

J. CZOCHRALSKI, R. SMOLUCHOWSKI i H. CAŁUS

Zjawiska cieplne towarzyszące procesom samoulepszenia

Sur les effets thermiques associés aux phénomènes de vieillissement

T R E Ś Ć: W celu znalezienia podstawy termodynamicznego ujęcia zjawiska samoulepszenia stopów aluminiowych badano przy pomocy mikrokalorymetru efekty termiczne towarzyszące temu zjawisku. W stosowanej dotychczas metodzie analizy krzywych ogrzewania należało zwiększyć dokładność i skrócić czas pomiędzy zahartowaniem a pierwszym punktem pomiaru; osiągnięto to przez wprowadzenie odpowiednich wzorów umożliwiających wykorzystanie całego przebiegu krzywych ogrzewania do obliczenia ilości ciepła. Pierwszy punkt pomiarowy otrzymano już w 65 minut po zahartowaniu oraz zdołano zmierzyć całkowite wydzielone ciepło. Pomiarów dokonano również metodą adiabatyczną, przy czym wyniki otrzymane obiema metodami okazały się w granicach błędu zgodne. Na całkowite wydzielone ciepło dla duralu zahartowanego z 510°C otrzymano $1,67 \pm 0,05$ cal na gram.

I. Wstęp.

Zjawisko samoulepszenia się stopów aluminiowych stanowi jedno z ważnych zagadnień w dziedzinie badań mechanicznych właściwości tych stopów i ich stosowności w praktyce. Zahartowany blok (np. duralowy) wykazuje stopniowy wzrost twardości zależny od różnych warunków termicznych, przy czym towarzyszą temu procesowi zmiany szeregu własności fizycznych i chemicznych. Poza właściwościami mechanicznymi które ulegają najsilniejszym zmianom, bardzo wyraźne efekty wykazuje opór elektryczny i przenikalność magnetyczna, przy czym na charakter tych zmian i ich szybkość zasadniczy wpływ ma temperatura, w której proces samoulepszenia się odbywa. Badania roentgenograficzne¹⁾ wykazały w początkowej fazie procesu

ledwo dostrzegalne zmiany siatki krystalicznej, w dalszej fazie, poza innymi efektami, także pewien nieznaczny wzrost stałej siatki.

Z szeregu badań tego zjawiska²⁾ w różnych temperaturach wynika, że pomiędzy tymi rozmaitymi zmianami istnieje niewątpliwie pewien związek. Pomimo to jednolitego i należyte ugruntowanego wytłumaczenia mechanizmu badanego procesu, a tym bardziej jego ujęcia ilościowego, jeszcze nie ma. Proces samoulepszenia rozpoczyna się w chwili gdy stop posiadający skład i znajdujący się w temperaturze, odpowiadającym obszarowi roztworu stałego granicznego, zostaje zahartowany przechodząc w obszar niejednorodny, przez co rozpoczyna się wydzielanie kryształów związków (przeważnie CuAl_2). Najbardziej prawdopodobne wydaje się przypuszczenie, że mamy tutaj do czynienia z dwoma odrębnymi stadiami procesu: pierwsze stadium jest to okres poprzedzający wydzielenie się miedzi, drugie jest z tym wydzieleniem związane³⁾. O ile

G. Wassermann, J. Weerts, Metallwirtschaft, **14**, 605 (1935).

J. Hengstenberg, G. Wassermann, Z. Metallkunde, **23**, 114 (1931).

²⁾ W. Fraenkel, E. Scheuer, Z. Metallkunde, **14**, 49 (1922).

W. Fraenkel, E. Scheuer, Z. Metallkunde, **12**, 427 (1920).

G. Masing, Arch. Eisenhüttenwes. **2**, 185 (1929).

G. Masing, Stahl Eisen, **48**, 1472 (1928).

M. L. V. Gayler, G. D. Preston, J. Inst. Metals, **41**, 191 (1929).

P. A. Chevenard, A. M. Portevin, X. F. Waché, J. Inst. Metals, **42**, 337 (1929).

W. Fraenkel, Z. Metallkunde, **22**, 84 (1930).

G. Tammann, Z. Metallkunde, **22**, 365 (1930).

³⁾ C. H. Desch, The Chemistry of Solids, Ithaca N. Y. (1934).

M. L. V. Gayler, G. D. Preston, J. Inst. Metals, **41**, 191 (1929).

M. L. V. Gayler, J. Inst., Metals, **60** (1937).

¹⁾ E. Schmid, G. Wassermann, Metallwirtschaft, **9**, 421 (1930).

