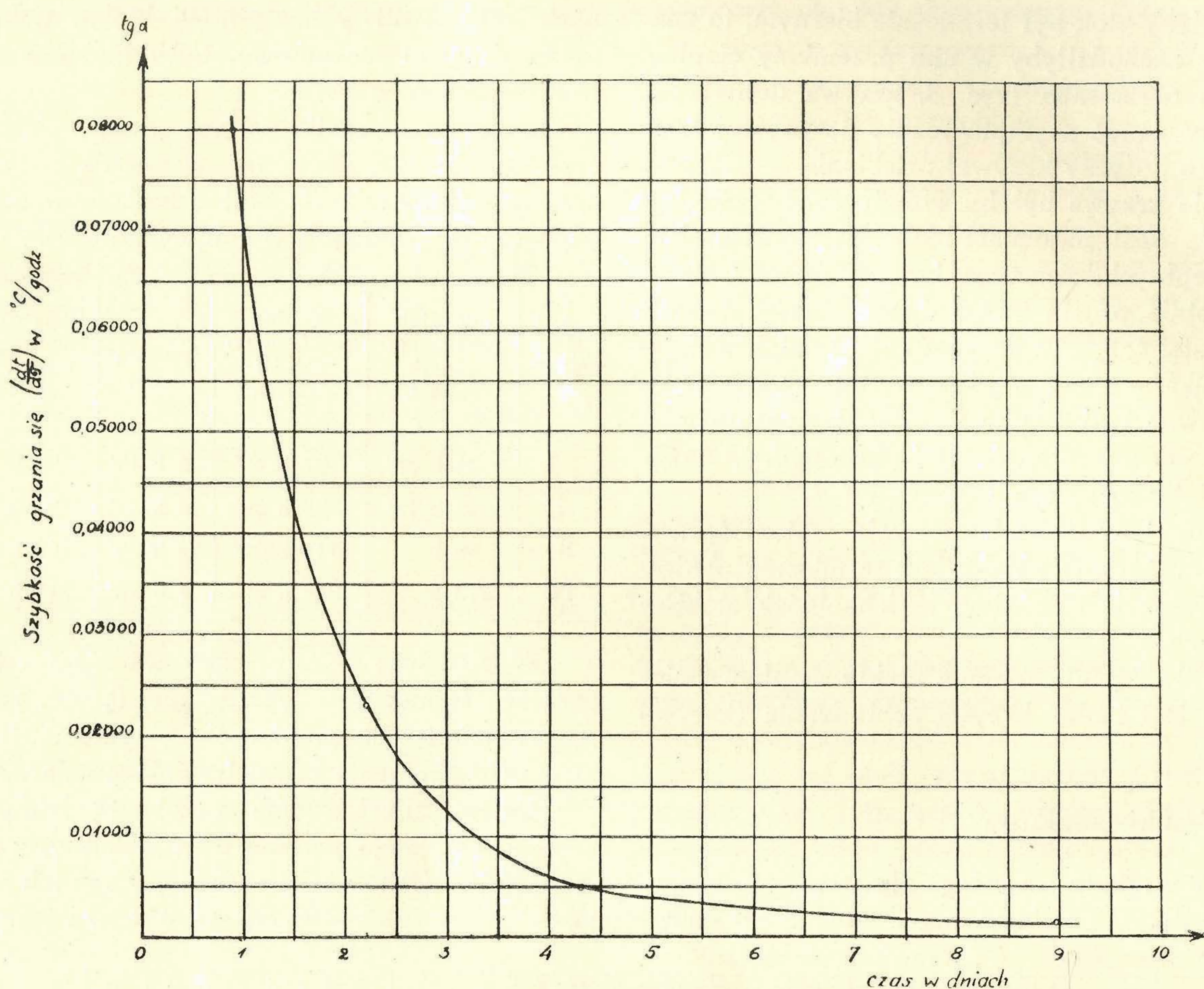
Nr. krzywej na rys. 10	Początek pomiaru od chwili zahart.	Koniec pomiaru od chwili zahart.	Czas trwania pomiaru	Czas osiągnięcia pkt. adiab. od zahart.
I	21 h 30'	27 h 45'	6 h 15'	22 h 30'
II	45 h 15'	73 h 30'	28 h 15'	52 h 30'
III	96 h	113 h 30'	19 h 30'	103 h 30'
IV	212 h	219 h 30'	7 h 30'	215 h

W pomiarze 4-ym początkowa różnica temperatur termostatu wynosi nie $0,100^\circ$, jak w pierwszych trzech pomiarach, a tylko $0,010^\circ$, a to w celu skrócenia czasu trwania pomiaru.

Celem zilustrowania przebiegu badanego procesu cieplnego podano dwa wykresy, z których jeden (rys. 11) przedstawia spadek wartości $\lg \alpha$ w zależności od czasu τ w miarę po-



Rys. 10. Przebieg ogrzewania się bloku duraluminowego (porówn. tabl. na str. 65).



