

IV. ANALIZA TERMICZNA

(TEORIA STOPÓW PODWÓJNYCH)

Zasady. Zarys historyczny. Reguła faz. Krzepnięcie metali. Plan wykładu. — **Mieszanie.** Osadzanie się czystych składników. Obniżenie punktu krzepnięcia. Krzywa przystanków. Budowa. Topienie. Dyfuzja w ciałach stałych. Brak punktu eutektycznego. Osadzanie się związku chemicznego. — **Roztwory stałe.** Osadzanie się roztworu stałego. Roztwory stałe związków chemicznych. Roztwory stałe graniczne. Przejścia. Podział krzywych topliwości. — **Związki chemiczne nietrwałe.** Dysocjacja przed stopieniem. Dysocjacja na linii przejścia. Dysocjacja na rzecz innego związku. Obecność roztworów stałych. Stopy pseudo-podwójne. Stopy żelaza z węglem. Tworzenie się związków w cieczy. Równowaga nietrwała. — **Rozpuszczalność ograniczona.** Dwie warstwy cieczy. Wpływ temperatury.

ZASADY

Zarys historyczny. Pierwsze badania systematyczne nad topliwością stopów przedsięwziął Rudberg (1831), który rozróżniał już początek i koniec krzepnięcia, oraz stwierdził istnienie stopów eutektycznych, które nazywa „stopami chemicznymi“ i uważa za połączenia chemiczne ($Pb Sn_3$, $Bi_2 Sn_3$, $Sn_6 Zn$, $Bi_4 Pb_3$). Nazwę i definicję stopów eutektycznych (εὐτήκειν) zawdzięczamy Guthrie'emu (1884). „Będę używał tego terminu — mówi on — i chciałbym, by inni go używali na oznaczenie ciał utworzonych przez dwa, lub więcej niż dwa, składniki, przyczem wzajemny stosunek owych składników tak jest dobrany, że ciało, które jest rezultatem ich zmieszania posiada najniższą temperaturę topnienia, to znaczy niższą od temperatury, którąby dała wszelka inna proporcja składników“. Guthrie zaznacza, że składowi stopów eutektycznych nie odpowiadają wzory chemiczne i że istnieje zupełna analogia pomiędzy krzepnięciem stopów a krzepnięciem roztworów soli.

Prac tych nie popierało żadne uzasadnienie teoretyczne, pozostały też one dość długo odosobnione i dopiero od czasu badań H. Le Chateliera (1895) nad związkiem pomiędzy budową stopów

a ich własnościami fizycznymi, rozpoczyna się nowa serja doświadczeń nad topliwością stopów (H. Le Chatelier, 1895; Roberts-Austen, 1895; Charpy, 1896; Gautier, 1896; Heycock i Neville, 1897).



HENDRIK WILLEM BAKHUIS
ROOZEBOOM (1854—1907)

Bakhuis Roozeboom (1899—1901) opracował systematycznie wyniki tych badań przez zastosowanie reguły faz.

W pierwszych badaniach oznaczano jedynie krzywą początku krzepnięcia (likwidus); Tammann (1903—1905) wykazał znaczenie krzywej końca krzepnięcia (solidus), pozwalającej na oznaczenie związków chemicznych nawet w przypadkach ich dysocjacji przed stopieniem. Tammann wykończył równocześnie technikę metody topliwości, którą nazwał „analizą termiczną“.

Z laboratorium Tammanna w Getyndze wyszła od tego czasu wielka ilość prac w zakresie analizy termicznej, tworząc przeważną część danych doświad-

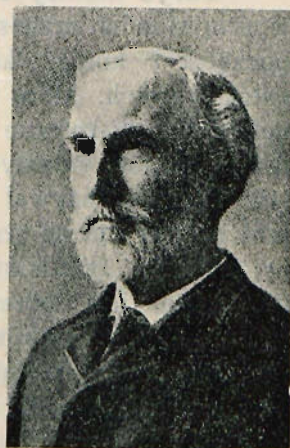
czalnych, jakimi rozporządzamy.

Reguła faz. Regułę faz wyprowadził J. W. Gibbs (1876) na podstawie dedukcji matematycznej, wychodząc z pewnej liczby postulatów. Można by jednak ją również wyprowadzić drogą indukcji, wychodząc z faktów doświadczalnych.

Zastosowanie tej reguły jest bardzo ogólne, gdyż odnosi się ona do stanu równowagi fizycznej i chemicznej w jakimkolwiek układzie.

Ciała proste lub złożone, które wchodzi do układu, noszą nazwę *składników*. Te składniki mogą być w stanie równowagi powiązane między sobą przez pewną liczbę reakcyj chemicznych odwracalnych. Jeśli ten wypadek nie zachodzi, wówczas zowią się one *składnikami niezależnymi*.

Układ utworzony przez składniki dzieli się, w przestrzeni, na pewną liczbę *faz*, które Gibbs określa w sposób następujący:



JOHN WILLARD GIBBS
(1839—1903)

„Przy badaniu rozmaitych mas jednorodnych, które można otrzymać z tej samej grupy składników, jest rzeczą wygodną mieć termin, który obejmuje jedynie skład i stan termodynamiczny każdej masy bez względu na jej wielkość i kształt. Będziemy nazywali podobne masy, biorąc pod uwagę jedynie różnice pod względem składu i stanu skupienia, rozmaitemi fazami danej materji, uważając wszystkie masy, które się różnią jedynie wielkością i kształtem za rozmaite przykłady tej samej fazy“.

Tak, np. lód, woda i para wodna stanowią trzy różne fazy. Kryształy soli, roztwór tej soli w wodzie, mieszanina pary wodnej i powietrza, która unosi się nad roztworem, tworzą znowu tylko trzy fazy.

Kryształy o różnej zawartości wody krystalizacyjnej i odmiany alotropowe tego samego ciała stanowią fazy odrębne, np. Na_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lub diament i grafit.

W stopie różne fazy obserwowane pod mikroskopem oznacza się często nazwą „składników metalograficznych“; niekiedy używa się tego samego terminu na oznaczenie mieszaniny ściśle określonej (perlit, ledeburit).

Masa każdej fazy nie wchodzi w rachubę; gdy mamy np. kawałek lodu o masie 1 gr. w równowadze z pewną ilością wody, to przez dodanie 1 kg. lodu równowaga ta nie zostanie naruszona.

Warunki równowagi będą określone, gdy będziemy znali czynniki charakterystyczne dla stanu systemu, to znaczy:

- 1) wartości liczebne składu każdej fazy, oraz
- 2) wartości liczebne wielkości fizycznych, które mogą mieć wpływ na stan równowagi (temperatura, ciśnienie, siła elektryczna, napięcie powierzchniowe i t. d.).

Nie można nadać dowolnych wartości wszystkim tym czynnikom; wystarczy oznaczyć kilka z nich, by wartość pozostałych wyniknęła z tych danych. Nazwiemy *zmiennością* (lub *stopniem swobody*) systemu liczbę czynników charakterystycznych, które można wybrać a priori, oraz zmieniać dowolnie ich wartość zachowując jednak możliwość równowagi.

Reguła faz określa nam zmiennosć (V) systemu następującym związkiem:

$$V = n - c + p - \varphi$$

gdzie n oznacza liczbę składników,

c liczbę reakcyj odwracalnych pomiędzy składnikami,

p liczbę czynników fizycznych, wpływających na równowagę, φ ilość faz w układzie.

Oznaczając przez m liczbę składników niezależnych, będziemy mieli: $n - c = m$. Liczba czynników fizycznych, wpływających na równowagę, zmienia się zależnie od systemu; zazwyczaj uwzględnia się tylko temperaturę i ciśnienie, wtedy $p = 2$. W pewnych wypadkach trzeba jeszcze uwzględnić wielkości elektryczne (ogniwa) lub napięcie powierzchniowe, wtedy $p = 3$. Przy badaniach topliwości stopów bierzemy pod uwagę jedynie temperaturę, gdyż wpływ ciśnienia można prawie zawsze zaniedbać, zatem $p = 1$.

Zmienność punktu topnienia pod wpływem ciśnienia dla metali dotychczas badanych (Bi, Cd, Hg, K, Na, Sn, Pb) jest wyrażona, jak tego dowiedli Tammann (1904) oraz Johnston i Adams (1911), dość dobrze wzorem Clausiusa (1850):

$$\frac{dF}{dP} = 0.024 \frac{F}{L} \Delta v$$

gdzie F oznacza bezwzględną temperaturę topnienia metalu, P ciśnienie w atmosferach, L ciepło utajone topnienia, w małych kalorjach, a Δv zmianę objętości podczas topnienia 1 grama metalu, wyrażoną w cm^3 .

Naogół trzeba użyć ciśnienia większego, niż 100 atmosfer, by zmienić temperaturę topnienia o 1° .

Możemy więc przyjąć ciśnienie jako stałe i równe ciśnieniu atmosferycznemu. Zatem nie będziemy potrzebowali zajmować się fazą gazową metali, która w zwykłych warunkach analizy termicznej posiada prężność o wiele mniejszą od ciśnienia atmosferycznego.

Podług Hildebranda (1915) prężność pary P może być dla metali wyrażona w mm rtęci przez następujący wzór

$$\lg P = 7,85 + \lg K - \frac{3140 K}{T}$$

gdzie T jest bezwzględną temperaturą cieczy, zaś K stałą, zależną od metali i przyjmującą następujące wartości:

Metal	K	Metal	K	Metal	K	Metal	K
Hg	1,00	Na	1,92	Sb	3,00	Cr	4,40
Cs	1,55	Zn	2,00	Pb	3,30	Sn	4,60
Rb	1,60	Mg	2,37	Al	3,65	Cu	4,65
K	1,70	Tl	2,75	Mn	3,85	Ni	4,80
Cd	1,74	Bi	2,93	Au	4,30	Fe	4,90

Gdy temperatura równa się połowie bezwzględnej temperatury wrzenia, większość metali jest już ciekła i wykazuje prężność pary, zbliżoną do 0,00001 atmosfery; przy $\frac{3}{4}$ bezwzględnej temperatury wrzenia prężność pary zbliża się do 0,02 atmosfer.

Dla stopów reguła faz przyjmie więc postać:

$$V = m + 1 - \varphi$$

gdzie m oznacza liczbę składników niezależnych, czyli liczbę metali tworzących stop.

Widzimy z tego wzoru, iż zmienność układu zmniejsza się o jednostkę, gdy przybywa nowa faza.

Gdy $V = 0$, system jest *niezmienny*. Równowaga może istnieć tylko przy pewnej określonej temperaturze i przy pewnym składzie faz. Żaden z czynników równowagi nie jest zatem dowolny.

Gdy $V = 1$, układ jest *jednozmienny*. Możemy więc zmieniać dowolnie, w pewnych granicach, skład jednej fazy lub temperaturę, nie niszcząc przez to równowagi.

Gdy $V = 2$, układ jest *dwuzmienny*. Możemy więc zmieniać dowolnie, w pewnych granicach, skład dwu faz albo temperaturę i skład jednej fazy, nie niszcząc przez to równowagi.

Gdy bierzemy pod uwagę stopy przy stałym ciśnieniu i temperaturze, np. przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze otoczenia 15° , będziemy mieli $p = 0$. Zatem

$$V = m - \varphi$$

a ponieważ zmienność (V) nie może być liczbą ujemną, więc ilość faz (φ) może co najwyżej być równa ilości metali tworzących stop (m).

Krzepnięcie metali. Gdy czysty metal krzepnie, mamy w układzie jeden składnik (metal) i dwie fazy (stałą i ciekłą). Ponieważ zmienność $V = 1 + 1 - 2 = 0$, równowaga fazy ciekłej ze stałą może zachodzić tylko przy pewnej ściśle określonej temperaturze i cały proces krzepnięcia odbywa się przy stałej temperaturze.

Podczas krzepnięcia metale tracą pewną ilość energii, która nosi nazwę *ciepła krzepnięcia*. Jak długo się ono wywiązuje i rozprasza przez promieniowanie lub przez przewodzenie, temperatura pozostaje stała.

Według Cromptona (1903) ciepło krzepnięcia jednego gram-atomu jest proporcjonalne do bezwzględnej temperatury krzepnięcia. Zatem

$$\frac{L A}{F} = K$$

gdzie L oznacza ciepło krzepnięcia 1 grama, wyrażone w małych kalorjach, A — ciężar atomowy, F — bezwzględną temperaturę krzepnięcia ($F = \text{temp. krzepnięcia} + 273^{\circ}$), zaś K — stałą.