W. Stenzel, J. Weerts, Metallwirtschaft, **12**, 353, 369 (1933).

v. Göler, G. Sachs, Metallwirtschaft, **8**, 671 (1929).

w pierwszym okresie zmiany własności metalu są spowodowane dyfuzją atomów rozpuszczonego metalu do pewnych części siatki krystalicznej (przez co np. wzrasta opór elektryczny), o tyle w drugim okresie głównym czynnikiem jest powstawanie cząsteczek związku, które z czasem tworzą drobne kryształy. Szybkość z jaką oba te procesy zachodzą, jak też ich wzajemne nakładanie się w czasie, a więc i nakładanie się z nimi związanych zmian właściwości metalu, jest w dużym stopniu zależne od temperatury. Zasadniczym zagadnieniem jest więc tutaj zbadanie przebiegu tych procesów w czasie czyli ich kinetyki. O ile jednak zmiany wspomnianych właściwości zostały już dość szczegółowo zbadane, o tyle możliwość wyciągnięcia wniosków co do kinetyki samych procesów jest, z powodu braku dokładnej znajomości związku pomiędzy temi właściwościami a przypuszczalnym mechanizmem samoulepszenia, bardzo mała.

Powstało zatem zagadnienie znalezienia takiego sposobu analizy badanego efektu, który by może ułatwił bliższe poznanie samego mechanizmu zjawiska. Zwrócono zatem uwagę na efekty cieplne towarzyszące procesowi samoulepszenia przypuszczając, że dadzą one podstawę do termodynamicznego podejścia do zagadnienia. W wyższych temperaturach efekty te były już parokrotnie zauważone, natomiast w temperaturze pokojowej zostały znalezione po raz pierwszy dopiero niedawno przez Świątosławskiego, Czochralskiego⁴⁾ i ich współpracowników przy pomocy pomiarów mikrokalorymetrycznych. Pomiar dokonywany był metodą analizy krzywych ogrzewania się bloku badanego metalu, którą w dalszym ciągu dla krótkości będziemy nazywali metodą A. Metoda ta polega na tym, że w termostacie utrzymuje się stałą temperaturę mierząc przyrost temperatury samoczynnie się ogrzewającego bloku duralowego względem termostatu przy pomocy układu różnicowego termopar. Blok będący początkowo chłodniejszy od termostatu ogrzewając się przekracza w pewnym momencie jego temperaturę t_0 i później, na skutek strat przez promieniowanie po osiągnięciu maksimum, dąży z powrotem do temperatury t_0 . W chwili przekraczania temperatury termostatu w czasie ogrzewania się bloku wymiana cieplna pomiędzy nim a termostatem znika (teoretycznie). Stąd wynika, że szybkość ogrzewania się bloku w tym momencie jest uwarunkowana wyłącznie własnym

efektem cieplnym, a zatem tangens kąta nachylenia stycznej do krzywej ogrzewania się względem osi czasu w punkcie zrównania się temperatur daje wielkość samego efektu badanego. Robiąc kilka takich pomiarów w pewnych odstępach czasu otrzymano zależność natężenia emisji ciepła od czasu, a stąd i całkowite ciepło. Ponieważ pierwszy punkt pomiaru otrzymano dopiero w 22 godziny po zahartowaniu bloku, więc zmierzono właściwie tylko koniec samego zjawiska emisji ciepła, t. j. jej zanik. Z drugiej strony samą krzywą natężenia emisji ciepła trzeba było wyznaczyć tylko przy pomocy kilku punktów. Z tych względów nasuwała się konieczność zbadania możliwości modyfikacji stosowanej metody, ewentualnie użycia innych.

II. Metody badań.

W celu umożliwienia pomiaru efektu w jak najkrótszym czasie po zahartowaniu bloku należało w przypadku użycia wyżej wspomnianej metody A podać sposób otrzymania danych z całego przebiegu krzywej ogrzewania, a nie tylko z jej punktu przecięcia z prostą odpowiadającą temperaturze termostatu. Osiągnięto to w ten sposób, że wyprowadzono odpowiedni wzór umożliwiający obliczanie potrzebnych wielkości, przez co jednocześnie otrzymano większą ilość punktów i znacznie zwiększono dokładność wyniku.

Jeśli przez q oznaczmy ilość ciepła emitowaną przez gram metalu w jednostce czasu, a ciepło właściwe metalu badanego przez c , to przyrost temperatury bloku, gdyby nie było wymiany cieplnej z otoczeniem (termostatem) w czasie $\Delta\tau$, wyrazi się:

$$(\Delta t)_a = \frac{q}{c} \Delta\tau$$

Jeśli natomiast założymy, że własnej emisji cieplnej nie ma, to zmiana temperatury bloku jest spowodowana wyłącznie ewentualną różnicą temperatur bloku t i termostatu t_0 , i wyraża się:

$$(\Delta t)_i = K (t_0 - t) \Delta\tau$$

gdzie K jest stałą dającą się łatwo dla danych warunków oznaczyć. Zatem całkowita zmiana temperatury bloku w czasie $\Delta\tau$ wyrazi się:

$$\Delta t = (\Delta t)_a + (\Delta t)_i = \left[\frac{q}{c} + K (t_0 - t) \right] \Delta\tau$$

stąd

$$\frac{q}{c} = \frac{\Delta t}{\Delta\tau} - K (t_0 - t)$$

⁴⁾ W. Świątosławski i J. Czochralski, Wiad. Inst. Met. 3, 59 (1936).

lub wreszcie przyrównując stosunek $\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ do pochodnej w danym punkcie:

$$q = c \left[\frac{dt}{d\tau} - K(t_0 - t) \right] \dots (1)$$

Wzór ten umożliwia wykorzystanie całego przebiegu krzywych ogrzewania do obliczenia q , przez co uzupełnia w pożądany sposób metodę A.

