

VIII. METODY ELEKTRYCZNE

(CZĘŚĆ PRAKTYCZNA)

Próbki. Przygotowywanie próbek. Wyżarzanie w próżni. — **Pomiary.** Opór elektryczny. Stopy ciekłe. Elektryczne krzywe oziębiania. Zdolność termoelektryczna. Napięcie elektrolityczne. — Wykaz prac cytowanych w rozdziałach VII i VIII.

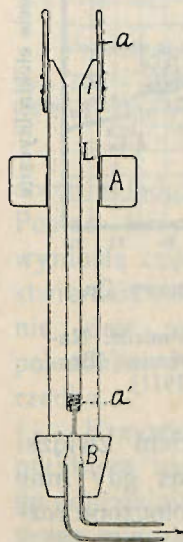
PRÓBKİ

Przygotowywanie próbek. Pomiarów wszystkich własności elektrycznych można dokonać na tej samej próbce; wygodnie jest jej nadać długość około 10 cm, zaś średnicę około 5 mm. Kształt ten zawsze można otrzymać z łatwością w zwyczajnych formach i trzeba użyć specjalnego urządzenia, by zapobiec przedwczesnemu krzepnięciu.

Następujące urządzenia dały zadowalające wyniki w praktyce.

1. Ciekły stop wlewa się do formy ssącej, której schemat widzimy na rys. 124. Forma L, za pośrednictwem przewierconego korka gumowego B, jest połączona z pompą wodną. Rurą azbestową *a* ułatwia szybkie wlewanie stopu, zaś korek azbestowy *a'* nie dopuszcza stopu do wąskiej rurki. Pierścień A ściska zapomocą śruby obie połowy formy.

2. Na rysunku 125 jest podany schemat urządzenia, pozwalającego wciągać stop do rury ze szkła jenajskiego lub stopionego kwarcu. Rurka L w dolnej części jest otwarta na bok, by zapobiec przenikaniu żużli lub warstwy ochronnej soli, pod którą topimy stop; górna jej część jest połączona z pompą elektryczną oporowy F zapobiega przedwczesnemu



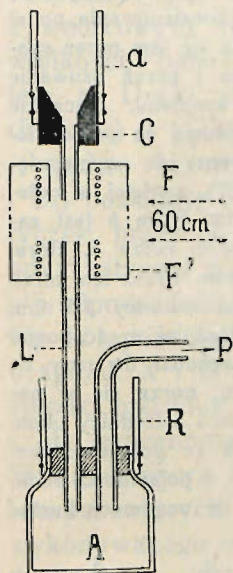
Rys. 124—Forma ssąca (Broniewski, 1911). L — forma, A — pierścień ściskający, B — korek gumowy, *a* i *a'* — azbest. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

wodną. Piec

elektryczny oporowy F zapobiega przedwczesnemu krzepnięciu.

3. Wciąganie stopu do rury może się odbywać w próżni. Rurkę ze stopionego kwarcu, zatopioną na górnym końcu, zanurza się końcem otwartym w ciekłym stopie w próżni; ciśnienie jakiegoś gazu nieczynnego powoduje podnoszenie się stopu, podobnie jak w rurce barometrycznej (Broniewski, 1911).

4. Długoie sztaby, jakich używa się przy badaniu oporu elektrycznego metodą zarejestrowania automatycznego, można odlewać przy pomocy urządzenia, przedstawionego na rys. 126. Rura kwarcowa L, długości 1 m. jest opatrzona u góry lejkiem (C, a); dolny jej koniec znajduje się w naczyniu A, połączonym z pompą ssącą. Środkową część rury ogrzewa się przy pomocy dwu pieców elektrycznych (F i F'), zaś dolną chłodzi stałym bezwodnikiem węglowym, znajdującym się w zbiorniku R. Ciekły stop, wciągany przez pompę, przechodzi szybko przez rozgrzaną część rury i zestala się na chłodnym końcu, uniemożliwiając wypływanie.



Rys. 126 — Aparat do odlewania długich sztab (Broniewski, 1911). L — rura kwarcowa, C — węgiel, a — azbest, F i F' — piece elektryczne, R — zbiornik z tektury, A — szklane naczynie, P — rura wiodąca do pompy ssącej. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości



Rys. 125 — Rura ssąca stop (Stepanow, 1912). L — rura kwarcowa połączona z pompą, F — piec elektryczny. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

Wyżarzanie w próżni. Poznaliśmy wpływ wyżarzania na własności elektryczne stopów.

Wyżarzanie powinno odbywać się dostatecznie powoli, jeśli ma być skuteczne. Zazwyczaj wystarczające jest ostudzenie przez 5—6 godzin, poczynając od temperatury o jakie pięćdziesiąt stopni niższej od początku topnienia; w niektórych wypadkach jednak jest potrzebne wyżarzanie o wiele dłużej trwające.

W wypadkach przemiany alotropowej można wyżarzanie zacząć przy temperaturze tej przemiany.

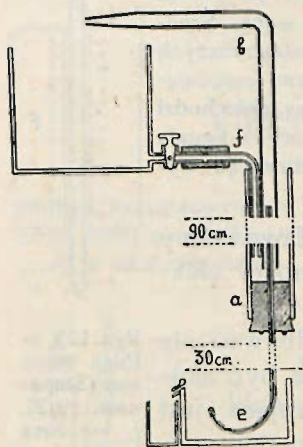
O ile możliwości, wyżarzanie powinno odbywać się w próżni, przez co uwalnia się stopy od gazów okludowanych, mogących wpływać na własności elektryczne.

Procesu wyżarzania można dokonać w następujący sposób: Rurę z porcelany glazurowanej (z Bayeux lub berlińskiej), długości 60 cm, a o średnicy zewnętrznej 4 cm wprowadza się do elektrycznego pieca oporowego (rozdział VI, str. 96),

zaś próbki do wyżarzania umieszcza się na poziomie pieca. Rurę na obu końcach zanyma się korkami gumowymi, powleczonemi lanoliną, przez które przechodzą rury szklane,

Jedna z nich prowadzi do pompy ssącej, zaś druga, przepuszczająca ogniwo termoelektryczne dla pomiaru temperatur, jest na końcu zalakowana. Korki chroni się od gorąca kilkoma zwojami rurki ołowianej, przez którą przepływa woda.

Do wytworzenia próżni używa się początkowo zazwyczaj pompy wodnej, szybko zniżającej ciśnienie do 15 mm rtęci. By uniknąć wilgoci umieszcza się pomiędzy pompą a wypróżnionym naczyniem środek osuszający np. chlorek wapniowy lub pumeks, napojony kwasem siarkowym.



Rys. 127 — Pompa rtęciowa. *a* — rura zewnętrzna, *b* — rura połączona z naczyniem do wypróżnienia, *e* — rurka, w której spadają krople rtęci, *f* — rurka, doprowadzająca rtęć. $\frac{1}{6}$ naturalnej wielkości

Przy końcu można się posługiwać pompą rtęciową Sprengela, której model, łatwy do skonstruowania, podał Guichard (1909). Próżnia wytwarza się tam przez spadanie kropli rtęci w wąskiej rurce i przez usuwanie gazu, zawartego pomiędzy temi kroplami. Naczynie wypróżniane, jest połączone z pompą za pośrednictwem rurki ołowianej, przykitowanej do wyciągniętego końca rury *b* (rysunek 127), zagiętej w odległości około 14 cm od swego końca. Rura *b* jest zanurzona w rtęci, zawartej w szerokiej rurce *a*, której dolny koniec zamyka gumowy korek. Przez ten korek przechodzi rurka *e* o wewnętrznej średnicy 1·5 mm, w której spadają krople rtęci; górna jej część, ponad korkiem, ma 94 cm długości i wchodzi do rury *b*; dolna część, zakrzywiona na końcu, nurza się w naczyniu z rtęcią, głębokości na 5 cm i o średnicy około 8 cm. Rtęć dostaje się do rury *a* za pośrednictwem rurki *f*, połączonej ze zbiornikiem o pojemności około jednego litra; wypływ reguluje się zapomocą kurka.

Rury, któremi się posługujemy, mają następujące rozmiary:

Rura	a	b	e	f
długość w cm	100	122	140	100
średnica zewnętrzna w cm	3·5	1·2	0·5	0·7

Funkcjonowanie pompy jest bardzo proste: rtęć przez rurkę *f* dostaje się do rury *a*, skąd podchodzi do rury *b* i spada kroplami w rurce *e*, unosząc ze sobą cząstki gazu ze zbiornika, połączonego z górną częścią rury *b*. Litr rtęci wystarcza do funkcjonowania pompy; nadmiar rtęci dolnego naczynia wlewa się napowrót do naczynia górnego. Pompa ta obniża z łatwością ciśnienie do 0·001 mm rtęci.

Pompy, opatrzone automatycznym urządzeniem do podnoszenia rtęci, wynalezione przez Verneuila, a fabrykowane przez Berlemona, są bardzo praktyczne. Pompa rtęciowa Gaedego daje również bardzo dobre wyniki.

POMIARY

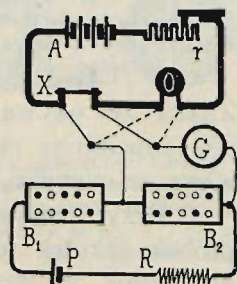
Opór elektryczny. Opór właściwy *R* wyraża się zazwyczaj w miljonowych częściach ohma (mikrohmach) na 1 cm³ przy 0°.

Odwrotność oporu właściwego, wyrażonego w ohmach, daje przewodnictwo właściwe $C = \frac{10^9}{R}$.

Opór elektryczny próbek można mierzyć zapomocą podwójnego mostka Thomsona, który pozwala wyeliminować pór przewodników i kontaktów. Dokładność pomiarów nie przenosi w tym wypadku 1%, nawet jeśli się sprawdzi skalibrowanie przyrządu.