Metal	L		A	F	$K = \frac{LA}{F}$
Ag	24,7	(Pionchon, 1887)	107,88	1233	2,16
Al	80,0	(Pionchon, 1887)	27,1	930	2,33
Au	15,87	(Wüst, Menthen i Durrer, 1918)	197,2	1337	2,33
Cd	13,0	(Person, 1848)	112,40	593	2,47
Co	58,23	(Wüst, Menthen i Durrer, 1918)	58,97	1751	1,95
Cu	43,0	(Richards, 1903)	63,57	1356	2,02
Fe	49,35	(Wüst, Menthen i Durrer, 1918)	55,84	1801	1,52
Hg	2,82	(Person, 1848)	200,6	234	2,41
Ni	56,08	(Wüst, Menthen i Durrer, 1918)	58,68	1725	1,91
Pb	5,85	(Rudberg, 1830)	207,20	600	2,02
Pd	36,3	(Violle, 1877)	106,7	1815	2,14
Pt	27,2	(Violle, 1877)	195,2	2023	2,62
Sn	13,3	(Rudberg, 1830)	118,7	504	3,14
Tl	7,2	(Robertson, 1902)	204,0	574	2,61
Zn	28,1	(Person, 1848)	65,37	691	2,68
Średnia =					2,29
Cs	3,766	(Rengade, 1913)	132,81	301	1,66
K	14,67	"	39,10	337	1,70
Na	27,21	"	23,00	371	1,69
Rb	6,144	"	85,45	312	1,68
Średnia =					1,68
Bi	12,6	(Person, 1848)	208,0	542	4,84
Ga	19,1	(Berthelot, 1878)	69,9	303	4,41
Sb	40,5	(Laszczenko, 1913)	120,2	904	5,38
Średnia =					4,88

Stała K nie jest jednolitą dla wszystkich metali, gdyż zmniejsza się o jedną trzecią dla metali alkalicznych i podwaja się dla tych, które się rozszerzają przy krzepnięciu.

Zjawiska termiczne, zachodzące przy krzepnięciu metali i stopów, użyte zostały przez analizę termiczną jako wskaźnik krzepnięcia. Do tego samego celu mogłaby też służyć zmiana objętości i zmiana oporu elektrycznego przy krzepnięciu.

Objętość metali zmienia się przy krzepnięciu od 1 do 7%; odpowiada to zmianie przestrzeni wolnej pomiędzy cząsteczkami, czyli spółobjętości od 25 do 75%. Dla pewnej ilości metali ubytek objętości gramo-atomowej przy krzepnięciu zbliża się do 0,6 cm³.

Opór elektryczny wzrasta u metali, które się rozszerzają podczas krzepnięcia i spada u tych, które się kurczą. Daje się zauważyć proporcjonalność pomiędzy zmianą oporu elektrycznego i zmianą spółobjętości w wypadkach, gdy z pewnym przybliżeniem obliczona być może (Broniewski, 1906).

W następującej tablicy oznaczymy przez ε procentową zmianę objętości podczas krzepnięcia, przez V odpowiednią zmianę objętości gramo-atomowej, przez $\frac{W'}{W}$ stosunek spółobjętości i przez $\frac{R'}{R}$ stosunek oporów elektrycznych w ciekłym i skrzepłym stopie.

Metal	$\varepsilon\%$	$V \text{ cm}^3$	$\frac{W'}{W}$	$\frac{R'}{R}$	
Ag	-4,94 (Roberts i Wrygthon, 1881)	-0,51	1,7	2,0	(Northrup, 1914)
Al	-5,10 (Toepler, 1894)	-0,51	1,7		
Au				2,3	(Northrup, 1914)
Cd	-5,46 (Toepler, 1894)	-0,71	2,0	2,0	(Vassura, 1892)
Cu				2,1	(Northrup, 1914)
Hg	-5,10 (Grunmach, 1902)	-0,72	3,8	4,1	(Cailletet i Bouty, 1885)
Pb	-3,83 (Toepler, 1894)	-0,70	1,7	1,9	(Northrup, 1914)
Sn	-2,82 "	-0,46	1,9	2,1	(Vassura, 1892)
Tl	-3,23 "	-0,55		2,0	(Vincentini i Omodei, 1889)
Zn	-7,10 "	-0,65	2,2	2,2	(Northrup, 1914)
Cs	-2,32 (Hackspill, 1913)	-1,65	1,3	1,7	(Guntz i Broniewski, 1909)
K	-2,90 (Hagen, 1882)	-1,31	1,4	1,4	(Bernini, 1904)
Na	-2,50 "	-0,59	1,4	1,3	"
Rb	-2,28 (Hackspill, 1913)	-1,27	1,2	1,6	(Guntz i Broniewski, 1909)
Bi	+3,36 (Toepler, 1894)	+0,71		0,48	(Northrup, 1914)
Ga	+1,85 (Berthelot, 1878)	+0,22		0,49	(Guntz i Broniewski, 1909)
Sb	+1,47 (Toepler, 1894)	+0,26		0,78	(Northrup, 1914)

Podczas topienia metali równowaga ustala się dokładnie w tych warunkach co podczas krzepnięcia i występują te same zjawiska, tylko w sensie przeciwnym. *Ciepło topienia*, pochłaniane przy topieniu, odpowiada dokładnie ciepłu krzepnięcia wydzielonemu przy krzepnięciu.

Plan wykładu. Zajmiemy się najpierw wypadkiem najczęściej spotykanym, mianowicie, gdy dwa metale razem stopione mieszają się ze sobą we wszystkich stosunkach.

Gdy tak utworzony jednorodny stop ciekły skrzepnie, powstałe kryształy mogą się składać

- 1) z czystych składników (metali lub związków chemicznych),
- 2) z roztworów stałych.

Kształt zasadniczy krzywych, odpowiadających tym dwom przypadkom, może być powikłany przez niestałość związków chemicznych lub niestałość osiągniętej równowagi.

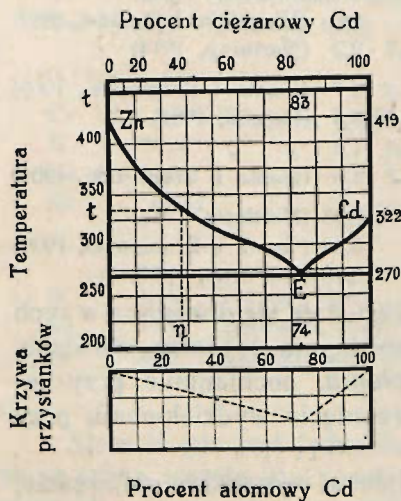
Wkońcu przejdziemy do wypadku, gdy dwa metale nie mieszają się ze sobą lub mieszają się tylko częściowo; tworzą one wtedy w stanie ciekłym dwie warstwy jedna pod drugą.

MIESZANINY

Osadzanie się czystych składników. Weźmy jako przykład stopy cynku z kadmem.

Stopy bogate w cynk a ubogie w kadm, można uważać w stanie ciekłym za roztwory kadmu w cynku, analogiczne do roztworów jakiejś soli w wodzie. Gdy obniżymy dostatecznie temperaturę ciekłego stopu, cynk zacznie wykrystalizowywać z roztworu. Będą zatem w stopie dwa składniki niezależne (cynk i kadm) oraz dwie fazy (ciekły stop i kryształy cynku); zmienność systemu będzie $V = 2 + 1 - 2 = 1$, to znaczy, że gdy określimy skład stopu, tem samem ustalimy jego temperaturę krzepnięcia. Lecz skład fazy ciekłej nie pozostaje niezmienny, bowiem tylko czysty cynk się osadza i w miarę, jak się ciecz wzbogaca w kadm, jej temperatura równowagi obniża się. Krzepnięcie stopu nie odbywa się tedy przy stałej temperaturze, ale w pewnym zakresie temperatur.

Przedstawmy graficznie początek krzepnięcia stopów bogatych w cynk jako funkcję ich składu atomowego (rys. 36).



Rys. 36 — Cynk-kadm. Wykres krzepnięcia według Hindrichsa (1907). Na dole: krzywa czasu trwania krzepnięcia eutektycznego

Krzywe krzepnięcie (topliwości) można równie dobrze wykreślić jako funkcje składu objętościowego, wagowego lub atomowego.

Należy więc przyjąć sposób przedstawiania krzywych krzepnięcia, nadający się w przypadku innych metod badania stopów, by móc porównać rozmaite wykresy.

Przedstawienie składu w objętościach nadaje krzywym własności elektrycznych kształt prostszy, aniżeli wyrażanie składu jako funkcji ciężaru, ma ono jednak dwie wady: 1) jest niecisłe, gdyż w tym wypadku odnosi się objętość metalu do sumy objętości składników,

a nie do objętości stopu, która jest nieco różna, a zazwyczaj nieznaną; 2) jest zmienne z temperaturą z powodu rozszerzalności różnej dla obu metali.

Przedstawienie składu w atomach jest wolne od tych błędów, zbliża się przy tem do przedstawienia objętościowego składu, gdyż w ogólności gęstość metali wzrasta wraz z ich ciężarem atomowym. Jest więc rzeczą wygodną przedstawiać wszystkie wykresy w zależności od składu atomowego.

Krzywa początku krzepnięcia stopów bogatych w cynk zacznie się zatem przy temperaturze krzepnięcia cynku i będzie opadała prawie w linii prostej dla coraz większych zawartości kadmu.

Stopy bogate w kadm, a ubogie w cynk, można uważać za roztwory cynku w kadmie. Krzywa krzepnięcia, przedstawiająca osadzanie się kadmu zacznie się zatem przy temperaturze topnienia kadmu i będzie opadała prawie w linii prostej dla coraz większych zawartości cynku.

Obie gałęzie krzywej krzepnięcia przecinają się w jednym punkcie, gdzie więc powinien równocześnie się osadzać cynk i kadm. Trzy fazy będą wtedy współistniały (ciecz, cynk stały i kadm stały) i zmienność systemu będzie $V = 2 + 1 - 3 = 0$. Zatem równowaga może się utrzymać jedynie przy pewnym składzie, zwanym *składem eutektycznym*, oraz przy pewnej temperaturze, zwanej *temperaturą eutektyczną*. Te dwie stałe eutektyczne są dla stopu cynku z kadmem następujące: skład = 74% kadmu atomowo (83 na wagę), temperatura = 270°.

Śledźmy teraz bieg krzepnięcia stopu o składzie n (rys. 36). W temperaturze t kryształy cynku zaczęły się osadzać. Ciekła część stopu będzie się coraz bardziej wzbogacała w kadm i kryształy cynku będą się osadzały w temperaturach coraz to niższych, odpowiadających nowym składom cieczy. Gdy faza ciekła osiągnie skład eutektyczny, zestali się w całości przy temperaturze eutektycznej.

Koniec krzepnięcia wszelkich stopów cynku z kadmem odbywa się więc przy temperaturze eutektycznej, a na wykresie będzie mu odpowiadała linia pozioma AB , przechodząca przez punkt eutektyczny E .

Krzywa początku krzepnięcia $Zn-E-Cd$ nazywa się *likwidusem*, zaś krzywa końca krzepnięcia $A-E-B$ nazywa się *solidusem*. Stopy, które są przedstawione na wykresie przez punkty znajdujące się powyżej likwidusu, są cieczami, stopy, znajdujące się poniżej solidusu, są ciałami stałymi, pomiędzy likwidusem a solidusem stopy są mieszaniną fazy ciekłej z fazą stałą.

Obniżenie punktu krzepnięcia. Raoult (1882) wyraził obniżenie punktu krzepnięcia (Δt) roztworów rozcieńczonych niezjonizowanych wzorem:

$$\Delta t = \frac{p}{M} K$$

gdzie p oznacza ciężar ciała rozpuszczonego w 1000 gr rozczynnika, M — ciężar drobinowy ciała rozpuszczonego, zaś K — stałą. Tę stałą można oznaczyć na podstawie wzoru Van t'Hoffa (1887):

$$K = 0.002 \frac{F^2}{L}$$

gdzie F oznacza bezwzględną temperaturę topnienia rozczynnika, zaś L jego ciepło topnienia.

Badania Tammanna (1889) oraz Heycocka i Nevillea (1889 i 1890) nad obniżeniem punktu krzepnięcia rtęci, sodu i cyny przy domieszce innych metali wykazały, że oba te wzory stosują się z mierną dokładnością do roztworów metalicznych w wypadku, gdy osadza się czysty składnik, zaś nie są wogóle stosowalne do roztworów stałych.