W termostatowym pokoju Instytutu zbudowano nową aparaturę do pomiarów mikrokalorymetrycznych, zasadniczo podobną do aparatury używanej w pracy *Świętosławskiego, Czocharalskiego* i współpracowników. Ponieważ wykonywanie pomiarów przy pomocy metody A było takie samo jak w wspomnianej pracy, więc w szczególności tutaj wchodzić nie będziemy. W celu upewnienia się o słuszności wyników otrzymanych przy użyciu wzorów (1) wykonano również pomiary inną metodą, t. zw. adiabatyczną. Polega ona na tym, że od chwili doprowadzenia do zrównania w jak najkrótszym czasie po zahartowaniu temperatury bloku i temperatury termostatu utrzymuje się nadal jednakowe. Z tego powodu wzór (1) dla tej metody upraszcza się do:

$$q = c \frac{dt}{d\tau} \dots (2)$$

gdyż stale $t_0 = t$. Tutaj zatem również otrzymujemy wielkość q od początkowej chwili pomiaru, przy czym bezpośrednia krzywa ogrzewania daje całkowite ciepło wywiązane w czasie trwania procesu.

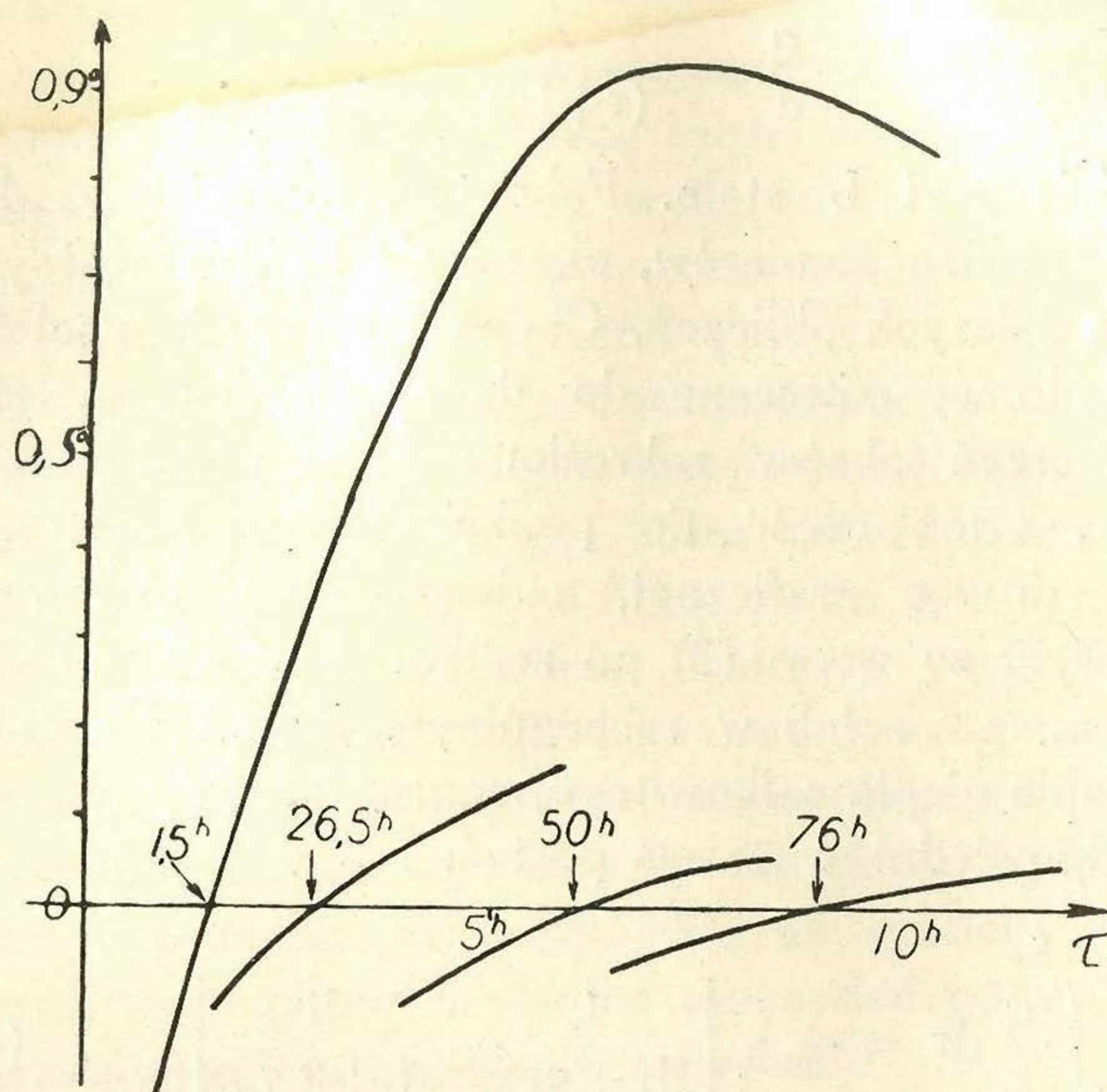
III. Wyniki.

a) Metoda analizy krzywych ogrzewania się bloku (metoda A).