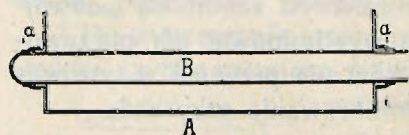
O wiele dokładniejszy jest pomiar oporu elektrycznego metodą kompensacyjną; schemat odpowiedniego urządzenia widzimy na rys. 128. Mierzony opór X , włączamy w obwód wraz z wzorcowym oporem O , tego samego rzędu wielkości, baterią akumulatorów A i reostatem r . Drugi obwód zawiera dwie opornice (B_1 i B_2) o 11.000 ohmów, opór dodatkowy R i ogniwo wzorcowe P . Obie opornice (B_1 i B_2) posiadają tylko połowę potrzebnych zatyczek, przez co opór obwodu pozostaje stały, gdyż zatyczki wyjęte z jednej opornicy wsadza się odpowiednio w drugiej. Pomiaru dokonuje się kompensując kolejno różnice potencjałów u spinek X i O zapomocą różnicy potencjałów spinek opornicy B_2 , której opór zmieniamy; czuły galwanometr G wskazuje tę kompensację. Stosunek oporu X do oporu O jest równy stosunkowi obu oporów kompensujących opornicy B_2 . Zasadniczym warunkiem pomiaru, wykonywanego tą metodą, którą z łatwością można osiągnąć dokładność 0.1%, jest stałość prądu wytwarzanego przez akumulatory podczas trwania pomiarów.

Znajomość oporu elektrycznego przy dwu różnych temperaturach daje współczynnik zmiany oporu z temperaturą, określony stosunkiem zmiany oporu na 1° do oporu przy 0°. Temperatury, pomiędzy którymi dokonuje się pomiaru współczynnika zmiany oporu, powinny pozostać niezmiennie dla całego szeregu stopów; wygodną jest rzeczą używać, o ile możliwości, granic 0° i 100°, uważając przy tem, że próbka, zawarta w rurce z cienkiego szkła, przybiera temperaturę otoczenia dopiero po upływie 10—15 minut. Oba pomiary oporu należy wykonać bezpośrednio jeden po drugim, by wyrugować błąd, popełniany przy ocenie użytecznej długości próbki.



Rys. 128 — Schemat pomiaru oporu elektrycznego metodą kompensacyjną. A — akumulator, P — ogniwo, G — galwanometr, X , r , O , B_1 , B_2 i R — opory

Oto dogodne urządzenie (rys. 129), służące do nadania mierzonemu oporowi temperatury 0° i 100° : Przez cynkowe naczynie A, mające około 40 cm długości, a 12 cm szerokości i głębokości, przechodzi rurka B z cienkiego szkła o średnicy 4 cm, zamknięta na jednym końcu. Kawałki rury kauczukowej łączą rurkę szklaną z naczyniem. Opór umieszcza się wewnątrz rurki szklanej, następnie zamyka się się jej otwór korkiem, przez który przechodzą przewody i termometr.

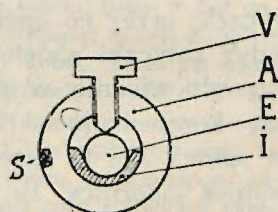


Rys. 129 — A — cynkowe naczynie. B — rurka z cienkiego szkła, a — kawałki rury kauczukowej. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

Zazwyczaj używa się do pomiarów dwu naczyń, z których jedno jest napełnione topniejącym lodem, zaś drugie wrzącą wodą, ogrzewaną na piecyku do analiz organicznych.

Przy pomiarach oporu właściwego potrzeba znać przekrój próbek, jakoteż ich użyteczną długość, określoną przez odległość kontaktów.

Kontakty osiąga się przez lutowanie lub przyciskanie; ten ostatni sposób wydaje się wygodniejszy w użyciu z powodu trudności lutowania niektórych stopów. Bardzo różny może być rodzaj tych kontaktów; rys. 130 podaje nam schemat jednego z nich. Próbka E jest izolowana od pierścienia A kartką I papieru zwyczajnego lub azbestowego; ostrze śruby V, dotykając próbki, tworzy kontakt elektryczny.



Rys. 130 — Schemat kontaktu, używanego przy pomiarach oporu elektrycznego próbek. A — pierścień, V — śruba, E — próbka, I — izolator, S — miejsce przylutowania przewodnika. Naturalna wielkość

Przekrój próbek nigdy nie jest zupełnie równomierny; wartość dostatecznie przybliżoną otrzymuje się, obliczając go jako elipsę, której dwie osi oznacza się w odstępach 1 cm zapomocą mikrometru Palmera z dokładnością 0.01 mm.

Błąd możliwy przy ocenianiu objętości próbki wynosi mniej więcej 1% .

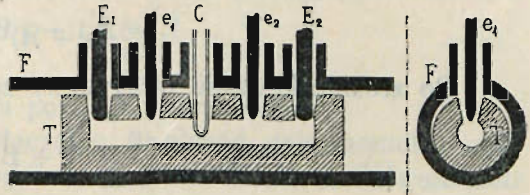
Stopy ciekłe. Pomiaru elektrycznego oporu ciekłych stopów mogą być wykonane zapomocą urządzenia przedstawionego schematycznie na rys. 131.

Rurka T z tlenku magnezowego lub z kwarcu, zaopatrzona w 5 kominów, zawiera badany stop. Ogrzewanie odbywa się jak w piecu Tammanna (str. 97), zapomocą oporu F. Dla zmniejszenia

strat ciepła, całe to urządzenie otoczone jest sproszkowaną magnezją i zawarte w naczyniu z ogniotrwałej gliny.

W górnej części aparatu zarezerwowano otwory odpowiadające kominom rury T. Przez środkowy komin przechodzi ogniwo termoelektryczne C, wskazujące osiągniętą temperaturę. Węglowe elektrody e_1 , e_2 , E_1 i E_2 , dotykające ciekłego stopu, przechodzą przez inne kominy.

Dla pomiarów oporu przepuszcza się prąd elektryczny o znanym natężeniu przez elektrody E_1 i E_2 i mierzy się pomiędzy elektrodami e_1 i e_2 odpowiedni spadek napięcia.

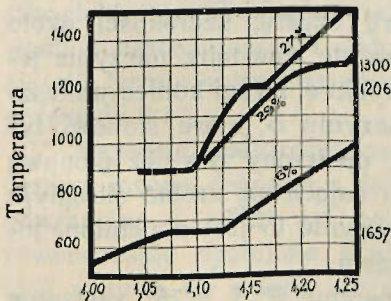


Rys. 131 — Urządzenie do mierzenia elektrycznego oporu ciekłych stopów (Bornemann i Wagemann, 1914). *Na lewo*: przekrój podłużny; *na prawo*: przekrój poprzeczny w e_1 . T — rura z tlenku magnezowego; F — piec oporowy; e_1 , e_2 , E_1 i E_2 — elektrody węglowe; C — rurka kwarcowa z ogniwo termoelektrycznym

Elektryczne krzywe

stygnięcia. Opór elektryczny metali i stopów zmienia się nie tylko przy topieniu (str. 57), ale i przy zanikaniu dwóch ciekłych warstw (str. 85). Kreśląc krzywe oporu elektrycznego w zależności od temperatury,

można na nich zauważyć przystanki i przełomy, dające te same wskazówki jak i termiczne krzywe stygnięcia (str. 61).



Opór elektryczny

Rys. 132 — Elektryczne krzywe stygnięcia stopów ołowiu z miedzią (Bornemann i Wagemann, 1914)

Tak więc w stopach ołowiu z miedzią, elektryczna krzywa stygnięcia próbki o 29% atomowych miedzi (rys. 132) wykazuje przystanek w pobliżu 1300°. Przy tej temperaturze powstają ze stopu jednolitego dwie ciekłe warstwy (str. 84) co zapewne nie zostałoby wystarczająco zaznaczone metodą termiczną. To samo zjawisko wskazane zostało przez załamanie na krzywej stopu o 27% atom. miedzi. Likwidus stopu o 6% atom. miedzi, objawiający się znacznym przystankiem, byłby zaznaczony jedynie przez słabe załamanie na termicznej krzywej stygnięcia.

Zdolność termoelektryczna. Zdolność termoelektryczną wyraża się zazwyczaj w mikrowoltach.

Zakładając, w pierwszym przybliżeniu, iż zdolność termoelektryczna wyraża się funkcją linową, otrzymujemy przez dwa pomiary siły termoelektrycznej E jej wzór, jako funkcję temperatury t

$$E = At + \frac{1}{2} Bt^2.$$

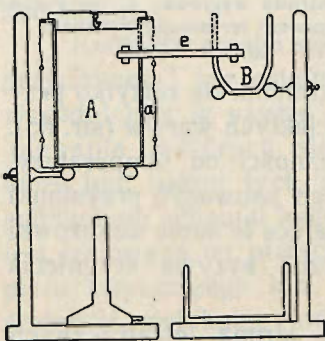
Po zróżniczkowaniu otrzymamy zdolność termoelektryczną:

$$\frac{dE}{dt} = A + Bt,$$

gdzie współczynnik A oznacza zdolność termoelektryczną przy 0° , zaś B jej zmienność z temperaturą.

Jako przedziały temperatur do określenia siły termoelektrycznej, można wziąć: $(0^\circ, +100^\circ)$ i $(0^\circ, -78^\circ)$.

Do utrzymywania stałej temperatury spojeń może służyć urządzenie przedstawione na rysunku 133. Temperaturę 100° daje nam para, pochodząca z wody ogrzewanej w naczyniu A . Izolację cieplną tego naczynia stanowi osłona z tektury azbestowej a oraz przykrywa korkowa b ; przez pionową szparę, szerokości około 6 mm, wsadza się wewnątrz naczynia jeden koniec próbki e . Drugi koniec umieszcza się w naczyniu B , które stanowi tygiel gliniany, opatrzone również pionową szparą, łatwo dającą się zrobić okrągłym pilnikiem. Naczynie to jest napelnione topniejącym lodem.