Badane metale, w przeważnej większości, okazały się jednoatomowymi w roztworach dostatecznie rozcieńczonych.

H. Le Chatelier (1894) podał wzór, który odnosi się do wszelkich stężeń składników tworzących mieszaniny w stanie stałym:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} - 4.6 \frac{\log S}{L M}$$

W tym wzorze F i M oznaczają bezwzględną temperaturę krzepnięcia i ciężar drobinowy rozpuszczalnika, t. zn. ciała, które się wydzieliło, L — jego ciepło rozpuszczalności, które się przyjmuje w pierwszym przybliżeniu jako równe ciepłu topnienia, S — proporcję drobinową rozpuszczalnika w cieczy, t. zn. stosunek liczby jego drobin do całkowitej liczby drobin, wreszcie T — bezwzględną temperaturę początku krzepnięcia odczynnika.

Analogiczną krzywą wykreśla się dla ciała rozpuszczalnego, uważanego z kolei jako rozpuszczalnik w zakresie, w którym ono najpierw się osadza; przecięcie tych obu krzywych podaje położenie punktu eutektycznego.

Trudność zastosowania tego wzoru polega na tem, że zazwyczaj nie znamy ciężaru drobinowego metali w roztworze. Można spróbować go oznaczyć stosując prawo Raoult'a lub też szukając przez próby takich wielokrotności ciężarów atomowych, dla których wzór daje zgodność zadowalającą. Tak np. dla stopów cynku z kadmem wartości obliczone zgadzają się z danymi doświadczalnymi, gdy się przyjmie, że oba metale są dwuatomowe.

Krzywe przystanków lub krzywe czasu trwania krzepnięcia izotermicznego. Gdy obserwować będziemy zachowanie się termometru podczas krzepnięcia stopów i gdy je przedstawimy graficznie jako funkcję czasu, otrzymamy krzywe stygnięcia (rys. 37).

W wypadku czystego metalu (cynk) temperatura się nie zmienia podczas krzepnięcia, a krzywa stygnięcia (I) posiada przy tej temperaturze część poziomą, przystanek *bd*. Podobnie krzywa stygnięcia mieszaniny eutektycznej (III) posiada przystanek *cd* przy 270°.

W wypadku stopów o składzie pośrednim, początek krzepnięcia zaznacza się przez załamanie *b* na krzywej stygnięcia (II). Podczas wydzielania się kryształów cynku temperatura ustawicznie się obniża, lecz powolniej, niż przedtem; koniec krzepnięcia w temperaturze eutektycznej zaznacza się przystankiem *cd*.

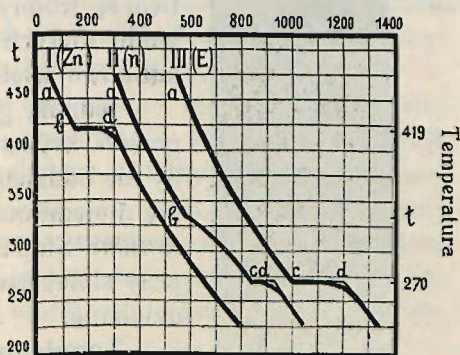
Długość przystanku *cd*, odniesiona do ciężaru skrzepłego stopu, wskazuje nam czas trwania krystalizacji eutektycznej na 1 gr stopu. W analizie termicznej jest często rzeczą korzystną przedstawiać graficznie tę wielkość jako funkcję składu stopu. Tak otrzy-

mana figura składa się z dwu linii, prawie prostych, których punkt przecięcia podaje skład stopu eutektycznego, zaś punkty przecięcia z osią odciętych wskazują granice krystalizacji eutektycznej.

Dla stopów cynku z kadmem, krzywa trwania krzepnięcia eutektycznego jest umieszczona pod wykresem krzepnięcia; zazwyczaj kreśli się ją na samym wykresie pod prostą, solidusu eutektycznego.

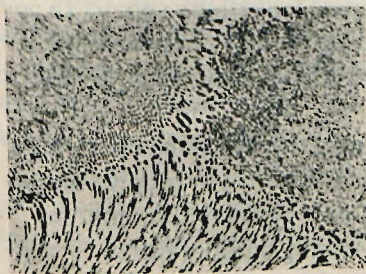
Budowa. Stopy stałe o składzie eutektycznym przedstawiają się pod mikroskopem jako mieszanina bardzo drobnych kryształów obu metali (rys. 38). Niekiedy trzeba użyć bardzo silnego powiększenia, by je móc rozróżnić.

Czas w sekundach



Rys. 37 — Krzywe stygnięcia stopów cynku z kadmem. I — cynk; II — skład n; III — stop eutektyczny

Według Vogela (1912) stop eutektyczny jest utworzony przez kryształy długie a cienkie, skierowane prostopadle do powierzchni stygnięcia. Gdy stygnięcie odbywa się bardzo powoli, kryształy wychodzą promieniście z licznych ośrodków krystalizacji, tworząc sferoidy przecinające się nawzajem.



Rys. 38 — Stop eutektyczny cynku z kadmem (Le Grix). Pow. 200×

Gdy powierzchnia obserwowana przecina kryształy stopu eutektycznego w kierunku podłużnym, widzimy je jako prążki; przez długi czas uważano, iż ten wygląd stopu eutektycznego pochodzi od kryształów w kształcie bardzo cienkich blaszek i zwano go stopem eutektycznym blaszkowatym. Gdy kryształy są przecięte prostopadle do długości, przedstawiają się nam jako kropki; ta postać zowie się stopem eutektycznym ziarnistym.

W stopie eutektycznym powoli oziębionym i utworzonym przez sferoidalne zjawiska kryształów spotykamy często w tej samej próbce obie te postacie, jak to nam właśnie pokazuje rysunek 38.

Stopy bogatsze w cynk niż stop eutektyczny składają się z kryształów cynku, zawartych w mieszaninie eutektycznej; stopy zaś bogatsze w kadmi niż stop eutektyczny, składają się z kryształów kadmu, zawartych w mieszaninie eutektycznej.

Budowę stopów cynku z kadmem widać w całości na ich filjacji (rys. 39).

Możnaby przypuszczać, że kryształy cynku lub kadmu, odmienne gęstością od cieczy, z której się wydzielili, zbiorą się w jednej części odlewu, jak kryształy soli w roztworze wodnym. To się zwykle nie dzieje z powodu małych rozmiarów kryształów oraz stosunkowo wielkiej lepkości stopionych metali.

Zn



Cd

Rys. 39 — Filjacja cynku z kadmem (Le Grix)

Jednak, gdy krzepnięcie odbywa się bardzo powoli, kryształy wzrastają i mają dosyć czasu, by się oddzielić od cieczy, przez co odlew staje się niejednorodny. To zjawisko zwiemy *wydzieleniem*. Stop eutektyczny, krzepnący, jak wiemy, przy stałej temperaturze, nie okazuje nigdy wydzielenia.

Topnienie. Zobaczymy teraz, jak się będzie odbywać topnienie stopu cynku z kadmem. Ogrzejmy stały stop o składzie n (rys. 36) do temperatury krzepnięcia mieszaniny eutektycznej (270°). Jeśli w tej temperaturze pojawi się kropla ciekłego stopu eutektycznego, wszystkie zjawiska krzepnięcia zajdą podczas topnienia w sensie przeciwnym i w sposób odwracalny. Lecz topnienie stopu eutektycznego w jego temperaturze krzepnięcia nie jest a priori oczywiste i możnaby sądzić, że potrzeba będzie ogrzać stop do 322° , temperatury topnienia składnika najłatwiej topliwego, by ciecz się ukazała.

Doświadczenie pokazuje, że stop eutektyczny topi się w temperaturze, w której krzepnie; tłumaczymy to zjawisko przez wzajemną dyfuzję obu stałych składników.

Stop eutektyczny topi się zatem w stałej temperaturze i rozpuszcza stopniowo kryształy cynku w granicach temperatur pomiędzy solidusem a likwidusem. Powyżej temperatur określonych przez likwidus stop jest całkowicie ciekły.

Krzywa topnienia stopu jest zatem identyczna z krzywą krzepnięcia.

Dyfuzja w ciałach stałych. Dyfuzja w ciałach stałych, o której wspomnieliśmy przy topnieniu stopu eutektycznego, jest zjawiskiem równie ogólnym, jak dyfuzja w cieczach.

Szybkość dyfuzji w ciałach stałych maleje w bardzo znacznym stopniu z temperaturą; Roberts-Austen (1896), znalazł że dyfuzja złota w ołowiu stałym przy 165° jest 200 razy szybsza niż przy 100°, a 700 razy powolniejsza, niż przy 500° w ołowiu ciekłym.

Dwa metale zetknięte powierzchniami dobrze przystającymi można stopić w temperaturze topnienia ich mieszaniny eutektycznej, poniżej temperatury topnienia każdego z nich, lecz ta operacja wymaga kilku godzin (Hallock, 1888; Spring, 1894).

Ściskając mieszaninę opiłków dwu metali ułatwia się ich dyfuzję i przy zwyczajnej szybkości ogrzewania topnienie następuje z tem mniejszem opóźnieniem względem eutektycznej temperatury krzepnięcia, im opiłki były drobniejsze; ten sam wynik otrzymuje się przez użycie topnika, który usuwa warstwę utlenioną. Benedicks i Arpi (1907) znaleźli następujące punkty topnienia mieszaniny eutektycznej opiłków ołowiu i cyny, której punkt krzepnięcia jest 180°.

Wielkość ziarna w mm	Punkt topnienia
od 4 do 2	188°
od 0.50 do 0.15	183°
< 0.15	180°

Ponieważ kryształy stopu eutektycznego mają zazwyczaj rozmiary mniejsze, niż 0.01 mm, dyfuzja odbywa się dostatecznie szybko, by punkt topnienia odpowiadał zupełnie dokładnie punktowi krzepnięcia.

Konglomeraty otrzymane przez ściskanie opiłków nie są identyczne ze stopami utworzonymi przez stopienie wbrew temu, co przypuszczał Spring (1882). Tak np. rys. 40 pokazuje nam bismut zmieszany z talem w stosunku odpowiadającym związkowi Tl_3Bi_5 i poddany ciśnieniu 4000 atmosfer. Ten konglomerat jest zupełnie wyraźnie niejednorodny na początku i przechodzi w stop dopiero w miarę postępu dyfuzji.

Szczególnym przypadkiem dyfuzji jest *cementowanie*. Zowiemy tak tworzenie się stopu na powierzchni stałego metalu wskutek zetknięcia z parą lub proszkiem.

Tak np. miedź, utrzymywana w parze cynku, przemienia się w mosiądz (Spring, 1894).

Surowiec biały, ogrzewany z tlenkiem żelazowym poniżej punktu topnienia, odwęgla się i staje się kujny.

Żelazo się nawęgla powierzchownie, gdy je ogrzewamy w zetknięciu z pyłem węglowym. Ta ważna reakcja zdaje się zachodzić za pośrednictwem węglików gazowych, gdyż nie odbywa się w dość dokładnej próżni (Charpy i Bonnerot, 1910).

Brak punktu eutektycznego. Położenie punktu eutektycznego jest określone przez przecięcie się krzywych rozpuszczalności obu metali. Jeśliby obie krzywe rozpuszczalności się nie przecięły, najniższą temperaturą topnienia będzie temperatura topnienia jednego ze składników, który gra rolę stopu eutektycznego.

I



II



III



Rys 40 — Dyfuzja w ciałach stałych. I — tal (ciemny) i bismut (jasny) pod ciśnieniem 4000 atmosfer w stosunku T_1 Bi; II — po 5-cio-godzinnem ogrzewaniu w 120° , gdzie dyfuzja jest 1000 razy szybsza, niż w zwyczajnej temperaturze; III — po roku (Masing, 1909)

Weźmy, jako przykład, stopy miedzi z bizmutem (rys. 41). W temperaturze wskazanej przez likwidus, zaczynają się wydzielać kryształy miedzi; w miarę, jak ciekły stop wzbogaca się w bizmut, jego temperatura równowagi z kryształami miedzi obniża się i wkońcu czysty bizmut krystalizuje przy stałej temperaturze. Ponieważ bizmut gra tu rolę stopu eutektycznego, krzywa czasu trwania krystalizacji eutektycznej będzie miała kształt oznaczony przez linię kreskowaną na wykresie.