Bezpośrednie krzywe ogrzewania się bloku otrzymane w czasie siedmiu pomiarów dokonanych w ciągu dziesięciu dni od chwili zahartowania z temperatury 510°C są podane na rys. 1.

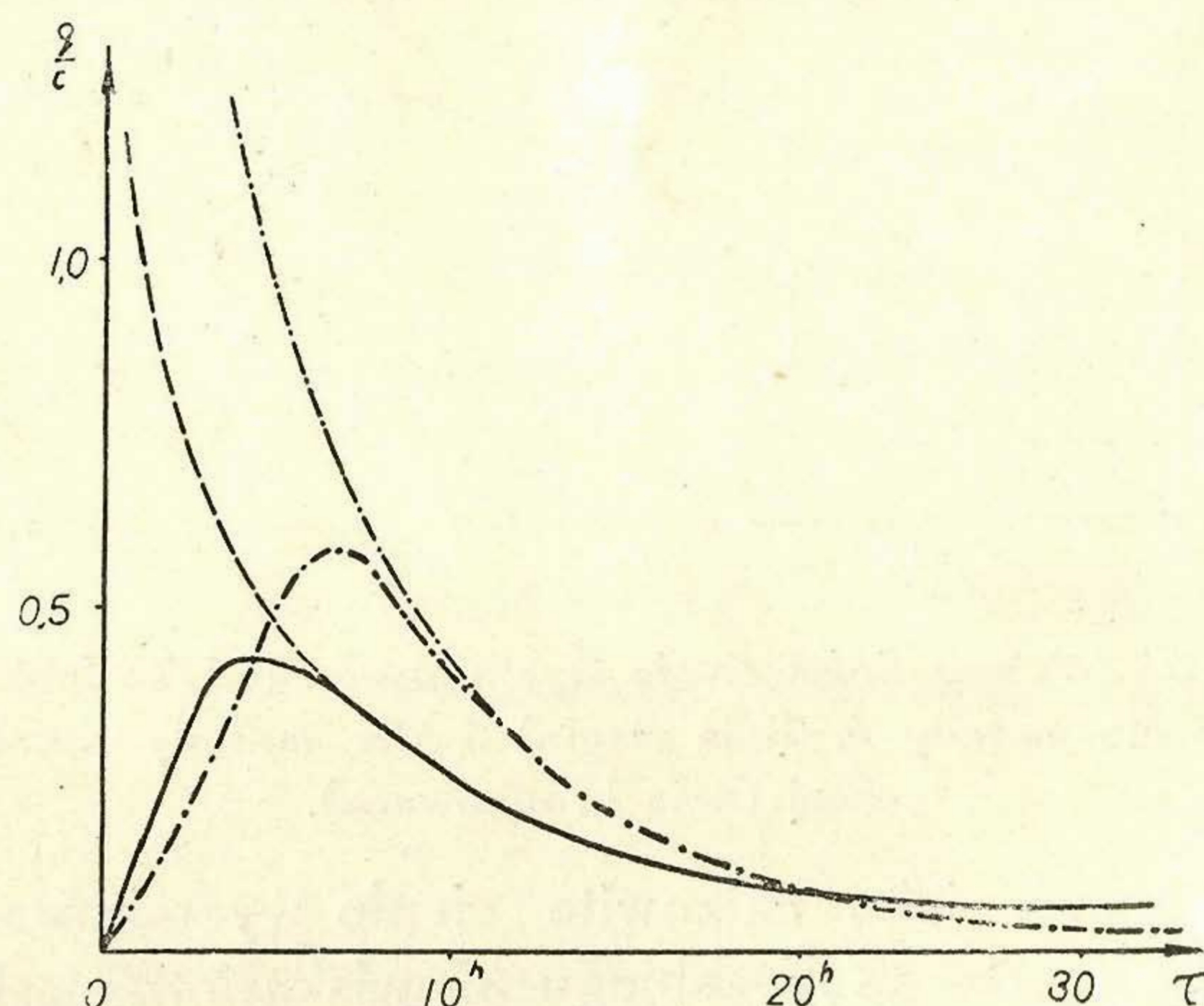
Jak widać, pierwszy punkt pomiaru uzyskano już w 65 minut, a pierwszy punkt przecięcia w 90 minut po zahartowaniu bloku. Ostatni pomiar w 270 godzin po zahartowaniu odpowiada niemal całkowitemu zanikowi emisji ciepła, co można zauważyć z asymptotycznego charakteru krzywej. W celu zastosowania wzoru (1) należało oznaczyć wielkość K , którą otrzymano z krzywej ogrzewania dla tego samego bloku znajdującego się w stanie obojętnym. Jeśli mianowicie blok nie jest źródłem ciepła, a w danej chwili istnieje różnica temperatur bloku i termostatu, wówczas wielkość $\frac{\ln 2}{K}$ jest okre-

sem połówkowym procesu wyrównywania się tych temperatur. Stąd otrzymano wartość $K=0,345$.