Rys. 133 — Przyrząd do pomiarów siły termoelektrycznej. e — próbka, A — naczynie z wrzącą wodą, B — naczynie z topniejącym lodem. $\frac{1}{16}$ naturalnej wielkości

Dla temperatur 0° i -78° zastępuje się naczynie A drugim tygłem kształtu B , który się napelnia mieszaniną stałego bezwodnika węgłowego i acetonu.

Wygodną jest rzeczą oznaczać zdolność termoelektryczną względem przewodników miedzianych, znając ich zdolność termoelektryczną względem ołowiu. Tym sposobem pomiary można odnieść do ołowiu, o wiele mniej czułego na ślady zanieczyszczeń, niż miedź.

Kontakty przyciskane, analogiczne do przedstawionych na rysunku 130, mogą i w tym wypadku być użyte.

Pomiarów siły elektromotorycznej dokonuje się zazwyczaj metodą wychyleń lub metodą kompensacyjną.

Metoda wychyleń jest prostsza: daje ona siłę termo-elektryczną E ogniwa przez odczytanie wychylenia d galwanometru, którego stała K i opór R są nam znane; stąd

$$E = (R + r) \frac{d}{K},$$

gdzie r oznacza opór obwodu poza galwanometrem.

Stałą K oznacza się, włączając w obwód galwanometru opór 1 megohma (10^6 ohmów) i ogniwo wzorcowe Westona. Galwanometr daje nam wtedy wychylenie d' na podziałce, umieszczonej w tej samej odległości, co przy pomiarze siły termoelektrycznej. Zatem

$$K = \frac{1000000 + R}{1018300} d'.$$

Dokładność pomiarów metodą wychyleń zależy oczywiście od galwanometru, którym się posługujemy; zazwyczaj nie przenosi ona 1%.

O wiele dokładniejszy jest pomiar siły termoelektrycznej metodą kompensacyjną. Urządzenie, używane do kompensacji przy pomiarze oporu, może również służyć w tym wypadku. Znając siłę elektromotoryczną ogniwa wzorcowego P , całkowity opór obwodu kompensującego i opór kompensujący opornicy B_2 , oznacza się siłę termoelektryczną skompensowaną. Dokładność pomiaru może przenosić 0.1%.

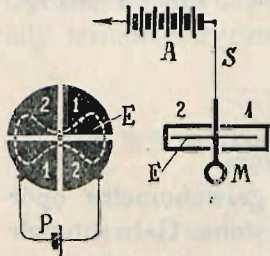
Napięcie elektrolityczne. Pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa można dokonać z dokładnością tylko wtedy, gdy jest ono odwracalne i wolne od polaryzacji. Oba te warunki rzadko są równocześnie spełnione i niedoskonałość ogniwa bardziej zazwyczaj wpływa na wynik, aniżeli błędy pomiarów.

Najpoprawniej wykonywane są pomiary napięcia elektrolitycznego zapomocą elektrometru kwadrantowego. Przy użyciu tej metody ogniwo nie wyczerpuje się pracą zewnętrzną, gdyż obwód nie jest zamknięty i pomiar odbywa się przez działanie napięcia elektrostatycznego.

Używane być tu mogą wygodnie uproszczone elektrometry Curie'ego (1886) albo Doleżaleka (1901) służące zazwyczaj do pomiarów radioaktywnych.

Igła E (rys. 134) elektrometru połączona jest z jednym biegunem 100 woltowej baterji akumulatorów A , której drugi biegun dotyka ziemi. Stos P , którego na-

pięcie elektrolityczne ma być mierzone, łączy się z kwadrantami 1 i 2. Odpowiednie odchylenie igły wskazuje promień świetlny odbity od zwierciadła M. W przeciętnym elektrometrze typu Curie'ego, przy zawieszeniu igły na drucie platynowym 45 cm długości i 0,02 mm średnicy, odchylenie na podziałce oddalonej o 1 metr wynosi około 750 mm na 1 wolt. Elektrometr taki daje więc pomiar z dokładnością 0,001 wolta po uprzednim skalibrowaniu go stosiem Westona.



Rys. 134 — Schemat pomiarów elektrometrem kwadrantowym. E — igła; 1 i 2 — kwadranty; 5 — drut platynowy; A — akumulatory; P — stos elektryczny

Czułość elektrometru można zmniejszyć redukując napięcie akumulatorów działających na igłę do 50 woltów. Natomiast trudno w ten sam sposób zwiększyć czułość elektrometru, gdyż naelektryzowana do wysokiego potencjału igła ulega częstokroć całkowitemu przyciąganiu elektrostatycznemu i działanie elektrometru staje się nieregularnem.

Bardziej prosty, lecz mniej dokładny, sposób mierzenia napięcia elektrolitycznego polega na bezpośrednim odczytaniu go woltmetrem o dostatecznie dużym oporze (co najmniej 200 ohmów).

Można również z łatwością zastosować pomiar przez kompensację, analogiczny do wspomnianego przy termo-elektryczności. W obwód kompensacyjny włącza się wtedy dwa lub trzy ogniwa wzorcowe połączone w szereg.

Wszystkie te urządzenia dają z łatwością dokładność 0,5% wystarczającą przy pomiarach napięcia elektrolitycznego.

WYKAZ PRAC CYTOWANYCH W ROZDZIAŁACH VII i VIII

- Benedicks. — *Zs. phys. Chem.* 40 — 545 — 1902 (Teorja).
 Bornemann i Müller. — *Metallurgie*, 8 — 396 — 1910 (K Na i Hg K ciekłe).
 Bornemann i Rauschenplatt. — *Metallurgie*, 9 — 473, 505 — 1912 (Pb Sn ciekłe).
 Bornemann i Wagemann. — *Ferrum*, 11 — 276, 289 — 1914 (Stopy ciekłe).
 Broniewski. — *Journ. Chim. phys.* 4 — 285 — 1906; 5 — 57, 609 — 1907; *Prace mat.-fiz.* 18 — 171 — 1907; 19 — 77 — 1208 (Teorja).
 — *Journ. de Phys.* (4) — 7 — 934 — 1908; *Prace mat.-fiz.* 20 — 189 — 1909 (Ogniwo),
 — *Revue de Metall.* 7 — 341 — 1910 (Termoelektryczność).
 — *Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium (Thèse)*, Paris, 1911; *Ann. chim. et phys.* (8) — 25 — 1 — 1912; *Prace mat.-fiz.* 24 — 176 — 1913.
 Brooks. — *Phys. Zs.* 11 — 471 — 1910 (Opór dodatkowy).
 Curie P. — *Oeuvres*, Paris, 1908. Opis elektrometru podany został przez Ledebopera w *Lumière Electrique* 1886 r.
 Disselhorst i Jaeger, patrz Jaeger i Disselhorst.

- Doleżalek. — *Instrumentenkunde*, 1901.
Englisch. — *Wied. Ann.*, 50 — 88 — 1893 (Cu Ni).
Feussner. — *Abh. Phys. Gesell. Berlin*, 10 — 109 — 1891 (Cu Ni).
Guertler. — *Zs. anorg. Chem.* 51 — 397 — 1906 (Przewodnictwo).
— *Zs. anorg. Chem.*, 54 — 38 — 1907 (Współcz. zmiany oporu z temp.),
— *Jahrb. d. Radioakt.*, 5 — 79 — 1908 (Teorja).
Guichard. — *Bull. Soc. chim.*, (4) — 5 — 571 — 1909 (Pompa).
Helmholtz. — *Berl. Ber.* 1882, str. 22 i 825; *Journ. de Phys.* (2) — 3 — 396 — 1884 (Ogniwo).
Herschkowitsch. — *Zs. phys. Chem.*, 27 — 123 — 1898 (Ag Cu).
Jaeger i Disselhorst. — *Wiss. Abh. phys.-techn. Reichsanst.*, 3 — 269 — 1900; *Beibl.*, 25 — 20 — 1901 (Przewodnictwo).
Kurnakow, Puschin i Senkowski. — *Zs. anorg. Chem.*, 68 — 123 — 1910 (Ag Cu).
Kurnakow i Smirnow, patrz Smirnow i Kurnakow.
Kurnakow i Żemczużny. — *Žurn. rus. chim. obszcz.*, 28 — 1048 i 1050 — 1906; *Zs. anorg. Chem.*, 54 — 149 — 1907 (Przewodnictwo).
Laurie. — *Journ. chem. Soc.*, 53 — 104 — 1888; 55 — 677 — 1889; 65 — 1034 — 1894 (Napięcie elektrolityczne).
Le Chatelier. — *Revue générale des Sciences*, 6 — 529 — 1895 (Teorja).
— *Bull. Soc. Encour.*, 1895, str. 384 i 569 (Przewodnictwo).
— *Bull. Soc. Encour.*, 1895, str. 192 (Napięcie elektrolityczne).
Lederer. — *Wiener Ber., Mat. Nat. Kl.*, 127 — IIa — 311 — 1908.
Liebenow. — *Zs. f. Elektrochemie*, 4 — 201, 217 i 458 — 1897 (Teorja).
Lownds. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 6 — 146 — 1901; 9 — 681 — 1902 (Bi W).
Matthiessen. — *Pogg. Ann.*, 103 — 412 i 428 — 1858 (Sb W).
— *Pogg. Ann.*, 110 — 190 — 1860 (Cd Sn i Pb Sn).
— *Brit. Ass. Rep.*, 1863, str. 37 (Teorja).
— *Pogg. Ann.*, 122 — 19 — 1864 (Cd Zn).
Matthiessen i Vogt. — *Pogg. Ann.*, 118 — 440 — 1863 (Współcz. zmiany oporu).
Muller i Bornemann, patrz Bornemann i Muller.
Ostwald. — *Zs. phys. Chem.*, 11 — 515 — 1893 (Przewodnictwo).
— *Zs. phys. Chem.*, 16 — 749 — 1895 (Napięcie elektrolityczne).
Puschin. — *Žurn. rus. chim. obszcz.*, 39 — 13, 153, 528 i 869 — 1907; *Zs. anorg. Chem.*, 56 — 1 — 1908 (Napięcie elektrolityczne).
Puschin, Kurnakow i Senkowski, patrz Kurnakow, Puschin i Senkowski.
Rauschenplatt i Bornemann, patrz Bornemann i Rauschenplatt.
Rayleigh. — *Nature (ang.)*, 54 — 154 — 1896 (Teorja).
Reichardt. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 6 — 832 — 1901 (Co Cu).
Rieke. — *Zs. f. Elektrochemie*, 15 — 473 — 1909 (Teorja).
Roozeboom B. — *Die heterogenen Gleichgewichte*, Braunschweig, 1901—1904, tom II, str. 187 (Teorja).
Rosenhain i Tucker. — *Phil. Trans. R. Soc.*, (A) — 209 — 89 — 1909 (Pb Sn).
Rudolli. — *Zs. anorg. Chem.*, 67 — 65 — 1910 (Cd Zn).
Schenk. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 32 — 261 — 1910 (Teorja).
Schüller. — *Zs. anorg. Chem.*, 40 — 385 — 1904 (Hg Na).
Senkowski, Kurnakow i Puschin, patrz Kurnakow, Puschin i Senkowski.
Smirnow i Kurnakow. — *Zs. anorg. Chem.*, 72 — 31 — 1911 (Ag Mg).
Stepanow. — *Zs. anorg. Chem.*, 78 — 1 — 1912 (Bi Mg).