Osadzanie się związku chemicznego.

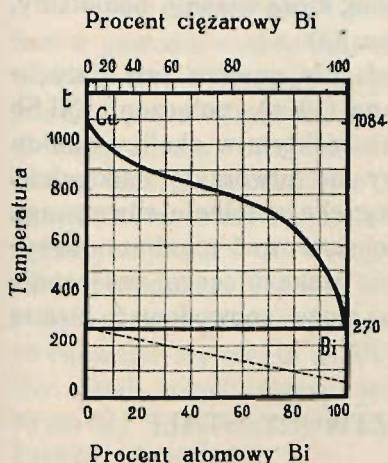
Związek chemiczny, który się topi bez rozkładu tworzy układ niezmienny; temperatura pozostanie zatem stała, jak w wypadku metalu lub stopu eutektycznego.

Ta właściwość była nawet przyczyną, iż brano stopy eutektyczne za połączenia chemiczne (Rudberg, 1831); można je różnić przedewszystkiem na podstawie składu, który dla stopów eutektycznych nie odpowiada zazwyczaj związkowi chemicznemu oraz na podstawie budowy, która, oglądana pod mikroskopem, jest niejednorodna w wypadku stopu eutektycznego, zaś jednorodna w wypadku połączenia chemicznego.

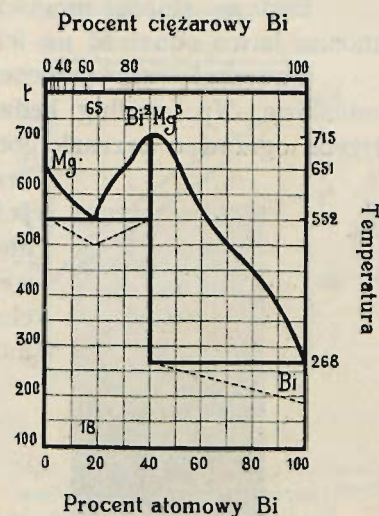
Natomiast analogia między związkami chemicznymi a metalami zachodzi nawet w szczegółach.

Weźmy, jako przykład, stopy magnezu z bizmutem (rys. 42), tworzące połączenie Bi_2Mg_3 . Magnez, który się topi przy 651° , jest w stanie ciekłym rozpuszczalny w związku Bi_2Mg_3 , który się topi przy 715° i jest rozpuszczalny w magnezie. Punkt przecięcia obu krzywych roz-

puszczalności podaje skład stopu eutektycznego, topiącego się przy 552° i utworzonego przez mieszaninę kryształów magnezu i związku Bi_2Mg_3 .



Rys. 41 — Miedź-bismut. Topliwość według Jeromina (1907)



Rys. 42 — Magnez-bismut. Topliwość według Grubeego (1906)

Te stopy zachowują się zatem, jak stopy cynku z kadmem.

Stopy związku Bi_2Mg_3 z bizmutem są analogiczne do stopów miedzi z bizmutem, gdyż bismut gra tu rolę stopu eutektycznego.

Wykres topliwości pokazuje nam, że w stałych stopach możemy dostrzec następujące budowy:

Procent atomowy bizmutu	Budowa
0	magnez, topi się przy 651° kryształy magnezu otoczone stopem eutektycznym ($\text{Mg}-\text{Bi}_2\text{Mg}_3$)
18	stop eutektyczny ($\text{Mg}-\text{Bi}_2\text{Mg}_3$), topi się przy 552° kryształy Bi_2Mg_3 otoczone stopem eutektycznym ($\text{Mg}-\text{Bi}_2\text{Mg}_3$)
40	połączenie Bi_2Mg_3 , topi się przy 715° kryształy Bi_2Mg_3 otoczone bizmutem
100	bismut, topi się przy 268°

Należy zauważyć, że temperatura topnienia połączenia Bi_2Mg_3 jest wyższa, niż temperatura topnienia składników.

Położenie związku chemicznego jest określone na wykresie przez: 1) maximum likwidusu, 2) krzepnięcie przy stałej temperaturze

rze, 3) zerowe rzędne krzywych czasu trwania krzepnięcia eutektycznego (oznaczonych linią kreskowaną).

Budowę stopów magnezu z bizmutem, którą właśnie podaliśmy, można łatwo odnaleźć na ich filjacji (rys. 43).

Tworzenie się połączeń w stopach nie zawsze jest natychmiastowe. Np. według badań Tammanna (1906), połączenie Al Sb trzeba ogrzewać przeszło godzinę w stanie ciekłym w okolicy punktu krzepnięcia, by się utworzyło całkowicie. Jeśli się nie poczeka ustalenia równowagi, nie można zaobserwować maximum krzywej topliwości, wskazującego połączenie chemiczne, co może spowodować błędną interpretację.

Mg

Bis Mg_s

Bi



Rys. 43 — Filjacja magnezu z bizmutem (Le Grix)

ROZTWORY STAŁE

Osadzanie się roztworu stałego. Jeśli stały stop jest w każdym składzie obu metali pod mikroskopem jednorodny, mówimy, że oba składniki tworzą ze sobą ciągły roztwór stały.

Weźmy jako przykład stopy miedzi z niklem (rys. 44). Krzywa początku krzepnięcia (likwidus) będzie się składała z jednej tylko gałęzi, mianowicie gałęzi górnej Cu—Ni. Krzepnięcie stopu o składzie n zacznie się przy temperaturze t' , lecz kryształy, które się wtedy wydzielią w równowadze z cieczą, bogatsze są w nikiel, niż ciecz.

Ten skład kryształów jest w zupełności oznaczony, gdyż zmienność systemu jest $V = 2 + 1 - 2 = 1$, a jeśli określimy skład fazy ciekłej, wszystkie inne czynniki równowagi, między niemi skład fazy stałej, są tem samem określone.

Możemy zatem wyznaczyć na tym samym wykresie krzywą, przedstawiającą skład kryształów, pozostających w równowadze z cieczą. Krzywa ta, która dla czystych metali spotka się z likwidusem, zaś dla stopów będzie leżeć w całości na prawo od likwidusu,

pokazuje nam, że kryształy, pozostające w równowadze z cieczą o składzie n , mają skład n' .

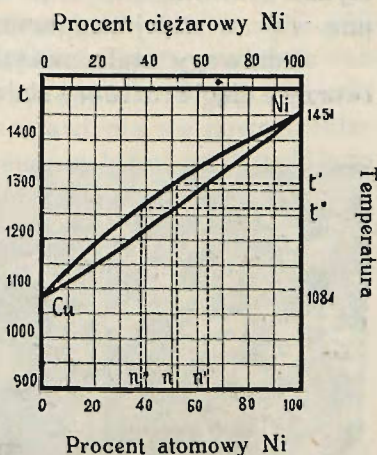
Ciecz będzie więc uboższa w nikiel z powodu wydzielania się kryształów i nowe warstwy krystaliczne, pozostające w równowadze z nowym składem cieczy, będą też coraz uboższe w nikiel. Wydzielone kryształy mają zatem budowę niejednorodną, lecz dyfuzja dąży do wyrównania tej niejednorodności i jeśli krzepnięcie odbywa się wystarczająco powoli, by równowaga się mogła ustalić, będziemy mieli obok cieczy jednorodne kryształy o składzie podanym przez krzywą równowagi.

Gdy kryształy będą miały skład pierwotnej cieczy, będą w równowadze z cieczą o składzie n'' w temperaturze t'' . Lecz te kryształy tworzą wtedy całkowitą masę stopu, a n'' jest to skład ostatniej kropli cieczy. Jest to więc koniec krzepnięcia.

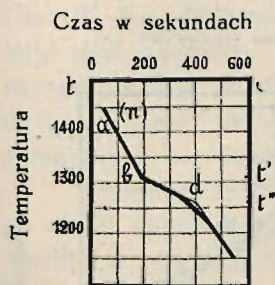
Krzywa równowagi (Cu—Ni gałąź dolna), którą wykreśliliśmy posiada zatem jeszcze inne znaczenie, jest to krzywa końca krzepnięcia, solidus. Można ją skonstruować przy pomocy krzywych stygnięcia (rys. 45), których punkty załamania b i d wskazują temperatury początku i końca krzepnięcia roztworów stałych.

Jeśli krzepnięcie odbywa się zbyt prędko, równowaga nie ma czasu się ustalić. Kryształy są wtedy niejednorodne i zbyt bogate w nikiel; ciecz zaś, zbyt uboga w nikiel, kończy krzepnąć w temperaturze niższej, niż gdy równowaga jest osiągnięta i solidus obserwowany oddala się więcej od likwidusu. Rysunki 46 i 47 pokazują nam niejednorodność roztworu stałego ochłodzonego zbyt szybko i jego ujednorodnienie przez dyfuzję.

Dla niektórych stopów, tworzących ciągłe roztwory stałe, np. dla stopów miedzi z manganem (rys. 48) krzywa likwidusu okazuje *minimum*. Solidus, przedstawiający też skład kryształów, pozostają-



Rys. 44 — Miedź-nikiel. Topliwość według Guertlera i Tammanna (1907)

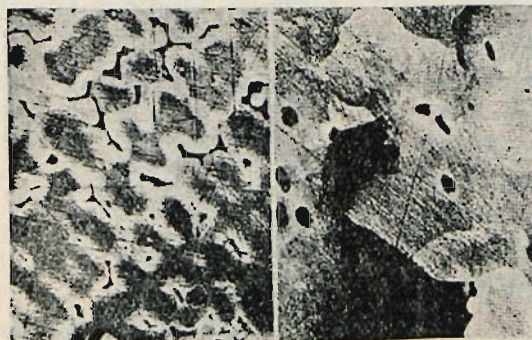


Rys. 45 — Krzywa stygnięcia stopu miedzi z niklem o składzie n

cych w równowadze z cieczą na tej samej poziomie, powinien się stykać z likwidusem w punkcie minimum. Stopy tego składu krzepną więc w stałej temperaturze i zawsze są jednorodne.

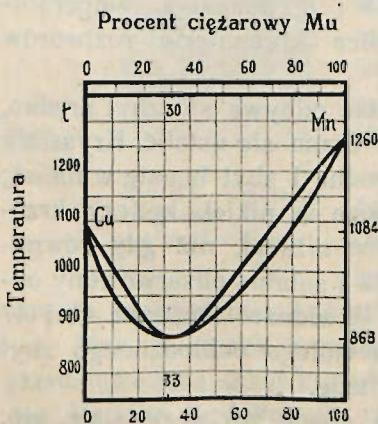
Roztwory stałe związków chemicznych. Związki chemiczne, tworzące ciągłe roztwory stałe pomiędzy sobą lub z metalami, ujawnia-

ją się przez krzepnięcie przy stałej temperaturze, jak to widać na rys. 49. Gdy punkt topnienia związku chemicznego leży niżej od punktu topnienia składników, trudno jest rozpoznać na podstawie analizy termicznej, czy mamy do czynienia z minimum krzywej, czy ze związkiem chemicznym. Można by w tym wypadku, używając wielkich ciśnień, skonstatować, że

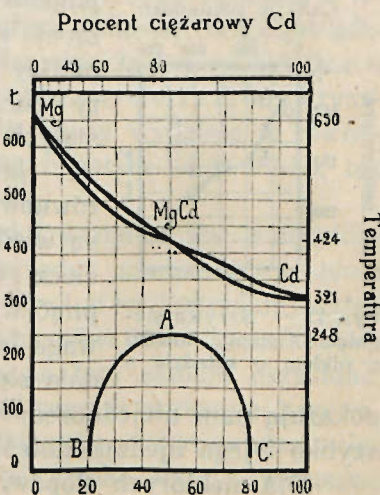


Rys. 46 i 47 — Ujednolnienie roztworu stałego przez wyżarzenie. *Na lewo*: bronz, zawierający 4% atomowo cyny po odlaniu; *na prawo*: tenże bronz po wyżarzeniu. Pow. 18× (Heycock i Neville, 1904)

położenie minimum się przesuwają, zaś położenie związku się nie zmienia, lecz ten sposób nie ma znaczenia praktycznego i lepiej odnieść się do metod elektrycznych, by rozstrzygnąć kwestję.



Rys. 48 — Miedź-mangan. Topliwość według Zenczużnego (1908)



Rys. 49 — Magnez-kadm. Topliwość według Bruniego i Sandonniego (1912)

Roztwory stałe graniczne. Rozpuszczalność metali w stanie stałym może być częściowa nawet wtedy, gdy w stanie ciekłym rozpuszczają się one w każdym stosunku.