Rys. 1. Przykład krzywych ogrzewania się bloku przy stosowaniu metody A. Oznaczenie godzin na osi czasu odpowiada tylko krzywej I.

Mierząc kąty nachylenia stycznej w różnych punktach otrzymanych krzywych i stosując wzór (1) uzyskano przebieg w czasie natężenia emisji ciepła podany na rys. 2 (na osi rzędnych odło-



Rys. 2. Przebieg natężenia emisji ciepła dla metody A (linia ciągła) i dla metody adiabatycznej (linia kropkowana).

żono wielkość $\frac{q}{c}$), przy czym część początkową krzywej ekstrapolowano do zera, co jest teoretycznie uzasadnione, i stanowić może błąd w czasie rzędu paru minut, a w wyniku końcowym jest całkowicie bez znaczenia. Krzywa posiada, jak widzimy, stosunkowo ostre maksimum w chwili τ_m przypadające w tym pomiarze w czwartej godzinie po zahartowaniu.

Zauważono, że mniej więcej od chwili $\tau=2\tau_m$ zanik natężenia emisji ciepła daje się z dokład-

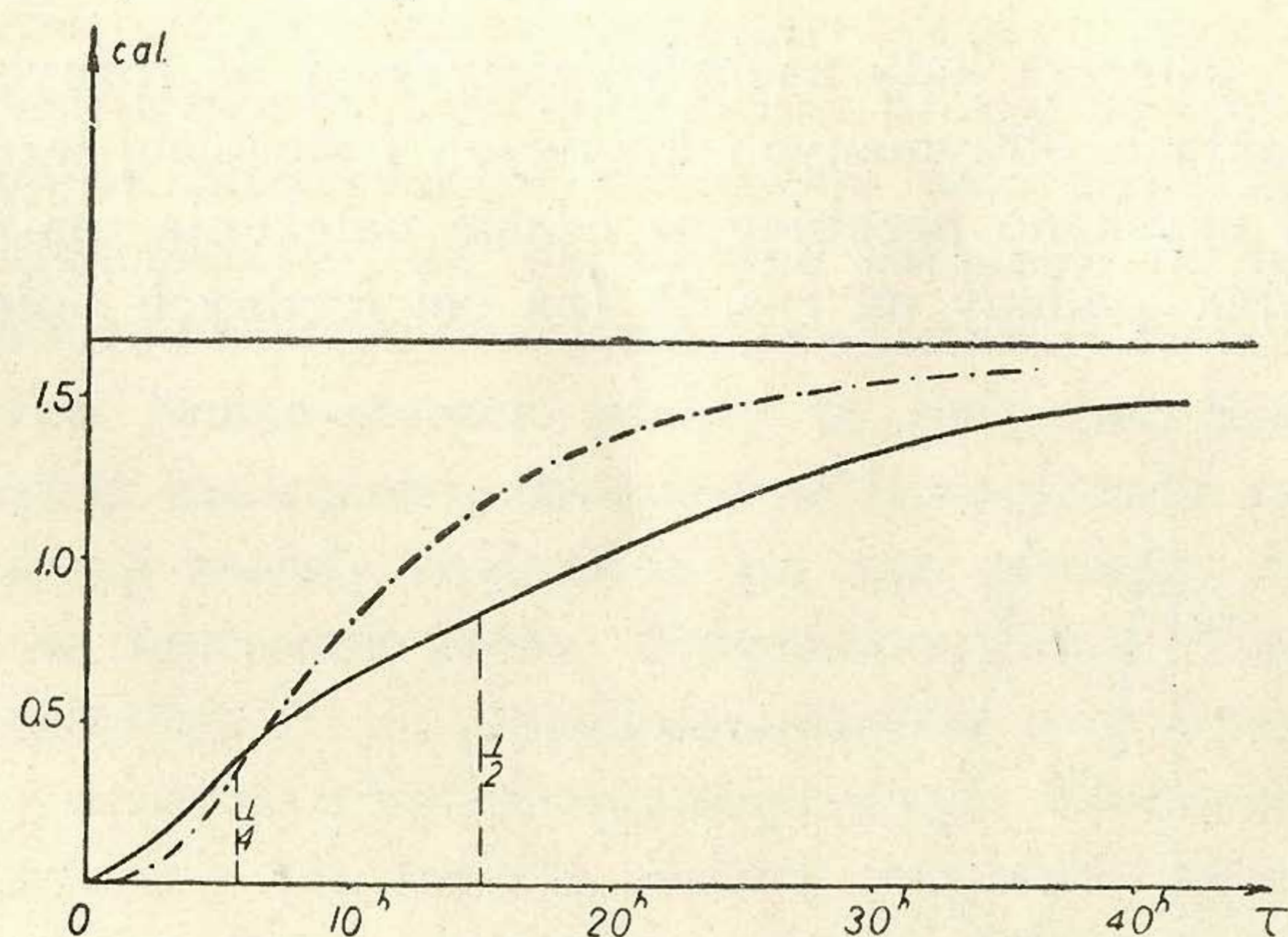
nością znacznie przewyższającą błąd doświadczalny przedstawić wzorem:

$$\frac{q}{c} = \frac{a}{(\tau + b)^2} \quad \dots \quad (3)$$

gdzie a i b stałe. Fakt ten, sprawdzony dla wszystkich pomiarów, okazał się bardzo ważnym dla dalszych obliczeń. Chcąc mianowicie znaleźć ciepło wyemitowane do danej chwili τ_x należy zmierzyć obszar zakreślony krzywą do punktu τ_x . Otóż część do punktu $\tau = 2\tau_m$ zmierzono na drodze graficznej, a dalszą część obliczono wprost ze wzoru (3) po zcałkowaniu w granicach $2\tau_m - \tau_x$, lub w szczególnym przypadku obliczania ciepła całkowitego, w granicach $2\tau_m - \infty$. Odpowiedni wzór ma postać:

$$\int_{2\tau_m}^{\tau_x} \frac{q}{c} d\tau = -a \left[\frac{1}{b + \tau_x} - \frac{1}{b + 2\tau_m} \right] \quad \dots \quad (4)$$

Wykres ilości ciepła wyemitowanego do danej chwili, obliczony w ten sposób, podaje rys. 3,



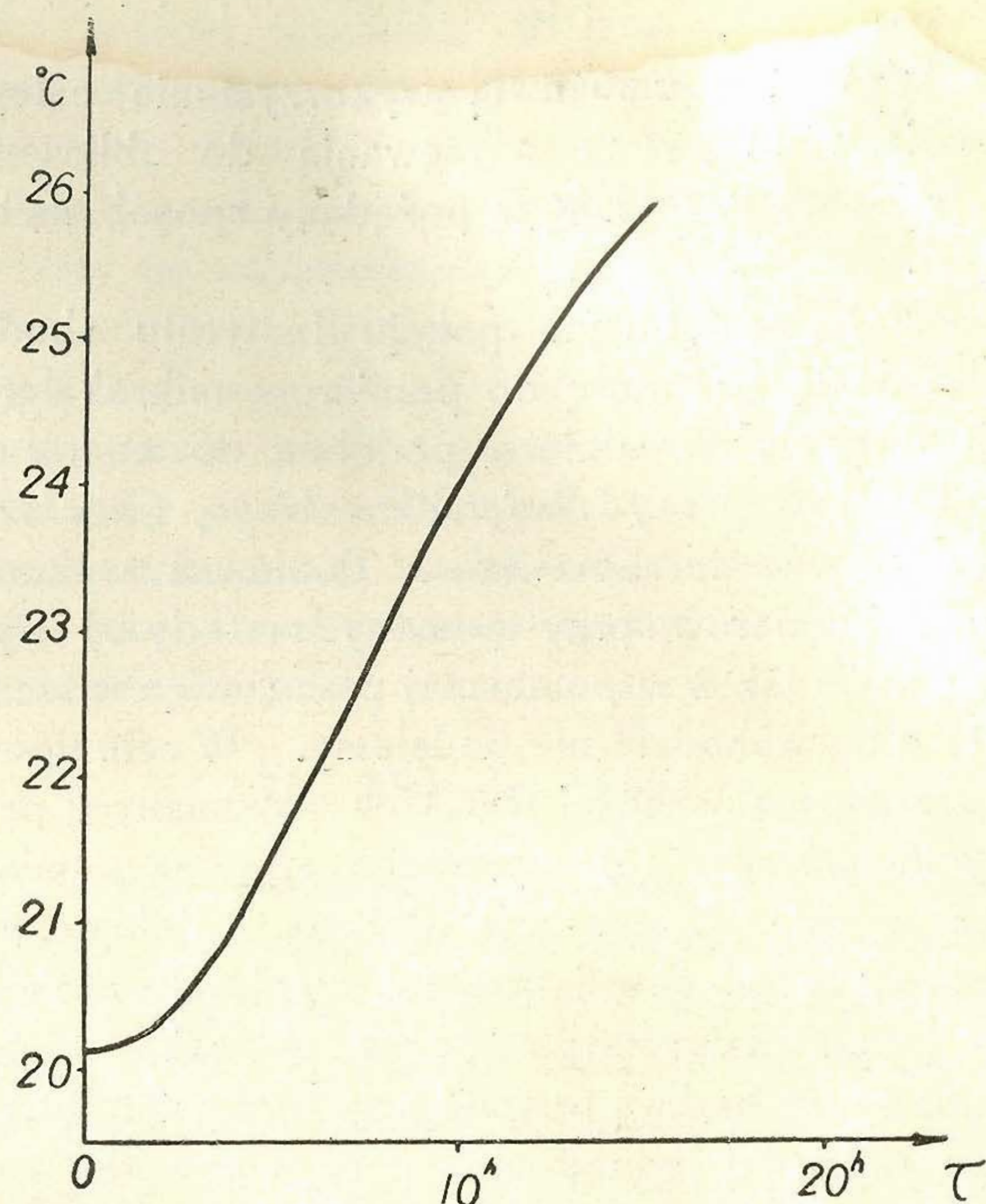
Rys. 3. Wykres ilości ciepła wyemitowanego jako funkcja czasu dla metody A (linia ciągła) i dla metody adiabatycznej (linia kropkowana).