Rys. 11. Szybkość ogrzewania się bloku w zależności od czasu.

$$tg\alpha = f(\tau)$$

stępowania samoulepszenia duraluminu po zahartowaniu. Natomiast rys. 12 podaje graficznie zależność

$$\Delta t = f(\tau).$$

Krzywe powyższe mają analogiczny charakter i pozwalają na stwierdzenie, że źródło efektów cieplnych w zahartowanym bloku duraluminowym stopniowo zamiera. Praktycznie po jedenastu dniach nie udało się już stwierdzić istnienia powyższych efektów w badanym bloku. Po oznaczeniu ciepła właściwego badanego bloku ($c_v = 0,218$ cal/g.)^{*}, obliczona została ilość ciepła, wydzielona w czasie całego pomiaru, t. zn. w ciągu 237,5 godz. (od 22,5 godz. o 260 godz. po zahartowaniu bloku, t. j. od początku pomiaru do całkowitego zaniku efektów

^{*}) Oznaczenie to wykonane zostało po całkowitym zaniku efektów cieplnych, t. zn. gdy blok był już termicznie obojętnym.

cieplnych). Ta ilość ciepła w odniesieniu do 1 g badanego stopu wyniosła:

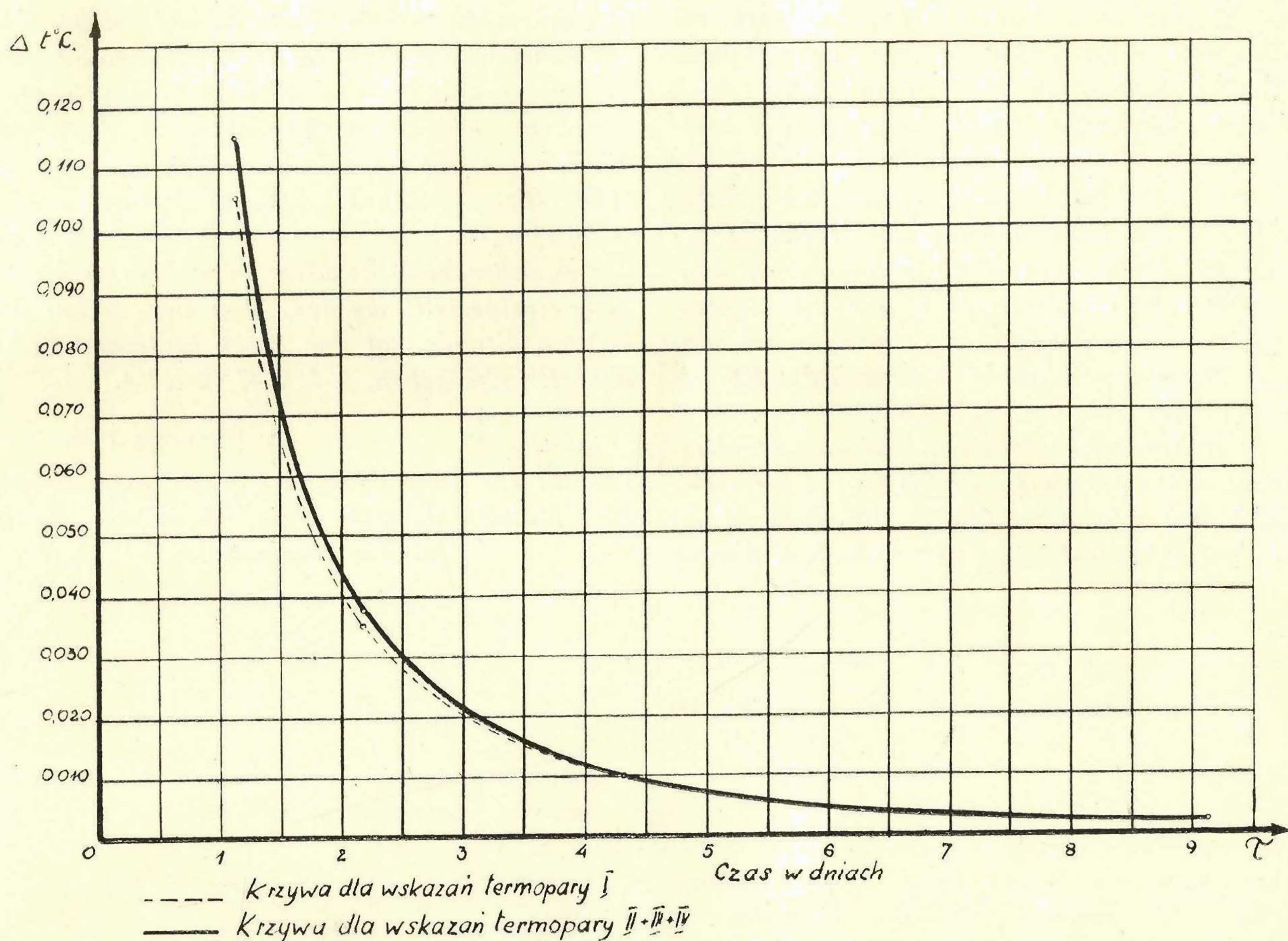
$$Q_h = 0,4712 \text{ cal/g.}$$

Całkowita więc ilość ciepła, wydzielona przez cały blok, ważący 580 g, wyniosła $Q = 273,3$ cal.