Badając te stopy pod mikroskopem widzimy, że pozostają one jednorodne aż do pewnego składu. Począwszy od tego składu stopy stają się niejednorodne z powodu pojawienia się nowego składnika, tworzącego z pierwszym mieszaninę, w której zawartość tego nowego składnika coraz bardziej wzrasta. Wkońcu cały stop jest utworzony przez ów składnik i znowu staje się jednorodny. Stopy jednorodne są roztworami stałymi jednego metalu (lub związku chemicznego) w drugim, zaś stopy niejednorodne są utworzone przez mieszaniny obu roztworów stałych granicznych.

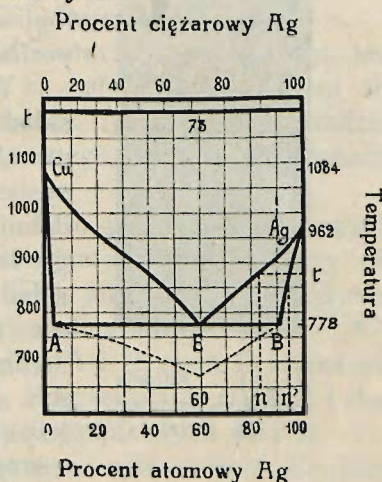
Krzywe krzepnięcia tych stopów mogą posiadać punkt eutektyczny lub punkt przejścia; należy więc rozważyć kolejno te dwa przypadki.

Jako przykład pierwszego rodzaju weźmiemy stopy miedzi ze srebrem, których krzywa topliwości znajduje się na rys. 50.

Likwid składa się z dwu krzywych, przecinających się w punkcie E; solidus, składający się z krzywych Cu—A, Ag—B i prostej A—B, wskazuje nam zarazem, jak dla ciągłych roztworów stałych, temperaturę końca krzepnięcia i skład kryształów, pozostających w równowadze z cieczą.

Widzimy, że ciekły stop, którego skład odpowiada punktowi E, pozostaje w równowadze z kryształami roztworów stałych granicznych, których skład podają punkty A i B. Zmienność systemu wynosi zatem $V = 2 + 1 - 3 = 0$ i oba roztwory stałe graniczne osadzają się równocześnie przy stałej temperaturze.

Krzepnięcie stopu o składzie n zacznie się tedy przy temperaturze t , a kryształy, które się przytem wydzielą, będą miały skład n' . W miarę, jak ciecz będzie ubożała w srebro, skład kryształów będzie się zmieniał wskutek dyfuzji, a gdy ciecz osiągnie skład eutektyczny E, wydzielone kryształy będą miały skład granicznego roztworu stałego, odpowiadający punktowi B. Wtedy pozostały ciekły



Rys. 50 — Miedź-srebro. Topliwość według Łepkowskiego (1908)

Ag



Cu

Rys. 51 — Filjacja
miedzi ze srebrem
(Le Grix)

pozostaje w równowadze. Punkt D, w ten sposób określony, nosi nazwę *punktu przejścia*, a pozioma DB zowie się *linią przejścia*.

Zobaczmy, jak się będzie odbywało krzepnięcie tych stopów.

Stopy o składzie pośrednim pomiędzy czystym srebrem a punktem D, zarówno jak i pomiędzy czystą platyną a punktem B, skrzepną jako roztwory stałe według praw już wyprowadzonych.

Ciecz w D zacznie wydzielać kryształy A (lub kryształy B, które się natychmiast przeobrażą w kryształy A), a następnie proces krzepnięcia będzie się odbywał jak u zwyczajnych roztworów stałych.

stop skrzepnie przy 778° w postaci mieszaniny eutektycznej, która otoczy pierwotne kryształy.

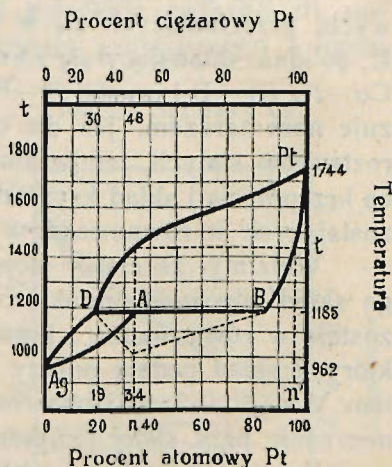
Granice roztworu stałego podają zerowe rzędne krzywej czasu trwania krystalizacji eutektycznej, wykreślonej jako linia kreskowana pod linią solidusu eutektycznego.

Budowa stopów miedzi ze srebrem jest widoczna na ich filjacji (rys. 51).

Przejścia. Stopy srebra z platyną, badanymi krograficznie, okazują się też jako częściowo rozpuszczalne, lecz ich krzywa topliwości, wykreślona na rysunku 52, nie posiada punktu eutektycznego.

Widzimy na wykresie, iż ciecz, której skład reprezentuje punkt D, pozostaje w równowadze z kryształami w A i B. Zmienność systemu jest zatem $V = 2 + 1 - 3 = 0$ podobnie jak w przypadku punktu eutektycznego, lecz zachodzi ta zasadnicza różnica, że skład cieczy

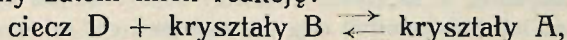
nie jest pośredni między składami kryształów, z którymi ona



Rys. 52 — Srebro-platyna. Topliwość według Doerinczela (1907)

Krzepnięcie stopu, którego skład n odpowiada punktowi A, zacznie się przy temperaturze t przez wydzielenie kryształów o składzie n' . W miarę, jak ciecz będzie ubożała w platynę, skład kryształów będzie się zmieniał przez dyfuzję, a gdy ciecz osiągnie skład punktu przejścia D, wydzielone kryształy będą miały skład określony przez punkt B. Będziemy więc wtedy mieli współistnienie kryształów B i cieczy D; jeśli ta ciecz zuboży się w platynę przez najmniejsze chociażby nowe wydzielenie się kryształów, kryształy B przestaną być w równowadze z cieczą i częściowo przejdą w kryształy A, przez co ciecz wzbogaci się w platynę i równowaga na pewien czas ustali się na nowo.

Będziemy zatem mieli reakcję:



która będzie zachodziła przy stałej temperaturze 1185° (system jest niezmienny) i będzie trwała tak długo, aż cały stop przemieni się w kryształy A, ponieważ wzięliśmy ciecz o tym właśnie składzie. Punkt A nosi nazwę *punktu perytektycznego* i odpowiada *stopowi perytektycznemu*.

Gdy weźmiemy stop pomiędzy D i A, to, po przemianie wszystkich kryształów B w kryształy A, pozostanie nadmiar cieczy D; krzepnięcie będzie się odbywało tedy dalej, jak u zwyczajnych roztworów stałych i otrzymany stop będzie jednorodny.

Lecz jeśli weźmiemy stop pomiędzy A i B, ciecz D wyczerpie się wpierw, zanim wszystkie kryształy B przemienią się w A i stop będzie mieszaniną obu roztworów stałych granicznych A i B.

Z reakcji w punkcie perytektycznym, odbywającej się przy stałej temperaturze, możemy skorzystać jak z reakcji w punkcie eutektycznym i wykreślić pod linią przejścia krzywą czasu trwania krzepnięcia izotermicznego (oznaczoną linią kreskowaną); krzywa ta będzie miała maximum, odpowiadające punktowi perytektycznemu A i zerowe rzędne w punktach D i B.

Rozpatrywaliśmy przykłady, w których oba składniki tworzyły roztwory stałe graniczne, lecz znane są także przypadki, iż jeden ze składników tworzy roztwory stałe, podczas gdy drugi się wydziela w stanie czystym. Np. w stopach ołowiu z bizmutem, bizmut rozpuszcza w stanie stałym około 3% ołowiu, lecz sam nie jest w nim rozpuszczalny.

Połączenie chemiczne może rozpuszczać w sobie w stanie stałym oba swe sąsiednie składniki, mówimy wtedy, że jest ono otoczone roztworami stałymi.

Roztwory stałe graniczne stanowią typ najczęściej spotykany wśród stopów i możnaby nawet sądzić (Guertler, 1909) że to, co się zazwyczaj uważa za kryształy czystych metali, należałoby raczej, z większą słusnością, rozpatrywać jako kryształy bardzo rozcieńczonych roztworów stałych.

Podział krzywych topliwości. Obie krzywe topliwości wykreślone dla granicznych roztworów stałych (rys. 50 i 52) można uważać jako typowe, gdyż z nich wyprowadzić się dają krzywe dla mieszanin i ciągłych roztworów stałych.

Zakładając, że roztwory stałe graniczne dążą do zera, widzimy, że rys. 50 będzie się zgadzał w ogólnych zarysach z rys. 36, zaś rys. 52 z rys. 41. Natomiast zakładając, że oba roztwory stałe graniczne zbliżają się ku sobie i dążą do zlania się całkowitego, można wyprowadzić rys. 48 z rys. 50, oraz rys. 44 z rys. 52.

Krzywe topliwości, a raczej ich fragmenty między dwoma sąsiednimi składnikami (metalami lub połączeniami) dają się więc podzielić na krzywe z minimum i krzywe stale się wznoszące, zależnie od postaci likwidusu.

Krzywe z minimum charakteryzuje obecność stopu topiącego się w temperaturze stałej i niższej od temperatur topnienia obu składników. Gdy wydzielają się kryształy czystych składników lub roztworów stałych granicznych, to minimum krzywej stanowi punkt eutektyczny. Wykresy 36, 48 i 50 są przykładami tych krzywych.

Krzywe wznoszące się charakteryzują stopy, których krzepnięcie poczyną się w temperaturach pośrednich między temperaturami krzepnięcia obu składników i odbywa się zawsze w obrębie dwóch temperatur. Gdy wydzielają się kryształy roztworów stałych granicznych, krzywe te posiadają punkt przejścia, który się zlewa z jednym z metali, gdy mamy kryształy czystych składników, a znika w przypadku ciągłych roztworów stałych. Wykresy 41, 44 i 52 podają nam przykłady tych krzywych.

ZWIĄZKI CHEMICZNE NIETRWAŁE

Dysocjacja przed stopieniem. Jeśli związek chemiczny rozkłada się przed stopieniem, postać krzywych topliwości może z tego powodu ulec bardzo znacznej zmianie, lecz zawsze jest rzeczą możliwą odnaleźć tę zmianę na podstawie rozumowania, wychodząc z krzywych normalnych.

Zajmiemy się tutaj jedynie wypadkami najczęściej spotykającymi, mianowicie, gdy dysocjację połączenia ujawnia prosta pozioma (maximum niewłaściwe) lub punkt przejścia.

Krzywa topliwości stopów glinu z wapniem jest przykładem (rys. 53) pierwszego przypadku. Połączenie Al_3Ca , które powinnyby stanowić maximum krzywej topliwości, rozkłada się przy 692° ; stopy, w których ono najpierw się zestala, będą zatem cieczami powyżej tej temperatury, a prosta AB zastąpi maximum krzywej topliwości.

Rozważymy tedy krzepnięcie stopów, których skład jest zawarty pomiędzy punktami A i B, gdyż poza temi granicami odbywa się ono normalnie.

W stopie, którego skład odpowiada Al_3Ca , tworzy się połączenie, które się w tej samej chwili zestala. Zachodzi więc reakcja chemiczna w warunkach równowagi, tak że przy określaniu zmienności systemu będziemy musieli zastosować wzór ogólny $V = n - c + p - \varphi$ (str. 53). Mamy tu do czynienia z dwoma składnikami (Al i Ca), jedną reakcją chemiczną zachodzącą pomiędzy nimi ($c = 1$), jednym czynnikiem fizycznym wpływającym na równowagę (temperatura) i dwiema fazami (ciekła i stała). Zmienność systemu będzie $V = 2 - 1 + 1 - 2 = 0$, a więc tworzenie się i krzepnięcie związku chemicznego odbywać się będzie przy temperaturze stałej.

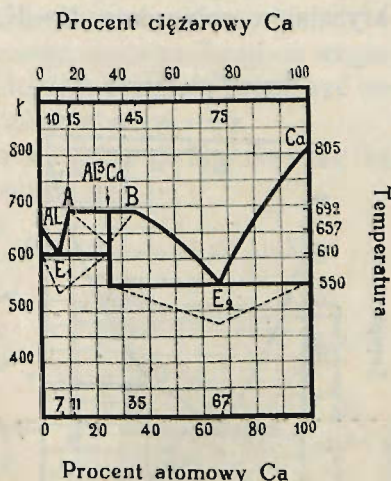
Gdyby związek chemiczny był już częściowo utworzony w stopie ciekłym, mielibyśmy do czynienia ze stopem pseudo-podwójnym ($n = Al + Ca + Al_3Ca$) i z systemem jednozmiennym.