przy czym jako całkowite ciepło wyemitowane w ciągu pełnego przebiegu zjawiska otrzymano 1,63 cal. na gram metalu (przyjmując $c=0,2$). Stałe a i b mają w tym przypadku odpowiednio wartości 100 i 10. Maksimum krzywej na rys. 2 odpowiada tutaj punktowi przegięcia. Jak widzimy z wykresu, już po $6\frac{1}{2}$ godzinach została wyemitowana ćwierć, a po 15 godzinach połowa całkowitego ciepła.

b) Metoda adiabatyczna.

Warunkiem należytego prowadzenia pomiaru metodą adiabatyczną jest możliwość szybkiego dostosowania temperatury termostatu (około 450 litrów pojemności) do temperatury bloku. Z tego względu musiano uzupełnić aparaturę dodatkowy-

mi grzejnikami oraz urządzeniem do chłodzenia. Typowe krzywe ogrzewania są podane na rys. 4 dla bloku hartowanego również z 510°C .



Rys. 4. Krzywa ogrzewania się bloku przy stosowaniu metody adiabatycznej.

W celu porównania z pomiarem metodą A zastosowano wzór (2) otrzymując zależność wielkości q od czasu. Jak widzimy z rysunku 2, o ile ogólny charakter krzywej jest ten sam, o tyle położenie i wysokość maksimum są inne, a zanik efektu szybszy niż dla krzywej otrzymanej metodą A. Jak okażemy, różnicy tej, na skutek stosowania odmiennych metod, należało się spodziewać. Przebieg czasowy ciepła wyemitowanego, otrzymany na tej samej drodze co poprzednio, podany jest na rys. 3, przy czym posługiwano się również wzorem (3), przy wartości stałych a i b : 38,8 i 2 odpowiednio. Na ciepło całkowite otrzymano 1,70 cal. na gram, wielkość różniącą się zaledwie 4% od wielkości otrzymanej metodą A. Pochodzenie tej różnicy jest łatwym do zrozumienia jeśli się uwzględni wpływ temperatury hartowania. Na podstawie innych pomiarów można przypuszczać, że wpływ temperatury hartowania na całkowitą ilość ciepła wyemitowanego jest silny. To też w tym przypadku pewne możliwe różnice w temperaturach hartowania całkowicie tłumaczą drobne różnice efektu cieplnego. Ponieważ zresztą nawet ta różnica mieści się w granicach prawdopodobnego błędu pomiarowego (t.j. błędu przy założeniu idealnej równości warunków hartowania), który określamy na $\pm 0,05$

cal., więc możemy przyjąć na ciepło całkowite $1,67 \pm 0,05$ cal.

Jeśli chodzi o odmienny charakter obu krzywych, to wynika on z istoty samych metod pomiarowych. Wiadomo bowiem, że szybkość procesu samoulepszenia jest nadzwyczaj wrażliwa na temperaturę w jakiej się odbywa. Otóż w obu tutaj stosowanych metodach warunki termiczne są bardzo różne. Przy metodzie A temperatura bloku zmienia się w granicach co najwyżej jednego stopnia w czasie trwania pomiaru, natomiast przy procesie adiabatycznym z samej zasady pomiaru wynika, że temperatura bloku stale wzrasta. Na przykład dla krzywej podanej na rys. 4, wzrost temperatury w pierwszym pomiarze wyniósł przeszło $5,5^{\circ}$ C. Jeśli przy tym uwzględnimy, że proces adiabatyczny rozpoczął się w temperaturze nieco niższej od procesu przy metodzie A, to mamy w zupełności wytłumaczone różnice pomiędzy obu krzywymi na rys. 2. W początkowym stadium procesu adiabatycznego, odbywającego się w temperaturze nieco niższej, emisja ciepła była powolniejsza niż przy metodzie A, w miarę ogrzewania się bloku stała się jednak większa, przez co też zanik efektu musiał być szybszy. To samo uwidatnia się również na rys. 3.

IV. Wnioski.

Dotychczasowe wyniki badań termicznych nie pozwalają na wyciągnięcie wielu wniosków co do samego mechanizmu zjawiska samoulepszenia przede wszystkim ze względu na złożoność zachodzących procesów. Zdaje się jednak, że na tej drodze będzie można otrzymać ważne dane o kinetyce tych efektów.