Thomson W. — *Phil. Mag.*, (4) — 2 — 429 — 1851 (Ogniwo).

Tucker i Rosenhain, patrz Rosenhain i Tucker.

Vigouroux. — *C. R.*, 149 — 1378 — 1909; *Bull. Soc. chim.*, (4) — 7 — 191 — 1910 (Cu Ni).

Vogt i Matthiessen, patrz Matthiessen i Vogt.

Wagemann i Bornemann, patrz Bornemann i Wagemann.

Willows. — *Phil. Mag.*, (5) — 12 — 604 — 1906.

Żemczużny i Kurnakow, patrz Kurnakow i Żemczużny.

IX. REAKCJE W STOPACH STAŁYCH

(CZĘŚĆ TEORETYCZNA)

Rodzaje reakcji. — Przemiany alotropowe. Alotropia metali i związków. Alotropia żelaza. Alotropia roztworów stałych. — Reakcje w roztworach stałych. Dysocjacja roztworów stałych. Eutektoidy. Przemiana stali. Martenzyt. Składniki przejściowe. Wykres reakcji. Osobliwa budowa. — Reakcje w związkach chemicznych. Zasada Le Chateliera. Energia użyteczna. Zasada największej pracy. Dysocjacja związków chemicznych. Szybkość przemiany. Działanie niskich temperatur.

Rodzaje reakcji. Pomijając błędy doświadczalne, możemy stwierdzić znaczną różnicę pomiędzy budową stopów, ustaloną na podstawie analizy termicznej a budową, wskazaną przez metody elektryczne, gdyż pierwsza metoda podaje nam budowę w temperaturze topienia, zaś tamte w temperaturze otoczenia. Tę różnicę w budowie można przypisać trzem przyczynom: 1) przemianie alotropowej metali i związków chemicznych, 2) rozkładowi lub utworzeniu się roztworów stałych, 3) rozkładowi lub utworzeniu się związków chemicznych.

Podczas przemiany budowy w stanie stałym zachodzi pomiędzy różnymi fazami równowaga, a zatem można tu zastosować regułę faz podobnie, jak to czyniliśmy przy krzepnięciu stopów. W obu wypadkach mamy do czynienia ze zjawiskami tej samej natury, mianowicie z równowagą podczas zmiany stanu układu.

Reakcjom w stanie stałym towarzyszy podczas ogrzewania, podobnie jak przy topieniu, pochłanianie ciepła, zwanego ciepłem przemiany oraz zmiana objętości.

Przesunięcie równowagi, skutkiem ciśnienia, można obliczyć dla przemian w stanie stałym na podstawie znanego wzoru (str. 54) Clausiusa:

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

gdzie F oznacza bezwzględną temperaturę przemiany pod ciśnieniem zerowym, P ciśnienie w atmosferach, L ciepło przemiany w małych kalorjach, a Δv towarzyszącą przemianie zmianę objętości 1 grama, wyrażoną w cm^3 .

PRZEMIANY ALOTROPOWE

Alotropja metali i związków. Cyna, która nam posłuży za przykład, może występować w trzech odmianach alotropowych zupełnie różnych, mianowicie jako cyna tetragonalna, szara i rombowa.

Cyna, krystalizująca w układzie *tetragonalnym*, jest odmianą, zazwyczaj znaną; jest ona miękka, kowalna, a gęstość jej przy 19° wynosi 7.28.

Pozostając przez dłuższy czas w zimnie, cyna tetragonalna przybiera postać proszku znanego pod nazwą *cyny szarej*, o układzie krystalicznym dotąd nie określonym. Cyna szara jest trwała poniżej 19° (Cohen i van Eijk, 1899; Cohen, 1900), lecz jej powstawanie jest zbyt powolne powyżej 0°, by w zwyczajnych warunkach można je obserwować. Gęstość cyny szarej wynosi 5.79 przy 19°;

jej przemianie w cynę tetragonalną towarzyszy zatem zmiana objętości $\Delta v = -0.036 \text{ cm}^3$ na gram metalu; metodą pośrednią można określić, iż ciepło przemiany wynosi w przybliżeniu 9.55 kaloryj (Meyer, 1905).



ERNEST COHEN

Powyżej 161° cyna tetragonalna przechodzi w odmianę krystalizującą w układzie *rombowym* (Degens, 1909). Cyna rombowa jest mniej gęsta, niż tetragonalna, tak, że przemianę może wskazywać zwiększenie objętości; po zahartowaniu okazuje ona gęstość 6.54 przy 16°. Temperatura przemiany cyny tetragonalnej w rombową zdaje się ulegać w wysokim stopniu wpływowi ciśnienia; tak np. pod ciśnieniem 500

atmosfer objawia się ona przy 204° przez nagłe zmniejszenie szybkości wypływu cyny (Werigin, Lewkojew i Tammann, 1903).

Na podstawie tych danych możemy zbudować wykres różnych odmian alotropowych cyny jako funkcję ciśnienia. W tym celu zastosujemy do cyny topniejącej i do cyny szarej wzór Clausiusa, zaś dla cyny rombowej bezpośrednie dane doświadczenia.

Widzimy tedy (rys. 135), iż w miarę, jak wzrasta ciśnienie, zwiększa się w znacznym stopniu obszar cyny tetragonalnej T, z jednej strony bowiem, podnosi się temperatura przemiany cyny

rombowej R, zaś z drugiej obniża się temperatura przemiany cyny szarej G. Dla ciśnienia około 850 atmosfer krzywa tworzenia się cyny rombowej przecina krzywą krzepnięcia; przy większych ciśnieniach cyna rombowa nie będzie trwała przy żadnej temperaturze i tylko dwie odmiany alotropowe będą istniały.

Połączenia chemiczne ulegają przemianom alotropowym w sposób zupełnie analogiczny, jak metale. Ich własności mechaniczne i elektryczne ulegają wówczas zmianie i, zazwyczaj, występuje zjawisko cieplne. Jednak, wszystkie te zjawiska mogą towarzyszyć nie tylko przemianie alotropowej, lecz także rozkładowi połączenia chemicznego i często dla rozróżnienia obu tych wypadków potrzeba uciec się do dokładnego badania mikrograficznego.

Jeśli dwie odmiany alotropowe metalu lub związku chemicznego nie są zdolne wzajemnie się w sobie rozpuścić, to układ w równowadze będzie niezmienny, gdyż będziemy tu mieli dwie fazy, pochodzące z jednego składnika ($V = 1 + 1 - 2 = 0$). Przemiana alotropowa cyny należy do tego rodzaju i powinna zatem odbywać się przy stałej temperaturze.

Przeciwnie, jeśli dwie odmiany alotropowe są zdolne utworzyć między sobą ciągle roztwory stałe, to układ będzie jednozmienny, gdyż będziemy mieli jedną tylko fazę ($V = 1 + 1 - 1 = 1$). Skład tej fazy będzie określony przez jej temperaturę i przemiana będzie się odbywała pomiędzy pewnymi granicami temperatur.

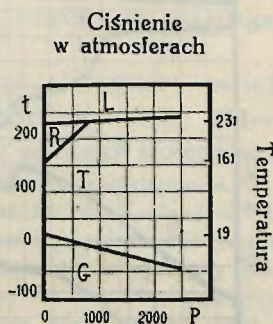
Alotropja żelaza. Odmiany alotropowe żelaza nie różnią się wyglądem zewnętrznym i należą, według Osmonda (1900), do tegoż samego regularnego układu krystalicznego.

Przy temperaturze zwykłej, mamy do czynienia z żelazem α , trwałem aż do najniższych temperatur lecz przechodzącym w inne odmiany przy ogrzewaniu.

Osmond (1888) badał odmiany alotropowe żelaza, mierząc przy każdej temperaturze czas potrzebny do oziębiania (lub ogrzewania) próbki o 1° . Wydzielenie cieplne, towarzyszące przemianie alotropowej powiększa przy temperaturze przelomowej czas oziębiania. Na wykresie w ten sposób otrzymanym (O, rys. 136), widać dwa wzniesienia, z których jedno, A_3 , ostro zarysowane, drugie, A_2 , znacznie mniej wyraźne. W czystym żelazie punkt A_3 przejawia się, przy ogrzewaniu, powyżej 930° i opada do 890° przy oziębianiu. Zjawisko termiczne w A_2 rozciąga się, natomiast, pomiędzy 720° i 780° zarówno przy ogrzewaniu jak i przy oziębianiu.

Pierwotnie zakłada Osmond, że w punkcie A_3 zachodzi przemiana alotropowa, gdy „zwolnienie A_2 nie jest świadkiem nowej odmiennej odmiany cząsteczkowej, ale raczej początkiem lub końcem odmiany jedynej, której zwolnienie A_3 jest głównym przejawem”.