W stopach, których skład jest zawarty między punktem A a związkiem, zacznie się krzepnięcie również przy 692° utworzeniem i zestaleniem się połączenia. Ciecz będzie się zatem wzbogacała w glin w stałej temperaturze, a skoro jej skład osiągnie punkt A, krzepnięcie zakończy się w sposób normalny, jak u stopów zwyczajnych.

Analogicznie będzie się odbywało krzepnięcie stopów o składzie pośrednim między połączeniem a punktem B.

Jeśli zbudujemy krzywą przystanków (wykreśloną linią kreskowaną), odnośnie do utrzymywania się temperatury 692° , to maximum jej odpowiadać będzie połączeniu i służyć do jego oznaczenia. Prócz tego związek Al_3Ca , który nie tworzy stałych roztworów ani z glinem, ani z wapniem, będzie oznaczony przez zerowe rzędne krzywych przystanków, odnoszących się do punktów eutektycznych E_1 i E_2 .

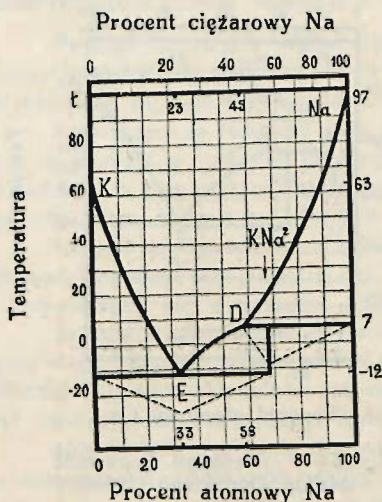
Dysocjacja na linii przejścia. Połączenie chemiczne, które się rozkłada przed stopieniem, może również być wskazane punk-



Rys. 53 — Glin-wapń. Topliwość według Dońskiego (1908)

tem i linią przejścia, jak to pokazuje nam wykres stopów potasu ze sodem (rys. 54).

Widzimy na nim, iż krzywa E—D odpowiada wydzielaniu się kryształów połączenia Na_2K , zaś krzywa Na—D wydzielaniu się kryształów sodu. Punkt przecięcia tych krzywych D znajduje się w temperaturze 7° , powyżej której połączenie Na_2K nie jest trwałe.



Rys. 54 — Potas-sód. Topliwość według von Rossen Haggendijka (1912)

Stopy, których skład jest pośredni pomiędzy składem punktu D a czystym potasem, krzepną w sposób normalny, należy zatem zająć się tylko stopami pomiędzy punktem D a sodem.

Krzepnięcie stopu, odpowiadającego związkowi Na_2K , rozpocznie się, jak to widzimy na wykresie, około temperatury 20° wydzielaniem się kryształów sodu, przyczem ciecz wzbogaci się w potas. W temperaturze 7° będziemy mieli obok kryształów sodu ciecz w składzie D. Ponieważ w tej temperaturze połączenie Na_2K staje

się trwałem, pocznie się ono tworzyć kosztem cieczy i kryształów. Jak długo w układzie będą trzy fazy (ciecz, Na i Na_2K), będzie on niezmienny, a reakcja będzie się odbywała przy stałej temperaturze. Ponieważ wzięliśmy stop odpowiadający połączeniu, więc ciecz i sól zamienią się całkowicie na kryształy Na_2K . Reakcja odbywa się analogicznie, jak w punkcie perytektycznym (str. 71).

W stopie, którego skład jest pośredni pomiędzy składem punktu D a połączeniem, pozostanie po przemianie wszystkich kryształów sodu na Na_2K nadmiar cieczy, która wydzieli kryształy połączenia w myśl krzywej D—E i proces krzepnięcia zakończy się w punkcie eutektycznym E. Będziemy mieli zatem kryształy Na_2K otoczone stopem eutektycznym ($\text{Na}_2\text{K} + \text{K}$).

Natomiast podczas krzepnięcia stopów bogatszych w sól, aniżeli połączenie, ciecz się wyczerpie przed końcem przemiany kryształów sodu i stop będzie mieszaniną sodu i połączenia.

Położenie związku Na_2K wskazuje maximum krzywej przystanków, wykreślonej dla przemiany, oraz zerowa rzędna krzy-

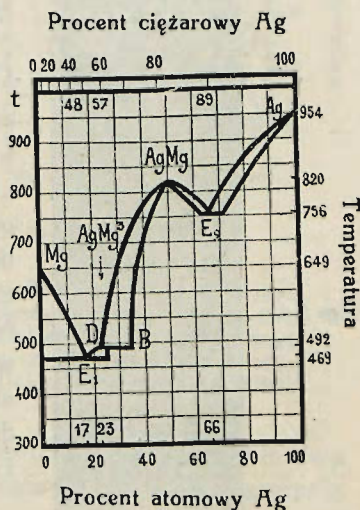
wej przystanków, odnoszącej się do punktu eutektycznego E, połączenie nie tworzy bowiem roztworów stałych ani z potasem, ani ze sodem.

Dysocjacja na rzecz innego związku. Dysocjacja związku chemicznego przed topieniem odbywa się niekoniecznie na rzecz składających go metali. Inny związek, o ile jest trwały, może podkażdy względem odegrać tu rolę metalu, tak, że produktem rozkładu może być zarówno metal, związek chemiczny lub ich roztwory stałe.

Stopy magnezu ze srebrem, tworzące połączenia Mg_3Ag i $MgAg$, będą nam służyły jako przykład (rysunek 55).

Połączenie $MgAg$ wskazuje maximum krzywej, oraz krzepnięcie przy stałej temperaturze. Tworzy ono ze srebrem dwa graniczne roztwory stałe, oraz mieszanie tych roztworów, podobnie jak miedź ze srebrem.

Pomiędzy magnezem a połączeniem $MgAg$ krzywa ma tę samą postać, jak pomiędzy potasem a sodem, gdyż związek Mg_3Ag zaznacza się na niej punktem przejścia przy 492° . Krzywa D—E, odpowiada wydzielaniu się kryształów Mg_3Ag , podczas gdy wzdłuż krzywej $AgMg$ —D wydzielają się kryształy roztworu stałego magnezu w związku $MgAg$. Połączenie Mg_3Ag utworzy się zatem przez działanie cieczy o składzie D na kryształy roztworu stałego o składzie B.



Rys. 55 — Magnez-srebro.
Topliwość według Żemczu-
znyego (1906)

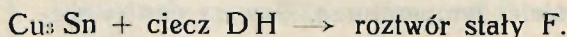
Można łatwo sprawdzić budowę, którą właśnie podaliśmy, na filjacji stopów magnezu ze srebrem (rys. 56). Należy zauważyć, że roztwór stały związku $AgMg$ w srebrze ulega o wiele łatwiej wytrawieniu, aniżeli takiż roztwór w związku $AgMg_3$; jestto wypadek dość rzadki, że na podstawie mikrografii można określić położenie związku chemicznego, otoczonego roztworami stałymi.

Obecność roztworów stałych. Warunki tworzenia się związku chemicznego są nieco zmienione, gdy się w nim rozpuszczają sąsiednie składniki i tworzą roztwory stałe graniczne.

Jako przykład weźmiemy wykres topliwości stopów miedzi z cyną (rys. 57), którego szczegółami zajmować się będziemy jeszcze niejednokrotnie.

Miedź daje z cyną trzy związki: Cu_4Sn , Cu_3Sn i CuSn . Związek Cu_4Sn krzepnie przy 750° i tworzy z miedzią roztwory stałe graniczne, jak srebro z platyną (str. 70).

Dwa inne związki chemiczne powstają przez reakcję pomiędzy płynem i pierwotnym osadem krystalicznym. Związek Cu_3Sn tworzy się koło 658° w punkcie perytektycznym P przez działanie płynu D na kryształy roztworu stałego B. Związek powstaje w stanie czystym, lecz zdolny jest do rozpuszczania cyny. Wobec tego w stopach o większej zawartości cyny niż Cu_3Sn zachodzi dalsza reakcja:

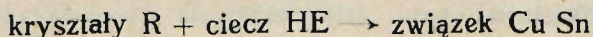


Wogóle, gdy formujący się związek nie tworzy roztworów stałych z osadzającym się pierwotnie składnikiem, z którego powstaje, punkt perytektyczny odpowiada dokładnie położeniu związku chemicznego i może służyć do jego określenia. Natomiast, gdy związek nietrwały przy wyższych temperaturach tworzy roztwór stały z osadzającym się pierwotnie składnikiem, punkt perytektyczny odpowiada nie związkowi, lecz granicy roztworu stałego.

Zachodzi to dla związku CuSn rozpuszczającego związek Cu_3Sn . Roztwór stały R tworzy się przy temperaturze 420° przez działanie płynu H na kryształy F: kryształy F + ciecz H \rightarrow kryształy F.

Gdy stosunek metali w stopie odpowiada składowi CuSn , ten związek chemiczny tworzy się przez dalszą reakcję pozostałej cieczy na kryształy wytworzonego roztworu stałego. Istotnie, ciecz została wyczerpana, gdyby powstałe kryształy odpowiadały związkowi CuSn , a więc pozostaje jej nadmiar,

gdy się tworzą kryształy o składzie R, co daje podstawę do nowej reakcji, zachodzącej przy temperaturze zmiennej pomiędzy 420° i 225° i kończącej się w punkcie G:

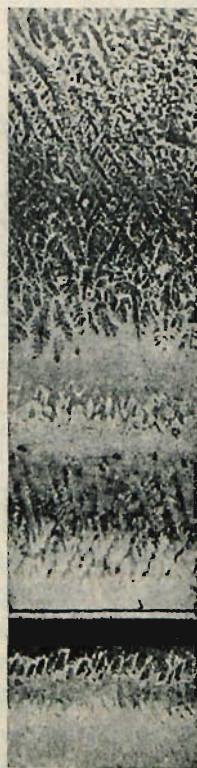


Mg

Mg₃Ag

MgAg

Ag



Rys. 56 — Filiacja magnezu ze srebrem (Le Grix)

Przez zbyt szybkie studzenie możnaby tedy otrzymać w próbce o składzie Cu Sn cztery stałe fazy miast jednej, gdyż oprócz kryształów Cu Sn, Cu_3Sn i roztworu stałego R znaleźlibyśmy jeszcze cynę znajdującą się w stopie eutektycznym E, który krzepnie na ostatku. Przypadek ten daje się częstokroć zauważyć.

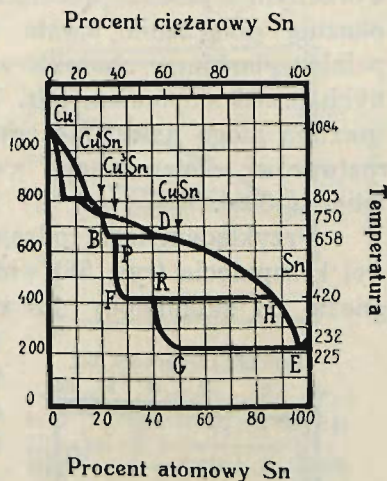
Jeżeli związek chemiczny, tworzący się na linii przejścia roztwiera oba sąsiednie składniki, nie oznacza go na wykresie żaden punkt szczególny, tak, że nie można przez analizę termiczną określić dokładnie jego położenia.

Stopy pseudo-podwójne. Niektóre połączenia rozpadają się częściowo w stanie ciekłym i pozostają w równowadze z produktami dysocjacji. Mamy zatem do czynienia z układem pseudopodwójnym, zawierającym trzy składniki miast dwóch (Roozeboom i Aten, 1905).

W stopach pseudo-podwójnych wyróżniają się szczególnie dwa przypadki, mianowicie częściowa dysocjacja w punkcie topnienia i powyżej linii przejścia.