Twardość, zmierzona zaraz po zahartowaniu, wynosiła $76,3 \text{ kg/mm}^2$, natomiast po zaniku efektów cieplnych wzrosła do 107 kg/mm^2 .

D. Wnioski.

Pomiary, przeprowadzone w mikrokalorymetrze W. Świętosławskiego, całkowicie potwierdziły przewidywania teoretyczne. Okazało się mianowicie, że w czasie procesu samoulepszenia duraluminu w temperaturach pokojowych wydzielano się ciepło. Największe ilości ciepła wydzielają się zaraz po zahartowaniu duraluminu, w miarę zaś upływu czasu od chwili zahartowania efekty cieplne maleją, osiągając wreszcie po kilkunastu dniach wartości zerowe, blok staje się termicznie obojętny, proces samo-

Rys. 12. Przebieg różnicy temperatur Δt w zależności od czasu.

ulepszania się jest skończony. Można tu zatem zaobserwować wyraźną regularność przemian, odbywających się wewnątrz metalu.

Ciekawe wnioski pozwala wysnuć porównanie uzyskanych tu wyników ze zmianami własności mechanicznych i fizycznych (jak np. wytrzymałości, ciągliwości, twardości, oporności elektrycznej, objętości i t. p.), występujących w świeżo zahartowanych stopach, zdolnych do samoulepszenia się. Własności te zmieniają się początkowo gwałtownie, z biegiem zaś czasu ustalają się, dążąc asymptotycznie do pewnych określonych wartości końcowych. Przy obser-

wowanych efektach cieplnych mamy do czynienia z taką samą regularnością.

Wskazuje to, że zarówno zmiany własności mechanicznych i fizycznych, jak i wydzielanie ciepła w samoulepszącym się duraluminie, są wynikiem jednego i tego samego procesu, który odbywa się wewnątrz świeżo zahartowanego stopu.

Warszawa, 1936,

Zakład Chemii Fizycznej oraz Zakład Metalurgii i Metaloznawstwa Politechniki Warszawskiej.

Wärmeeffekte, die bei dem Vergütungs (Aushärtungs) — Prozess von Aluminiumlegierungen anftreten.

von W. ŚWIĘTOSŁAWSKI und J. CZOCHRAŁSKI

Z u s a m m e n f a s s u n g

Dass gewisse innere Umwandlungen, die bei der Rekristallisation sowie bei dem Wilmeffekt vorkommen, mit Wärmeerscheinungen verbunden

sind, wird seit langem vermutet. Bei Vergütung von Legierungen in höheren Temperaturen sind Wärmeeffekte öfters beobachtet worden. Es war

also zu erwarten, dass sich diese Effekte mit Hilfe von vervollkommneteren Einrichtungen auch bei Zimmertemperaturen feststellen lassen werden. Auf Grund dieser Annahme sind kalorimetrische Messungen der Wärmeeffekte, die bei der Vergütung vorkommen, durchgeführt worden. Die Durchführung der Versuche erfolgte mit Hilfe eines durch Świętosławski konstruierten Mikrokalorimeters, der die Bestimmung von kleinen Wärmeerscheinungen bei Zimmertemperatur ermöglicht. (Schema des Kalorimeters siehe Abb. Rys. 9, S. 64).

Ein Aluminiumblock von 580 g nachstehender Zusammensetzung: 4,20% Cu; 0,66% Fe; 0,33% Mn; 0,54% Si; 0,63% Mg; Rest Al, ist bei einer Temperatur von 510° in kaltem Wasser

abgeschreckt worden. Nach 22 Std. ist mit der kalorimetrischen Messung begonnen worden. In den ersten Stunden sind grössere Wärmemengen von dem abgeschreckten Material abgegeben worden, die mit der Zeit immer kleiner wurden (Die Wärmeeffekte des Blockes sind aus Zeichnung rys. 10, S. 65 zu ersehen). Elf Tage nach der Abschreckung konnten keine Wärmeeffekte mehr festgestellt werden. Von der 22-ten bis 260-ten Stunde hat der Block insgesamt 273,3 Kalorien abgegeben, d. h. 0,47 12 cal/g.

Warszawa, 1936,

Institut für Physikalische Chemie und Institut für Metallurgie und Metallkunde der Technischen Hochschule.