W kilka lat później stwierdza Osmond silny spadek ferromagnetyzmu w A_2 (M, rys. 136). Tak więc pomiędzy 720 i 780° współczynnik namagnesowania wła-



Rys. 135 — Wpływ ciśnienia na przemianę alotropową cyny. L — cyna ciekła, R — rombowa, T — tetragonalna, G — szara.

ściwego spada ze 100 do 3 jednostek. Wydaje się to wystarczającym Osmondowi (1892) by twierdzić, że zarówno A_3 jak i A_2 odpowiadają odmiennej przemianie żelaza. Żelazo jest więc w stanie α poniżej A_2 , β pomiędzy A_2 i A_3 i γ powyżej A_3 .

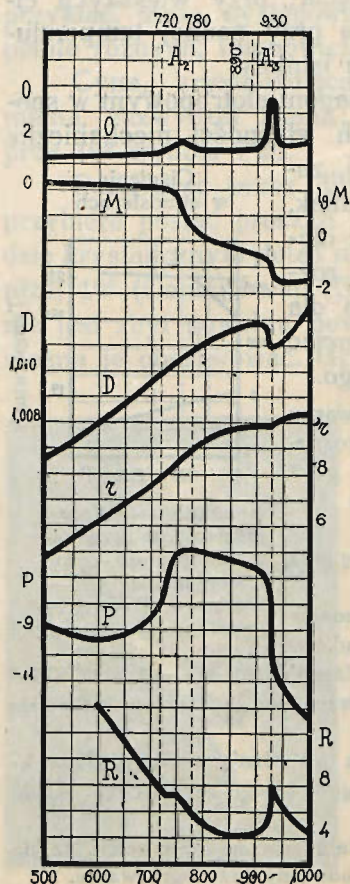
Hipoteza odmiany alotropowej β nie narzucała się z taką siłą, jak istnienie odmian α i γ . Istotnie, doświadczenia Le Chateliera (1899) wykazały, że żaden punkt przełomowy nie daje się zauważyć na krzywej rozszerzalności w A_2 , gdy punkt A_3 zaznaczony jest przez znaczną zmianę gęstości metalu (D, rys. 136). Także spadek ferro-magnetyzmu nie koniecznie powoduje pojawienie się nowej fazy, tem bardziej, że odbywa się nie całkowicie w A_2 , lecz trwa aż do punktu A_3 . Co się tyczy słabego, stosunkowo, zjawiska termicznego w A_2 , mogłoby ono pochodzić z rozkładu wewnętrznego pola magnetycznego (P. Weiss, 1911) przy spadku ferro-magnetyzmu.

Aczkolwiek zjawiska zaobserwowane w A_2 nie narzucają nowej odmiany alotropowej żelaza, należy jednak objaśnić w ten czy inny sposób ich obecność.

Benedicks (1912) próbuje to uczynić zakładając, że istnieją dwie tylko odmiany żelaza, α i γ , przemienne w punkcie A_3 . Przemiana odbywa się jednak nie całkowicie przy tej temperaturze, a niezmienną część żelaza γ rozpuszcza się w żelazie α . Żelazo β Osmonda identyfikuje się więc, przy tej hipotezie, z roztworem stałym żelaza γ w żelazie α . Strata ferro-magnetyzmu w punkcie A_2 objaśniona zostaje przez rozpuszczenie się metalu para-magnetycznego (żelazo γ) w metalu ferro-magnetycznym. Podobnie w stopach niklu z miedzią, magnetyczne własności spadają dość gwałtownie przy pewnej zawartości miedzi tworzącej roztwór stały z niklem.

Rozpuszczalność wzajemna rozmaitych faz tego samego ciała była już dawniej uwzględniana w chemii fizycznej. Tak więc Röntgen (1892) tłumaczy anormalne zachowanie się wody przy niskich temperaturach częściową rozpuszczalnością lodu w wodzie, zaś Cohen i Olje (1910) uważają czerwony fosfor za roztwór stały metalicznego fosforu Hittoria z fosforem białym.

Teorię Benedicksa potwierdzają również krzywe oporu elektrycznego (z, rys. 136) i zdolności termoelektrycznej (P, rys. 136), gdyż kształt ich jest właśnie taki, jakiegoby się należało spodziewać w obecności



Rys. 136 — Zmiana fizycznych własności żelaza pomiędzy 500 i 1000°. O — czas ogrzewania próbki o 1° (Müller, 1909); M — krzywa logarytmowa namagnesowania właściwego (Curie, 1895); D — rozszerzalność; z — opór elektryczny; P — zdolność termoelektryczna (Broniewski, 1913); R — wytrzymałość na rozciąganie (Rosenhain i Humfrey, 1913)

roztworów stałych pomiędzy A_2 i A_3 . Natomiast, dla wytrzymałości na rozciąganie (R, rys. 136) można było przewidywać w tych granicach raczej wzrost, aniżeli spadek, gdyż wytrzymałość składników zwiększona zostaje, zazwyczaj, przez roztwory stałe.

Poza odmianami α i γ , oraz ich roztworem stałym, istnieje, zapewne, jeszcze odmiana δ trwała powyżej 1400° . Osmond (1895) brał pod rozwagę możliwość tej odmiany alotropowej na podstawie prac Curie'ego nad magnetyzmem żelaza. Myślał, nie podtrzymana wówczas, została ponownie podjęta przez Ruera i Klespera (1913). Jedynie dwie własności fizyczne żelaza są dotąd zbadane przy temperaturze przemiany i wskazują na jej istnienie, mianowicie dość słabe zjawisko termiczne, dające się zauważyć w okolicach 1400° , oraz własności magnetyczne wzrastające o jakie 50% przy tej temperaturze.

Alotropja roztworów stałych. Przemiany alotropowe metali lub związków chemicznych przenoszą się na roztwory stałe, stanowiąc różne fazy, gdy są utworzone przez różne odmiany alotropowe.

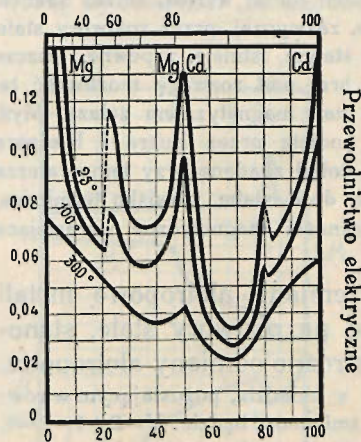
Podczas przemiany roztworu stałego, mamy w układzie, pozostającym w równowadze, dwa niezależne składniki i dwie fazy, zatem zmienność będzie: $V=2+1-2=1$, to znaczy, iż każdemu określönemu składowi roztworu stałego odpowiada pewna określona temperatura początku przemiany. Jeśli w tej temperaturze kryształ obu faz, pozostających w równowadze, mają ten sam skład, to przemiana odbywa się przy stałej temperaturze; jeśli kryształ w równowadze nie mają tego samego składu, przemiana odbywa się na wzór krzepnięcia roztworu stałego i kończy się w temperaturze niższej.

Weźmy, jako przykład, stopy magnezu z kadmem; połączenie Mg Cd tworzy w temperaturze solidusu ciągle roztwory stałe z obu metalami (str. 68). Połączenie to ulega przemianie alotropowej przy 248° , rozpuszczając w dalszym ciągu oba metale, lecz te roztwory stałe różnią się od roztworów, jakie tworzy odmiana trwała w wysokiej temperaturze.

Temperatura przemiany roztworów stałych, wskazana przez krzywe AB i AC na rysunku 49, jest niższa niż 248° i obniża się w miarę, jak zawartość związku chemicznego maleje. Powyżej krzywej BAC znajduje się obszar odmiany trwałej w wysokiej temperaturze; poniżej, obszar odmiany trwałej w niskiej temperaturze.

Tak więc, badając stopy magnezu z kadmem w zwyczajnej temperaturze, przechodzimy dla 21% atomowo kadmu z pierwszej odmiany roztworów w drugą i znowu wracamy do pierwszej dla 80% kadmu. Te przejścia z jednej odmiany alotropowej w drugą wyrażają się na wykresach przez nieciągłości, jak to widzimy na krzywych przewodnictwa elektrycznego przy 25° i 100° (rys. 137). Połączeniu Mg Cd odpowiada maximum krzywej, przejście zaś jednej odmiany stopu w drugą charakteryzuje nagła zmiana przewodnictwa. Przy 300° krzywa przewodnictwa jest ciągła i nie wskazuje już żadnej przemiany.

Procent ciężarowy Cd



Procent atomowy Cd

Rys. 137 — Magnez-kadm. Przewodnictwo elektryczne przy 25°, 100° i 300° według Urasowa (1912)

Cu Zn w miedzi zawiera 28% atomowo cynku, roztwór miedzi w połączeniu zawiera 33% cynku. Granica pierwszego roztworu stałego wzrasta z obniżeniem temperatury, jak to wskazuje krzywa Aa (rys. 138), osiągając w temperaturze zwyczajnej 35% atomowo cynku. Granica drugiego roztworu stałego szybko maleje według krzywej Bb, tak że około 460° połączenie Cu Zn nie roztwarza już wcale miedzi, a samo ulega przemianie.

Tak np. stop zawierający 30% atomowo cynku, jest w temperaturze krzepnięcia mieszaniną granicznych roztworów stałych A i B. Podczas oziębienia kryształy B rozpuszczają się stopniowo w roztworze A i, w końcu, znikają zupełnie około 820°, gdzie granica nasycenia przypada właśnie na skład stopu. Wobec równowagi pomiędzy roztworem a kryształami B, temperatura ich rozta-

REAKCJE W ROZTWORACH STAŁYCH

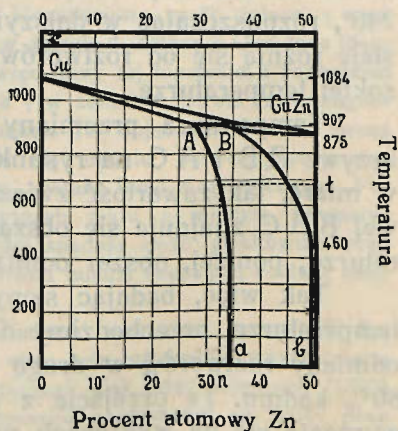
Dysocjacja roztworów stałych.