Na podstawie badań przebiegu zmian różnych właściwości metalu dokonanych w temperaturze pokojowej, a w szczególności własności mechanicznych i elektrycznych, można sądzić, że w tych warunkach pierwsza część procesu samoulepszenia jest związana wyłącznie z okresem dyfuzji, a okres wydzielania zaznacza się dopiero później (po kilkudziesięciu godzinach). O ile tak jest, to nasuwa się prawdopodobne założenie, że wydzielona ilość ciepła jest proporcjonalna do ilości procesów dyfuzji, które miały miejsce. Wówczas wykres na rys. 3 można w tym sensie uważać również za obraz ilościowy względny przebiegu w czasie zjawiska wędrówki atomów metalu rozpuszczonego w siatce krystalicznej. Fakt ten, łącznie ze znaną ilością ciepła wydzielonego w czasie tej wędrówki, na gruncie dalszych szczegółowych badań może dać podstawę termodynamicznego ujęcia zjawiska.

Należy jeszcze zaznaczyć, że ze wzorów (1) i (3) oraz (2) i (3) można otrzymać równania dające zależność temperatury bloku od czasu (dla τ większego od $2\tau_m$) dla każdej z metod pomiarowych. Równania te jednak mają znaczenie raczej metodologiczne niż teoretyczne, a przy tym dla metody A nie dadzą się w prostej postaci przedstawić. Z tych względów nie są tutaj przytoczone.

Warszawa, 1937,

Dział Metalurgiczny
Chemicznego Instytutu Badawczego

oraz

Instytut Metalurgii i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

On the Thermic Effects Associated with the Ageing Processes

by J. CZOCHRAJSKI, R. SMOLUCHOWSKI and H. CAŁUS

S u m m a r y

In spite of the numerous investigations of different effects associated with the ageing process there is no uniform and satisfactory explanation of its mechanism and the more no quantitative theory of that effect. One might suppose however that there are two stages of the ageing effect: the first is the diffusion of the atoms of the solved metal to certain parts of the lattice and the second is the formation of molecules of the precipitating compound and the actual for-

mation of its crystals. One might hope that the measurements of the heat effects connected with the ageing processes will give a basis for a future theory their connection with the supposed mechanism being less complicated than it is the case with other properties.

The first measurements of this kind were made by Świętosławski and Czochrajski and collaborators who used a microcalorimeter. Their method was the following (me-

thod A). The temperature t of the block under investigation was originally lower than the temperature of the thermostat t_0 . As a result of heat exchange and of internal heat effect it increased becoming even higher than t_0 and finally after reaching a maximum it decreased approaching asymptotically t_0 . At the moment when the difference between the temperatures of the block and of the thermostat vanished, the derivative of the temperature with respect to the time gave the value of the internal heat effect in that moment. In this way one obtained however only a few points and measured only the decline of the effect (its end). It was therefore necessary to improve the method to obtain possibly the first stages of the heat emission (the increase of the effect) and to improve the accuracy. To this end the formula (1) has been obtained permitting the evaluation of the heat effect throughout the course of the measurement and permitting together with some technical improvements to obtain good quantitative results (q —heat emitted in unit of time, c —specific heat, K —a constant characteristic for the calorimeter used). The measurements begun 65 minutes after quenching and lasted with intervals for over 10 days. The results have been checked using the adiabatic method in which the temperatures of the block and of the thermostat are kept permanently equal. The corresponding formula simplifies to (2). Fig. 2 shows the intensity of the heat effect as calculated with the help of formula (1) from the curves of fig. 1 in the case of the first method (method A) and with the help of formula (2) from curves of fig. 4 in the case of the adiabatic method. It has been found that the curves of fig. 2 for τ greater than $2\tau_m$ where τ_m corresponds to the maximum, are always very well approximated by formula (3) with a and

b constant. This was very useful in integrating the curves in fig. 2 that is in calculating the diagram of the heat emitted as a function of time. The result is shown in fig. 3. For total heat for Duralumin quenched from 510°C one obtains $1,67 \pm 0,05$ cal. per gram. The difference in the shape of both curves in fig. 2 and 3 is perfectly well understood if we take into account the influence of the temperature of ageing on the speed of the effect and the fact that in the case of the adiabatic method the temperature of the block was originally slightly lower and, later on, higher than in the case of method A. Therefore the whole heat emission in the adiabatic method took place quicker and the decline of the effect was sharper.

It is not yet possible to draw many conclusions. However, if we assume that the heat emission is proportional to the number of diffusion processes which took place in the lattice, the curves of fig. 3 might be treated as a relative quantitative picture of the diffusion effect.

EXPLANATION OF THE FIGURES.

Fig. 1. Some curves representing the changes of the temperature of the block in the case of method A. The time notation corresponds only to the curve I.

Fig. 2. The intensity of heat emission as obtained with the method A (full line) and with the adiabatic method (dotted line).

Fig. 3. Diagram of the heat emitted as function of time as obtained with the method A (full line) and with the adiabatic method (dotted line).

Fig. 4. Increase of the temperature of the block in the case of the adiabatic method.

Warszawa, 1937,

Chemical Research Institute,
Departement of Metallurgy

and

Polytechnical Institute
for Metallurgy and Metallography.