Częściowa dysocjacja związku przy topieniu nie jest zjawiskiem rzadkiem. Przy krzepnięciu stopu, odpowiadającego związkowi, mamy więc do czynienia z trzema składnikami (dwa metale i związek), jedną reakcją chemiczną pomiędzy niemi, jednym czynnikiem fizycznym i dwiema fazami (ciekła i stała). Wzór ogólny reguły faz (str. 53) daje więc $V = 3 - 1 + 1 - 2 = 1$, a ponieważ skład fazy ciekłej jest z góry określony (odpowiada związkowi), tem samem jest też określona temperatura początku krzepnięcia. Ponieważ skład cieczy nie ulega zmianie przez wydzielenie się kryształów związku, warunki równowagi również się nie zmieniają i cały proces krzepnięcia stopu będzie się odbywał przy stałej temperaturze, jak w systemie niezmiennym.

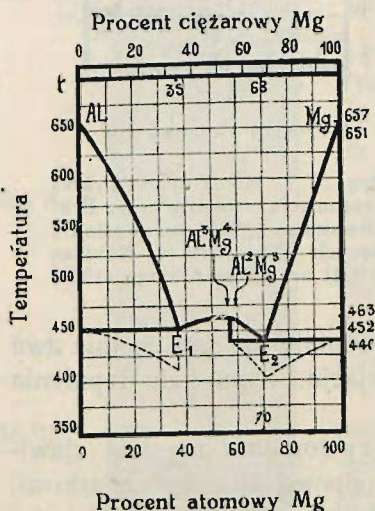
Krzepnięcie to będzie się jednak odbywało przy niższej temperaturze, niż gdyby połączenie było niez dysocjowane. Maxima



Rys. 57 — Miedź-cyna. Wykres krzepnięcia ustalony przez Broniewskiego (1915) na podstawie danych Heycocka i Nevillea (1904) oraz Sławińskiego (1913)

wykresu krzepnięcia, które wskazują owe połączenia, mają tedy wierzchołek zaokrąglony, pośredni pomiędzy kształtem ostrym, wyworzonym przez przecięcie dwu krzywych topliwości, który okazują połączenia trwałe w stanie ciekłym, a kształtem zupełnie płaskim, charakterystycznym dla połączeń dysocjujących przed stopieniem (str. 73). W tych stopach pseudo-podwójnych maxima mogą nawet nie odpowiadać związkowi chemicznemu, lecz rozтворowi stałemu tego związku, jak to wykazał H. Le Chatelier (1896).

Przykładem tego rodzaju są stopy glinu z magnezem. Na krzywej krzepnięcia (rys. 58) widzimy maximum dla 57% atomowo magnezu, co skłaniałoby do wniosku, iż odpowiada ono połączeniu Al_3Mg_4 , gdy tymczasem metody elektryczne pokazują nam, że mamy do czynienia z połączeniem Al_2Mg_3 dla 60% magnezu.



Rys. 58 — Glin-magnez. Topliwość według Grube'ego (1905)

Pomiędzy tem maximum a pierwszym punktem eutektycznym (E_1) nie można było określić solidusu i budowa jest nieustalona; stwierdzimy później zapomocą metod elektrycznych obecność w tych granicach związku $AlMg$.

W uważanym przypadku można było raczej oczekiwać, iż połączenie będzie trwałe w stanie ciekłym, niema bowiem żadnej przyczyny, któraby nas skłaniała do kojarzenia zjawisk niezależnych, jakimi są dysocjacja i topnienie. Natomiast w wypadku połączenia utworzonego na linii przejścia i nietrwałego w wyższej tem-

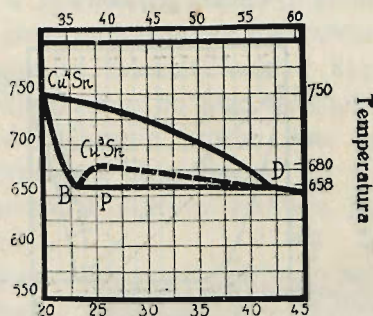
peraturze możnaby się spodziewać zupełnej dysocjacji w stanie ciekłym.

Jeśli dysocjacja powyżej linii przejścia jest niezupełna, w stopie pseudo-podwójnym zachodzi reakcja poboczna. Mianowicie niezdysojowana część połączenia posiada swoją własną temperaturę krzepnięcia, przy której się ona zestali w formie nietrwałej.

W temperaturze zestalania się połączenia w stanie nietrwałym krzywe stygnięcia wskażą zjawisko cieplne, które można przedstawić na wykresie w postaci krzywej dodatkowej.

Stopy miedzi z cyną zdają się służyć w tym wypadku jako przykład, jak to widać na części ich wykresu krzepnięcia (rys. 59). Podczas gdy połączenie Cu_3Sn krzepnie w stałej temperaturze 750° , związek Cu_3Sn jest nietrwały w stanie stałym powyżej 658° i tworzy się, jak wiemy (str. 76), w punkcie perytektycznym P działaniem cieczy D na kryształy roztworu stałego B. Do normalnego kształtu wykresu dołącza się krzywa B — Cu_3Sn — D, która wskazuje osadzanie się połączenia Cu_3Sn w stanie nietrwałym. Jeśli stygnięcie odbywa się dostatecznie powoli, kryształy te rozkładają się w miarę tworzenia na kryształy zbliżone pod względem składu do B i na ciecz zbliżoną do D, pozostające w równowadze przy uważanej temperaturze; natomiast, gdy stygnięcie jest dosyć szybkie, kryształy połączenia przechodzą w zakres temperatury, gdzie są trwałe.

Procent ciężarowy Sn

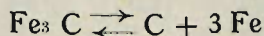


Procent atomowy Sn

Rys. 59 — Miedź-cyna. Wykres krzepnięcia pomiędzy 20% a 45% atomowo cyny ustalony przez Broniewskiego (1915) na podstawie danych Heycocka i Neville'a (1904) oraz Sławińskiego (1913)

Stopy żelaza z węglem. Ciekły stop żelaza z węglem może krzepnąć pod dwiema postaciami. Jeżeli oziębianie jest szybkie, węgiel przejawia się w formie związku chemicznego Fe_3C zwanego *cementytem* i tworzy *biały surowiec*. Natomiast, gdy oziębianie jest powolne, węgiel osiada jako *grafit* dając *surowiec szary*.

Zjawiska te mogą być objaśnione przez hipotezę stopów pseudopodwójnych, gdyż cementyt ulega prawdopodobnie częściowemu rozkładowi w ciekłym stopie przed krzepnięciem:

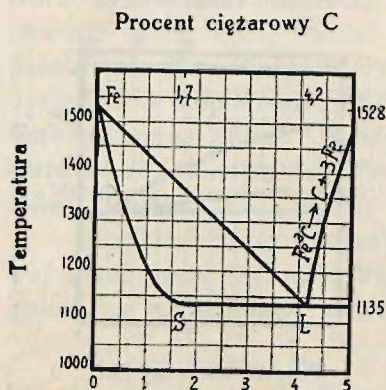


Z tego układu, będącego w równowadze, wydzieli się to z trzech ciał, którego granica rozpuszczalności jest najpierw przekroczona przez obniżenie temperatury.

W stopach bogatych w żelazo jest przekroczona granica rozpuszczalności właśnie żelaza w temperaturze podanej przez krzywą Fe—L (rys. 60); osadza się zatem roztwór stały bogaty w żelazo w myśl krzywej Fe—S.

Krzywą osadzania się żelaza przecina krzywa osadzania się cementytu, który osiąga granicę rozpuszczalności wprzód, niż grafit. W punkcie przecięcia L obu krzywych przy 1135° i dla 4,2% za-

wartości węgla osadza się stop eutektyczny, noszący nazwę *ledeburytu* (na cześć Ledebura). Ten stop eutektyczny jest utworzony przez mieszaninę cementytu z roztworem stałym granicznym o zawartości węgla 1,7%.



Rys. 60 — Żelazo-węgiel. Topliwość według Goerensa (1907) i Wüsta (1909)

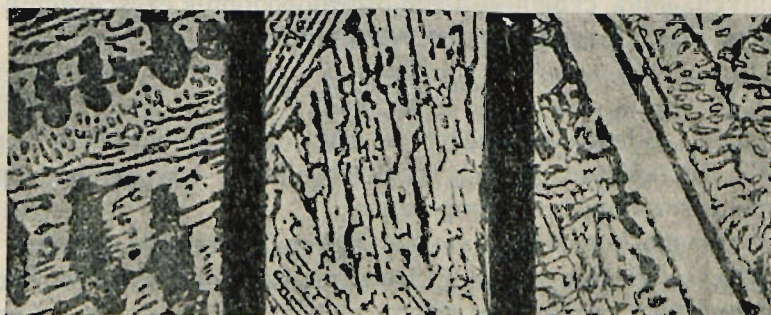
Stop skrzepły składa się tedy z roztworu stałego, jeśli zawiera mniej, niż 1,7% węgla; powyżej tego granicznego stosunku zawiera on ledeburyt, który otacza bądź to kryształy roztworu stałego granicznego, bądź to kryształy cementytu.

Całokształt tej budowy uwidoczniiony jest na filjacji białego surowca (rys. 61). W surowcu hipo-eutektycznym, o mniejszej niż eutektyka zawartości węgla, ciemne dendryty roztworu stałego (uległego przemianom po skrzepnięciu) otoczone są przez ledeburyt; natomiast w surowcu hiper-eutektycznym dają się zauważyć białe kryształy ce-

surowiec
hipo-eutektyczny

eutektyka

surowiec
hiper-eutektyczny



3,9% C

4,2% C

4,8% C

Rys. 61 i 62 — Biały surowiec. Na górze: filjacja od 3 do 5% węgla pow. 75× (Le Grix); na dole: próbki białych surowców przy pow. 750× (Goerens, 1907)

mentytu na szarem tle ledeburytu. Rysunek 62 przedstawia budowę białych surowców przy silniejszym powiększeniu.

Wydzielony cementyt nie jest trwały. W ciekłym stopie jest rozłożony tylko częściowo, pozostając w równowadze z produktami dysocjacji; natomiast w stanie stałym ulega całkowitemu rozkładowi na grafit i roztwór stały graniczny, bogaty w żelazo. Rozkład każdego kryształu cementytu następuje bezpośrednio po jego wydzielaniu się, jeśli stygnięcie odbywa się dostatecznie powoli, tak, że krzywa dysocjacji cementytu jest identyczna z likwidusem.

Kryształy grafitu zostają uwidocznione w szarym surowcu już przez polerowanie próbki (rys. 63). Przy całkowitym rozkładzie cementytu, szary surowiec składałby się wyłącznie z żelaza i grafitu. Jednakże drobne kryształy cementytu ulegają rozkładowi bardzo powoli, tak, że surowce zawierające mniej niż 0,9% węgla cementytowego z trudnością tylko dają się otrzymać bez dodatku krzemu, który ułatwia przemianę.

Topnienie surowca szarego zaczyna się zapewne dyfuzją grafitu w żelazie w stanie stałym (por. str. 62). Ta reakcja odbywa się bardzo powoli, stąd wynika przy zwyczajnej szybkości ogrzewania znaczne opóźnienie w topnieniu, które odbywa się około 1200°, podczas gdy krzepnięcie kończy się przy 1135° według dawniejszych lub przy 1139° według nowszych badań.

Wyjaśnienie zjawisk obserwowanych w stopach żelaza z węglem przy pomocy wykresu, który właśnie podaliśmy, pochodzi od Goerensa (1907), a zostało rozwinięte przez Wüsta (1909). Nie jest ono jedynie możliwe, jak to zobaczymy w rozdziale poświęconym równowadze niestajej.

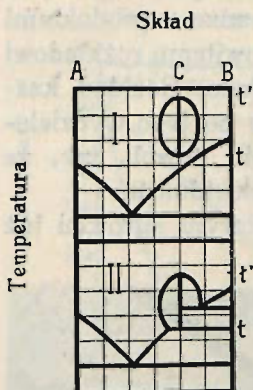
Tworzenie się związków w cieczy. Niektóre połączenia tworzą się jedynie w temperaturze, w której przynajmniej część stopu jest w stanie ciekłym.

Weźmy pod uwagę dwa składniki A i B (I, rys. 64), które nie tworzą związków chemicznych w stanie stałym. Jeśli ogrzewać będziemy ciekły stop, odpowiadający połączeniu C, do temperatury t , połączenie się utworzy i stop skrzepnie; stopi się on napowrót dopiero w temperaturze t' , która jest temperaturą topnienia połączenia. Stopy o składzie zbliżonym do połączenia krzepną później a topią się wcześniej od niego; możemy tedy wykresić na wykresie krzywą zamkniętą, odpowiadającą stopom powtórnie skrzepłym.