Granica roztworów stałych, oznaczona w temperaturze krzepnięcia, nie jest stałą; z obniżeniem temperatury wzrasta ona niekiedy, lecz o wiele częściej maleje.

Przykładu obu tych wypadków dostarczają nam stopy położone między miedzią a połączeniem Cu Zn (rys. 138). Krzywa topliwości pomiędzy temi składnikami jest analogiczna do wykresu srebro-platyna (rys. 52) i wskazuje nam dwa graniczne roztwory stałe i ich mieszanie, co potwierdza postać filiacji, przedstawionej na rysunku 139.

W temperaturze krzepnięcia roztwór

Procent ciężarowy Zn

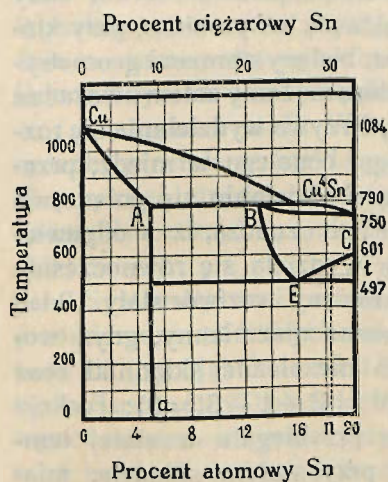


Rys. 138 — Miedź-połączenie Cu Zn. Topliwość według Tafela (1908) i Carpentera (1912)

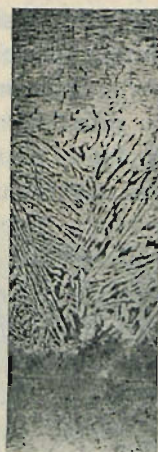
rzania się przy oziębianiu jest identyczna z temperaturą ich osadzania się przy ogrzewaniu. Układ jest zatem jednozmienny ($V=2+1-2=1$), skąd wniosek, że temperatura równowagi zależy tylko od składu stopu.

Odwrotne zjawisko obserwujemy podczas oziębiania roztworu stałego miedzi w połączeniu Cu Zn. Weźmy np. stop zawierający 45% cynku; jest on w temperaturze krzepnięcia roztworem stałym nienasyconym. Zdolność roztwarzania związku Cu Zn maleje z obniżaniem temperatury, w temperaturze t zatem roztwór stały, staje się nasyconym i wydziela kryształy o składzie n , pozostające z nim w równowadze w tej temperaturze. Układ jest więc jednozmienny, a temperatura równowagi jest w zupełności określona przez skład stopu.

Gdy temperatura obniża się jeszcze bardziej, roztwór stały B wydziela kryształy coraz bogatsze w cynk. Ich skład podaje w każdej temperaturze krzywa



Rys. 140 — Miedź-połączenie Cu₄Sn. Topliwość według Heycocka i Neville'a (1904) i Ślawińskiego (1913)



Cu

Cu Zn

Rys. 139 — Fijlacja miedzi z połączeniem Cu Zn (Le Grix)

A a, zaś kryształy, przedtem wydzielone przybierają odpowiedni skład przez dyfuzję w stanie stałym.

Eutektoidy. W niektórych przypadkach, rozkład roztworów stałych przebiega w podobny sposób, jak krzepnięcie stopów eutektycznych i daje, tak zwane, eutektoidy. Wypadki te spotykamy wtedy, gdy metal, lub związek chemiczny, tworzący roztwór stały, traci zdolność roztwarzania, ulegając przemianie alotropowej.

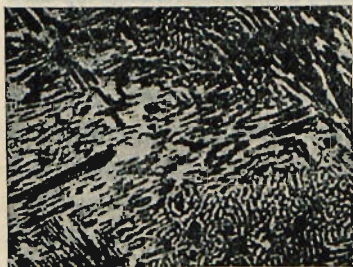
Roztwór miedzi w połączeniu Cu₄Sn ulega takiemu rozkładowi.

Krzywa krzepnięcia pomiędzy miedzią a tym połączeniem wykazuje (rys. 140) w temperaturze solidusu budowę analogiczną do tej, jaką przedtem stwierdziliśmy u stopów Cu — Cu Zn, mianowicie roz-

twory stałe od 0% do 5% i od 20% do 13% atomowych cyny, oraz ich mieszaninę.

Rozpuszczalność połączenia Cu_4Sn w miedzi, wskazana przez linię Aa, zdaje się pozostawać prawie stałą podczas obniżania temperatury. Przeciwnie zaś, roztwór stały miedzi w połączeniu uboższe w miedź przez wydzielanie kryształów roztworu stałego bogatego w miedź. Punkt, przedstawiający jego skład, porusza się po linii BE, którą możemy, zatem, uważać za krzywą wydzielania się kryształów roztworu stałego bogatego w miedź. Ta zwyczajna reakcja rozkładu mogłaby iść aż do temperatur bardzo niskich, gdyby nie komplikowało jej pewne równoległe przebiegające zjawisko.

Połączenie Cu_4Sn ulega przy 601° przemianie alotropowej i prawie zupełnie traci zdolność rozpuszczania miedzi; połączenie, zawierające miedź w roztworze, ulega tej przemianie, którą przedstawia krzywa CE, w tem niższej temperaturze, im roztwór jest bogatszy w miedź. Tak np. stop o składzie n , ulega w temperaturze t przemianie, objawiającej się przez wydzielanie połączenia Cu_4Sn . Układ jest jednozmienny ($V = 2 + 1 - 2 = 1$), zatem temperatura t zależy tylko od składu stopu; przez wydzielanie się połączenia roztwór stały wzbogaca się w miedź, wskutek czego obniża się temperatura, przy której może nastąpić nowe wydzielenie. Punkt, będący obrazem geometrycznym roztworu, porusza się po linii CE, którą możemy zatem uważać za krzywą wydzielania się połączenia Cu_4Sn . Krzywa wydzielania się roz-



Rys. 141 — Eutektoid, zawierający atomowo 84% miedzi i 16% cyny. Pow. $550\times$ (Heycock i Neville, 1904)

tworu stałego, bogatego w miedź, przecina krzywą wydzielania się połączenia w punkcie E, co oznacza, iż w odpowiednim stopie wydziela się równocześnie związek chemiczny i roztwór stały. Układ będzie wówczas niezmienny, gdyż tworzą go dwa niezależne składniki oraz trzy fazy ($V = 2 + 1 - 3 = 0$); reakcja będzie więc przebiegała w stałej temperaturze i przy stałym składzie, mianowicie w 497° i przy 16% atomowo (26% ciężarowo) cyny.

Budowa tak powstałego eutektoidu jest przedstawiona na rysunku 141 w znacznym powiększeniu; przypomina ona budowę stopów eutektycznych, od których eutektoidy różnią się jedynie przez tworzenie się w stanie stałym.

Rozkład tych roztworów stałych kończy się zawsze przy 497°, gdyż skład ich zmienia się, bądźto wskutek wydzielania połączenia, bądźto wskutek wydzielania roztworu stałego A, bogatego w miedź, by wkońcu osiągnąć skład eutektoidu. Koniec przemiany będzie zatem wskazywała prosta pozioma, przechodząca przez punkt E; prosta ta sięga granic roztworu stałego, bogatego w miedź, gdyż roztwór stały, ulegający rozkładowi, wchodzi w skład mieszanin.

W zwyczajnej temperaturze, stopy od 0% do 5% atomowo cyny są tedy roztworami stałymi połączenia Cu_4Sn w miedzi. W stopach od 5% do 16% kryształ roztworu stałego, bogatego w miedź, nurzają się w eutektoidzie E. Stopy od 16% do 20% cyny są utworzone przez kryształy Cu_4Sn , zanurzone w eutektoidzie.

Rysunek 142 przedstawia rozkład stopu, zawierającego 17% atomowo cyny. Na górze widzimy początek reakcji w stopie zahartowanym; na dole rozkład już doszedł do skutku i jasne kryształy połączenia występują wyraźnie na szarym tle eutektoidu, pozornie jednorodnym w tem powiększeniu.

Przemiana stali. W ogólnych zarysach, przemiany stali są analogiczne do przemian stopów miedzi z cyną, lecz szczegóły reakcyj są u nich o wiele bardziej zawile.

Systematyczne badania nad temi przemianami, od których zależy hartowność stali, podjął Osmond (1888), zaś Roberts-Austen (1897) ułożył ich wykres. Od tego czasu stanowią przemiany stali przedmiot licznych bardzo prac naukowych.

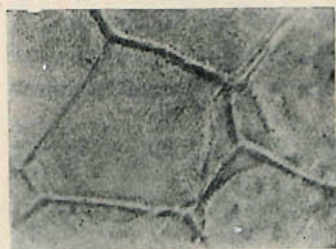
Wiemy (str. 80), iż w temperaturze krzepnięcia żelazo może zawierać w roztworze 1.7% węgla. Ten roztwór stały nosi nazwę **austenitu** (na cześć Roberts-Austena); nie posiada on własności magnetycznych, węgiel bowiem jest tu rozpuszczony w niemagnetycznej odmianie żelaza, w **żelazie γ** (rys. 143).

Obszar trwałości czystego żelaza γ zdaje się rozciągać między 1400° a 930°. Powyżej 1400° przechodzi ono w nową odmianę alo-



Rys. 142 — Przemiana stopu, zawierającego atomowo 83% miedzi, a 17% cyny. Na górze: stop, niezupełnie zahartowany, okazuje początek przemiany (pow. 45 \times); na dole: tenże stop wyżarzony (pow. 250 \times): (Heycock i Neville, 1904)

tropową, *żelazo* δ ; w obecności węgla temperatura tej przemiany (A_4) szybko się podnosi, gdyż zaczyna się ona na linii DC (rys. 144) i kończy się na linii DI, przecinającej solidus przy 0,15% węgla. W obszarze DIC mamy więc w równowadze mieszaninę roztworu węgla w żelazie δ z bogatszym od niego, przy tej samej temperaturze, roztworem węgla w żelazie γ .



Rys. 143 — Austenit. Stal o 1,9% C wytrawiona przy 1120°. Pow. 400 \times (Baykow, 1909)

Żelazo γ ulega około 930° przemianie alotropowej (A_3), ograniczającej w wysokim stopniu jego zdolność rozpuszczania węgla. Żelazo β , które się wtedy pojawia, jest niemagnetyczne, jak żelazo γ , lecz o wiele mniej zdolne, niż tamto, roztworzać węgiel; prawdopodobnie nie stanowi ono oddzielnej odmiany alotropowej, lecz jest roztworem stałym żelaza γ w żelazie α .

Przemiana żelaza γ dokonuje się w stopach żelaza z węglem w temperaturach niższych, w myśl krzywej A_3 —P (rys. 144), i objawia się wydzielaniem żelaza, zawierającego tylko 0,05 węgla, t. zw. *ferrytu*. Prócz węgla, ferryt w stalach przemysłowych zawiera zanieczyszczenia, jak mangan, krzem i fosfor.

Okolo 768° żelazo staje się magnetyczne, podobnie jak i stale, zawierające mniej niż 0,45% węgla; przyjmuje się zatem, że poniżej tej przemiany (A_2) odmianą trwałą jest *żelazo* α .

W punkcie P, krzywa, A_3 — P, wydzielania się ferrytu przecina krzywą SP, która podaje granicę rozpuszczalności węgla w żelazie γ i odpowiada wydzielaniu się cementytu. W punkcie przecięcia tych krzywych, przy 727°, następuje eutektoidalne wydzielanie się cementytu i ferrytu; eutektoid ten zawiera 0,85% węgla i nosi nazwę *perlitu* (z powodu swego perłowego połysku).

Wydzielanie się perlitu, wskazane przez linię A_1 K, kończy przemianę (A_1) stali w stanie stałym. Odpowiadająca mu temperatura jest najniższą, przy której żelazo γ pojawia się w stanie równowagi stałej. Przy niedość powolnem oziębieniu reakcja późni się do 700°; o ile jednak przez dalsze opóźnienie przemiany temperatura zejdzie jeszcze niżej, to z chwilą rozpoczęcia reakcji podnosi się ona samorzutnie. Jest to zjawisko *rekalescencji*, objawiającej się wzrostem blasku stali.

W obszarze $D_{A_3}PSC$ austenit jest trwały; ulega on częściowemu rozkładowi w obrębie A_3PA_1 i SPK ; obszar wyżarzonych stali znajduje się poniżej linii A_1PK .

Całokształt budowy stopów żelaza z węglem, otrzymanych przez rozkład austenitu, widoczny jest na filjacji (rys. 146).

Powoli chłodzone stale, zawierające od 0,05% do 0,85% węgla, są utworzone przez kryształy ferrytu otoczone perlitem. Przy 0,85% węgla widać jedynie eutektoidalną budowę perlitu. Pomiędzy 0,85 i 1,7% węgla kryształy cementytu są otoczone perlitem (rys. 147).

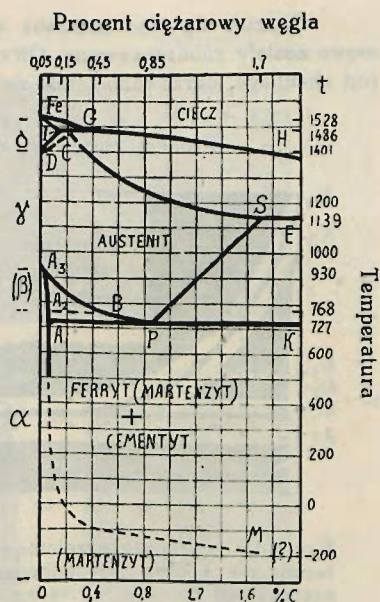
Powyżej tej zawartości, stop składa się również z cementytu i perlitu, z tą różnicą, że ukazuje się tu ledeburyt, a roztwór stały graniczny w nim zawarty bierze również udział w przemianie.

Cementyt, wydzielony podczas przemiany stali w stanie stałym może się rozpaść na żelazo i grafit (Charpy, 1908) zwany *węglem żarzenia*. Zachodzi to przy bardzo powolnem oziębianiu, zwłaszcza w próżni i w obecności krzemu (Ruer i Iljin, 1911). Szybkość reakcyj jest jednak tak mała dla drobnych kryształików wchodzących w skład perlitu, że, praktycznie biorąc, stale poniżej 0,8% węgla nie zawierają grafitu (Levin i Dornhecker, 1913).

Punkty przełomowe stali oznacza się, zazwyczaj, za przykładem Osmonda, litera A (od *arret*, przystanek).

Przemiany, odbywające się wzdłuż linii A_3-P (rys. 144) są oznaczone przez A_3 , te, które się odbywają wzdłuż A_2-B , przez A_2 , zaś odbywające się wzdłuż A_1-K , przez A_1 . W odcinku BP łączą się punkty przełomowe A_3 i A_2 , gdy w stalach bogatszych od perlitu w węgiel, wszystkie trzy przemiany są połączone.

Przemiana stali odbywa się zawsze z opóźnieniem, tak, że przy ogrzewaniu, punkty przelomowe obserwowane są w temperaturze wyższej od temperatury równowagi, zaś przy oziębianiu przy niższej; opóźnienie zależy od szybkości zmiany temperatury, lecz jest mniejsze przy ogrzewaniu niż przy oziębianiu.

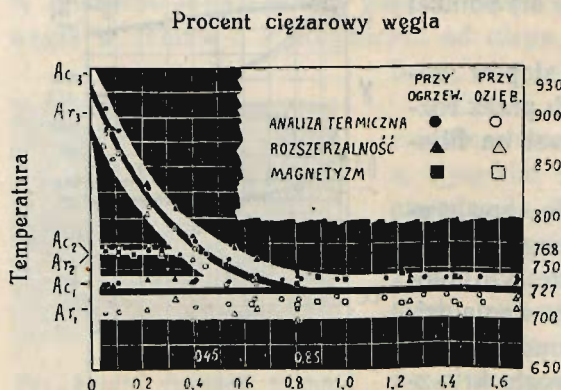


Rys. 144 — Przemiany stali.
Krzywa A_3P , A_2B i A_1K
podług następnego wykresu.
Krzywe $FeGH$, FeI CS według
Gutowskiego (1909); SP według
Warka (1911). SE według Ruffa
i Bornemann (1914); $D1$ według
Ruera i Klespera (1913);
 A_1M według Broniewskiego
(1916)

Okazuje się więc potrzeba odróżniania warunków, w jakich punkty przełomowe zostały zaobserwowane. Otrzymane przy ogrzewaniu oznacza się przez A_c (od chauffage, ogrzewanie), tak, że mamy A_{c1} , A_{c2} , A_{c3} ; otrzymane przy ozię-

bianiu oznacza się przez A_r (od refroidissement, oziębianie), mianowicie A_{r1} , A_{r2} , A_{r3} .

Istotne punkty przełomowe, wskazujące temperaturę równowagi, stanowią więc granicę pomiędzy punktami A_c i A_r . W ten sposób otrzymano podane poprzednio temperatury punktów A_1 , A_2 i A_3 . Uwzględnione zostały przy tem zjawiska cieplne, rozszerzalność i własności magnetyczne. Punkty przełomowe, otrzymane przy ogrzaniu, oznaczone są (rys. 145) czarnymi znakami; otrzymane przy oziębianiu, białymi. Krzywa równowagi, odpowiadająca istotnym punktom przełomowym,



Rys. 145 — Punkty przełomowe stali. Analiza termiczna według Bardenheuera (1916); rozszerzalność według Driesena (1913); magnetyzm według Rumelina i Maire'a (1914)

oddziela oba obszary ze ścisłością ograniczoną błędami doświadczalnymi. Nad krzywą równowagi znajdują się obszary A_c , pod nią A_r , uwidocznione przez jasne pola.

Martenzyt. Jednorodna komórkowa budowa austenitu (rys. 143) została uwidoczniiona przez wytrawienie przy wysokiej temperaturze. Po hartowaniu, nawet najszybszem, nie odnajdujemy tego wyglądu, gdyż znaczna część stopu zostaje przekształcona (rys. 148) na ferro-magnetyczny roztwór stały zwany *martenzytem* (na cześć Martensa). Jedynie zwalniając szybkość przemiany przez dodanie takich ciał jak mangan lub nikiel można całkowicie zachować przez hartowanie nie-magnetyczną odmianę stali. Przemiana austenitu w martenzyt zachodzi przy stosunkowo niskiej temperaturze, zbliżonej do 200° i niepełna reakcja może być zakończona przy jeszcze niższych temperaturach. Tak więc oziębiając przez kilka minut w ciekłym powietrzu, przy -186° , próbkę poprzednio zreprodukowaną otrzymuje się czysty martenzyt, którego kryształki uwypuklają się na polerowanej powierzchni (rys. 149) z powodu wzrostu objętości właściwej stali przy reakcji.

Martenzyt jest głównym składnikiem hartowanej stali. Ma on nader drobną budowę przejawiającą się na mikrografjach w formie gmatwaniny igieł przecinających się częstokroć pod kątem 30° (rys. 150).