Rys. 63 — Szary surowiec o 5% węgla. Kryształy grafitu na niewytrawionem tle. Pow. 18× (Benedicks, 1906)

Jeśli temperatura t tworzenia się połączenia znajduje się poniżej likwidusu (II, rys. 64), wówczas wskazuje ją punkt przejścia i krzywa topliwości może częściowo cofnąć się wstecz tworząc maximum. W tym wypadku mamy najczęściej do czynienia ze stopami pseudo-podwójnymi. Według badań Ruffa (1911) i Wittoria (1912) ten kształt krzywej jest właściwy stopom żelaza z węglem, gdzie cementyt (Fe_3C) jest trwały tylko między 1700° a 2000° .



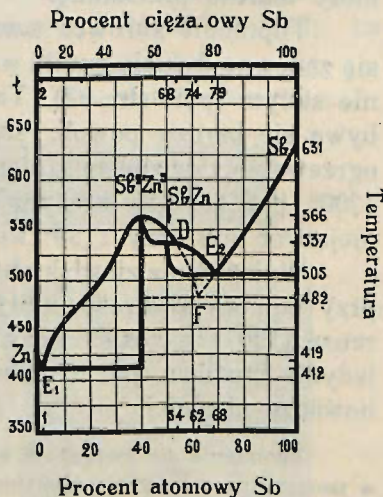
Rys. 64 — Schematy tworzenia się połączenia w cieczy

Równowaga niestała. Równowaga stała w stopach nie zawsze ustala się odrazu, jak to widzieliśmy przy powolnem tworzeniu się połączeń (por. str. 66).

Również można oziębic ciekły stop poniżej temperatury, w której on krzepnie nie wywołując jednakże krzepnięcia; jest to zjawisko przechłodzenia. Lecz skoro tylko zarodek krystaliczny utworzy się samorzutnie lub też zostanie wprowadzony do cieczy, przechłodzenie ustępuje, cała masa krzepnie, a wskutek wydzielania się ciepła, temperatura podnosi się aż do normalnej temperatury krzepnięcia.

Może się zdarzyć, iż ciecz przechłodzona, której temperaturę obniżamy, napotka nowy układ równowagi, mniej trwały, niż układ normalny, lecz w stosunku do którego nie jest ona przechłodzona. Ten stan, mniej trwały z obu stanów równowagi możliwych przy tej samej temperaturze, zowie się równowagą niestłą.

Jako przykład weźmiemy stopy cynku z antymonem, których krzywa krzepnięcia jest wykreślona na rys. 65. W normalnym stanie równowagi stopy te tworzą dwa połączenia: Zn_3Sb_2 , które wskazuje maximum krzywej przy 566° i ZnSb , ujawniające się punktem przejścia D przy 537° . Od maximum aż do punktu D krzywa odpowiada zatem wydzielaniu się kryształów Zn_3Sb_2 , zaś od punktu D do punktu eutektycznego E_2 , przy 505° , wydzielaniu się kryształów ZnSb . Lecz ten stan równowagi wytwarza się tylko w obecności zarodków krystalicznych



Rys. 65 — Cynk-antymon. Topliwość według Zemczużnego (1906)

związku Zn Sb; w przeciwnym razie ciecz ulega przechłodzeniu w stosunku do tego związku, a krzepnięcie odbywa się wzdłuż krzywej D—F—E₂ układu nietrwałego z punktem eutektycznym F przy 482°.

Układ nietrwały dąży następnie do przeobrażenia się w układ trwały przez przemianę w stanie stałym.

Zjawiska obserwowane w stopach żelaza z węglem (por. str. 79) można również wyjaśnić przy pomocy podwójnego wykresu, przyjmując istnienie równowagi niestącej.

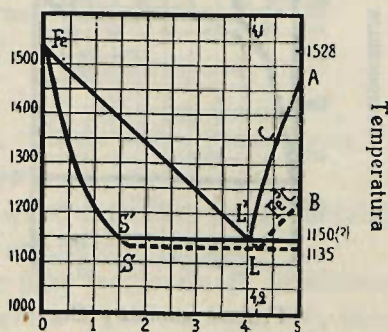
Jest to tłumaczenie najstarsze. Podał je H. Le Chatelier dla wyjaśnienia rezultatów otrzymanych przez Roberts-Austena (1899), a podjął je w kilka lat później Heyn (1904) i Charpy (1905).

Teoria ta przyjmuje, iż system trwały żelazo-węgiel krzepnie w myśl krzywej, wyrysowanej linią pełną (rys. 66). W temperaturze niższej krzepnie system nietrwały żelazo-cementyt, oznaczony linią kreskowaną w części, która nie jest wspólną pierwszemu wykresowi.

Ponieważ trwały system łatwo ulega przechłodzeniu, przeto ciekły stop przechodzi w system nietrwały, który krzepnie bezzwłocznie. Krzepnięcie odbywa się zatem zawsze w myśl systemu nietrwałego żelazo-cementyt, lecz stały stop dąży do powrotnego przejścia w system trwały przez rozkład cementytu, który wydziela kryształy grafitu.

To tłumaczenie często przyjmowano, mimo iż wymaga ono obecności na wykresie kilku krzywych hipotetycznych, gdyż nigdy nie obserwowano krzepnięcia systemu trwałego żelazo-grafit. Tak tedy linie S'L' i LB są hipotetyczne, zaś krzywa L'A, przyjęta jako likwidus na wykresie trwałym zdaje się raczej odpowiadać wydzielaniu się kryształów cementytu, który natychmiast przechodzi w grafit. Podobnie też nigdy nie obserwowano stopu eutektycznego żelaza z grafitem (L'), który ma zawierać 4,1% węgla.

Procent ciężarowy C



Rys. 66 — Żelazo-węgiel. Podwójny wykres krzepnięcia

ROZPUSZCZALNOŚĆ OGRANICZONA

Dwie warstwy cieczy. Gdy dwa metale razem stopione zupełnie się wzajemnie nie mieszają w stanie ciekłym, tworzą one dwie warstwy, jedna nad drugą, zależnie od gęstości i każdy z nich krzepnie w sobie właściwej temperaturze.

Gdy oba metale są wzajemnie częściowo rozpuszczalne, wówczas stanowią one w stanie ciekłym jedną warstwę w granicach rozpuszczalności, zaś dwie dla składów pośrednich.

Ponieważ każda warstwa stanowi jedną fazę, przeto system jest jednozmienny i dla każdej danej temperatury skład obu warstw jest

w zupełności określony. Zmieniając zatem przy stałej temperaturze skład ciekłych stopów, tworzących dwie warstwy, wywołamy zmianę grubości każdej z warstw, lecz nie ich składu.

Weźmy, jako przykład, krzepnięcie stopów miedzi z ołowiem (rys. 67).

Stopy zawierające od 0 do 21% atomowo miedzi stanowią ciecz jednorodną, która krzepnie w myśl krzywej A—Pb, wydzielając kryształy miedzi i proces kończy się przy 327° skrzepnięciem ołowiu.

Stopy, których skład jest zawarty pomiędzy składem punktów A i B, są utworzone w stanie ciekłym przez dwie warstwy.

W temperaturze początku krzepnięcia dolna warstwa zawiera 21%, zaś górna 85% atomowo miedzi.

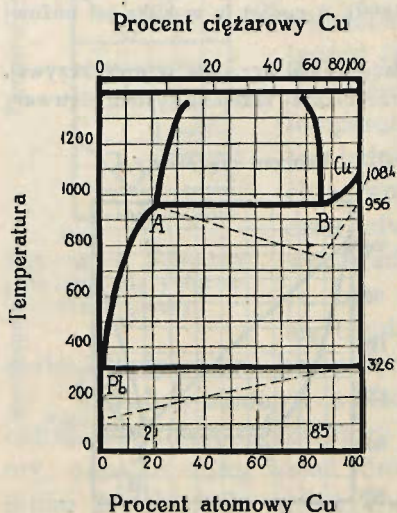
Najpierw poczyną krzepnąć górna warstwa wydzielając miedź. Wskutek pojawienia się stałej fazy układ staje się niezmienny i krzepnięcie odbywa się przy stałej temperaturze 956°. Ponieważ skład faz takiego układu nie może ulec zmianie, przeto ciecz bogata w miedź (Cu=85) rozdziela się na miedź stałą i na ciecz ubogą w miedź (Cu=21). Skoro

ciecz bogata w miedź zniknie, układ stanie się jednorodny i będzie się składał ze stałej miedzi i z jednorodnej cieczy, która krzepnie, jak to już przedtem widzieliśmy.

Stopy zawierające więcej niż 85% miedzi są jednorodne w stanie ciekłym, a początek ich krzepnięcia wskazuje krzywa Cu—B. Wskutek wydzielania się miedzi ciecz wzbogaca się w ołów a skoro skład jej odpowiadać będzie punktowi B, nowe wydzielenie się miedzi powoduje pojawienie się ciekłej warstwy ubogiej w miedź.

Tak więc krzepnięcie stopów ołowiu z miedzią kończy się zawsze przy temperaturze krzepnięcia ołowiu.

Część pozioma AB likwidusu jest charakterystyczna dla stopów tworzących dwie warstwy w stanie ciekłym; krzywa przystanków wykreślona dla tej poziomej posiada maximum, odpowiadające składowi punktu B.



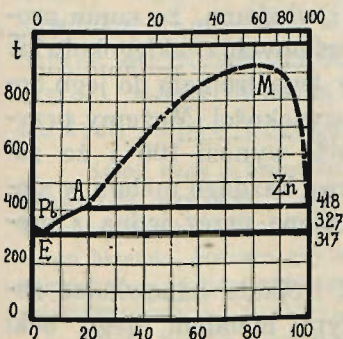
Rys. 67 — Ołów-miedź. Topliwość według Bornemanna i Wagemanna (1913)

Stopy miedzi z kobaltem, których krzywa krzepnięcia jest wykreślona na rys. 68, tworzą także dwie warstwy w stanie ciekłym, gdy ich skład mieści się pomiędzy punktami A i B. Lecz w tym wypadku osadzają się roztwory stałe, miedź bowiem rozpuszcza w stanie stałym 7% kobaltu, zaś kobalt 17% miedzi. W tych granicach stopy miedzi z kobaltem będą zatem jednorodne, zaś dla składów pośrednich będą utworzone przez mieszanie granicznych roztworów stałych.

Wpływ temperatury. Przy ograniczonej rozpuszczalności skład obu ciekłych faz odpowiada granicznemu roztworowi jednego metalu w drugim i zmienia się z temperaturą.

Zazwyczaj wzajemna rozpuszczalność metali wzrasta z temperaturą, tak

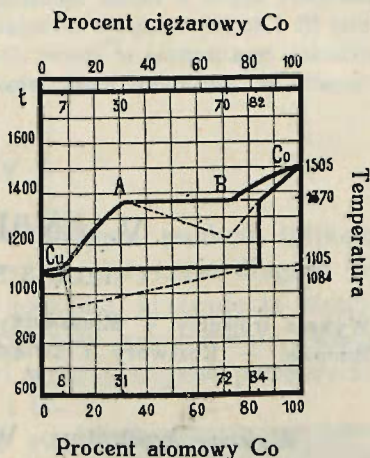
że różnica w składzie obu ciekłych warstw maleje coraz bardziej i nareszcie całkowicie zanika.



Rys. 69 — Ołów-cynk. Topliwość według Arnemanna (1910); rozpuszczalność w stanie ciekłym według Springa i Romanowa (1896)

skład, tak, że ciekły stop staje się jednorodnym.

Dwie warstwy ciekłe objawiają się więc jedynie w obrębie A—M—Zn—A wykresu, gdyż powyżej linii Pb—E—A—M—Zn stop jest jednorodny.



Rys. 68 — Miedź-kobalt. Topliwość według Konstantinowa (1907)

Tak więc przy temperaturze likwidusu stopów ołowiu z cynkiem (rys. 69), dolna warstwa ciekła zawiera około 20 atomowych procentów cynku, gdy warstwę górną tworzy prawie czysty cynk. Próbkę cieczy brane przy rozmaitych temperaturach wskazują na rozpuszczalność zmienną według przerywanej krzywej A—M—Zn. Ramię A—M wskazuje procenty atomowe cynku rozpuszczonego w ołowiu przy rozmaitych temperaturach, ramię Zn—M, procenty ołowiu rozpuszczonego w cynku. W punkcie maksymalnym M obie przecinające się krzywe wskazują ten sam