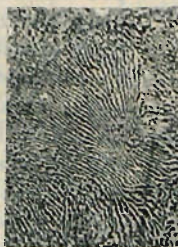
Ferryt

Perlit

Cementyt



0,45% C



0,90% C



1,6% C

Rys. 146 i 147 — Budowa wyżarzanej stali. Na górze: filiacja żelaza z węglem otrzymana przez cementowanie (Le Grix). Na dole: próbki stali przy 400-krotnym powiększeniu: *na lewo*: jasny ferryt na tle perlitu; *pośrodku*: perlit; *na prawo*: jasny cementyt na tle perlitu (Osmond, 1901)

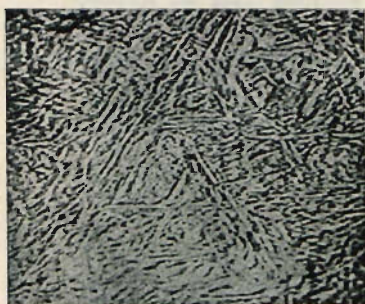
Bakhuys-Roozeboom (1899), Osmond, (1901) i Le Chatelier (1901) próbowali umieścić martenzyt na wykresie topliwości żelaza z węglem pomiędzy austenitem i wyżarzoną



Rys. 148 — Austenit częściowo zamieniony na martenzyt (ciemniejsze kryształy). Stal o 1,6% C hartowana około 1050°. Pow. = 500 (Osmond, 1901)



Rys. 149 — Kryształy martenzytu. Poprzednia próbka ochłodzona, po wypolerowaniu, w cieple powietrza. Pow. = 200 (Osmond, 1901)



Rys. 150 — Martenzyt. Hartowana stal o 0,45% C. Pow. = 500 (Osmond, 1901)

stałą. Próby te zawiodły, gdyż martenzyt zaczyna się rozkładać poniżej 100° i nie jest trwałym przy żadnej wyższej temperaturze (Hanemann, 1913). Obecnie, dwie odrębne teorie dają tłumaczenie pochodzenia martenzytu. Pierwsza polega na zginięciu, druga na stałości przy niskich temperaturach.

Teoria zginięcia została wygłoszona przez Greneta (1911) i rozwinęta przez Edwardsa i Carpentera (1914). Według niej, martenzyt różni się od wyżarzanej stali jedynie drobnymi wymiarami kryształów, niedostrzegalnych pod mikroskopem, i zginięciem, któremu stop uległ podczas przemiany. Krystaliczna budowa martenzytu, widoczna pod mikroskopem,

byłaby więc tylko pozorną, spowodowaną przez linie zginięcia (linie Neumanna).

Teoria zginięcia uważa więc martenzyt za składnik przejściowy, czem unika poszukiwań warunków jego równowagi dla wyrażenia ich na wykresie. Zwiększana twardość stali hartowanej daje się zadowalająco tą teorią objaśnić; aczkolwiek twardość osiągnięta przez maksymalny zginięcie ($H=350$) jest mniejsza niż po hartowaniu ($H=650$), jednakże oba wpływy są współmierne i nie jest wykluczone, że przez bardziej energiczny i, zwłaszcza, bardziej jednorodny zginięcie dałoby się osiągnąć taką samą twardość jak przez hartowanie (H , rys. 151).

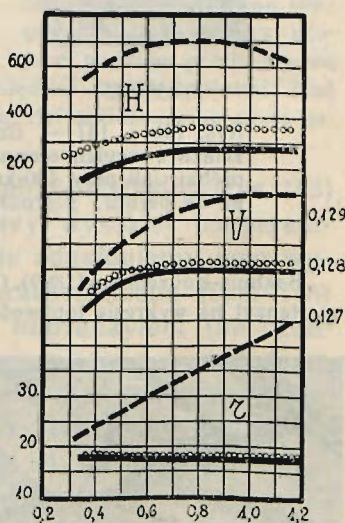
Natomiast, teoria zginięcia napotyka na znaczne trudności w obrębie innych własności martenzytu. Tak więc gęstość austenitu i stali wyżarzanej jest prawie ta sama, wobec czego niema żadnego powodu, by nastąpił zginięcie podczas przemiany. Gdyby się to nawet stało, mógłby zginięcie zmienić tylko bardzo nieznacznie gęstość (od 0,1 do 0,2%), gdy tworzenie się martenzytu obniża gęstość stali wyżarzanej około 1,2% przy 1% zawartości węgla (V , rys. 151).

Także opór elektryczny wskazuje na to, że przy tworzeniu się martenzytu zachodzi inne zjawisko niż zginięcie. Przez maksymalny zginięcie powiększa się opór elektryczny wyżarzanej stali od 1 do 2% co najwyżej, gdy tworzenie się martenzytu powiększa opór elektryczny o blisko 120% przy 1% zawartości węgla (r , rys. 151).

Jeżeli więc zjawiska zginięcia zachodzą przy hartowaniu stali, co jest zupełnie prawdopodobne, należy je uważać raczej za skutek aniżeli za przyczynę powstania martenzytu.

Według drugiej teorii, martenzyt jest to roztwór stały węgla w żelazie α , trwały przy niskich

Procent ciężarowy węgla



Rys. 151 — Wpływ hartowania i zginięcia na stal. H — twardość; V — objętość 1 gr stali (objętość właściwa); r — opór elektryczny właściwy. Linje ciągle odnoszą się do stali wyżarzanej, przerywane do hartowanej (Mac-Cance, 1915) kropkowane do zginiętej stali (Goerens, 1913)

temperaturach, lecz powstający również w stanie równowagi niestalej jako najbardziej do austenitu zbliżony składnik (Broniewski, 1916).

Poniżej 700°, węgiel jest jeszcze nieco rozpuszczalny w żelazie α , gdyż bez tej rozpuszczalności kryształy cementytu nie mogłyby się łączyć i wzrastać, jak się to daje zauważyć przy wyżarzaniu.

Teoria trwałości martenzytu przy niskich temperaturach zakłada, że granice tego roztworu stałego rozszerzają się przy obniżaniu temperatury, jak to schematycznie przedstawia krzywa A_1M (rys. 144). Przy większej niż 0,1% zawartości węgla byłby więc martenzyt trwałym jedynie przy niskich temperaturach; natomiast przy zwykłej temperaturze i bardzo małej zawartości węgla utożsamiałby się on z ferrytem.

Doświadczenie nie zaprzecza tej teorii, gdyż energia użyteczna stali maleje przy tworzeniu się martenzytu, co wskazuje na jego trwałość przy niskich temperaturach. Natomiast całkowita energia, mierzona kalorymetrycznie, jest większa w martenzycie niż w stali wyżarzonej tak, że różnica pomiędzy energią całkowitą i użyteczną zostaje, zapewne, zużyta na zmianę objętości przy powstaniu martenzytu.

Obecność martenzytu po hartowaniu może być umotywowana prawem Bankrofta (1896) i Ostwalda (1897), według którego w przemianach chemicznych powstaje najpierw stan nie najtrwalszy, lecz najbliższy. Naprzykład, jodek rtęciowy, osadzony wodą z roztworu alkoholicznego, ukazuje się w odmianie żółtej, aczkolwiek w temperaturze zwykłej trwałą jest odmiana czerwona.

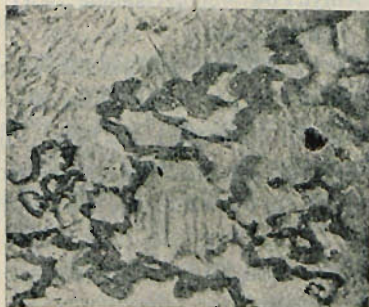
Martenzyt zjawia się więc po austenizacji, gdyż jest stanem najbardziej do niego zbliżonym 1° jako roztwór stały, 2° jako składnik o większej niż stal wyżarzona energii całkowitej. Wobec tego, gdy austenit przechodzi w martenzyt, zmienia on mniej swą budowę i wydziela mniej ciepła, niż gdy się rozkłada na ferryt i cementyt.

Teoria stałości martenzytu przy niskich temperaturach nie jest dotąd całkowicie ugruntowana, ponieważ wykres granic roztworu stałego w żelazie α jest schematyczny, doświadczalne zaś jego ustalenie przedstawia znaczne trudności z powodu powolności reakcyj przy niskich temperaturach.

Składniki przejściowe. Zachowane hartowaniem austenit i martenzyt rozkładają się przy ogrzewaniu.

Rozkład austenitu rozpoczyna się przy 260° (Hanemann, 1913). Rozpada się on wtedy na ferryt i cementyt nie przechodząc, jak się zdaje, przez martenzyt (Le Chatelier, 1917).

Rozkład martenzytu rozpoczyna się około 90°. Nie daje on jednak bezpośrednio składników wyżarzonej stali, lecz przechodzi w *osmondyt* (zwany tak na cześć Osmonda) ukazujący się zwłaszcza po odpuszczeniu, czyli niezupełnem wyżarzeniu, w pobliżu 400°.



Rys. 152 — Troostyt (ciemny) na tle martenzytu. Stal o 0,45% C hartowana w okresie przemiany. Pow. 500 (Osmond, 1901)

Cechą osmondytu jest jego słaba odporność na kwasy (Heyn i Bauer, 1909) i nader drobna, prawie ultra-mikroskopowa, budowa, upodobniona przez Benedicksa (1908) do stanu koloidalnego poprzedzającego krystalizację.



Rys. 153 — Sorbit (ciemny) i cementyt. Pow. = 500. (Osmond, 1901)

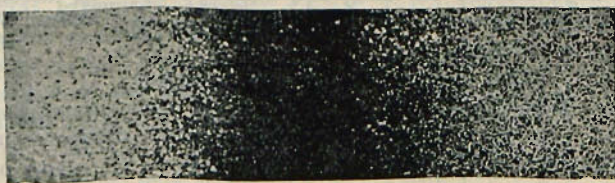
Niekiedy rozróżnia się dwa poszczególne stany osmondytu, mianowicie 1^o *troostyt* (na cześć Troosta), stanowiący pierwszą fazę przemiany martenzytu w osmondyt i dający się zauważyć głównie w stalach hartowanych przy zbyt niskiej temperaturze (rys. 152); i 2^o *sorbit* (na cześć Sorbyego), stanowiący fazę przejściową przemiany osmondytu na perlit i zjawiający się głównie przy niedoskonałym wyżarzeniu (rys. 153).

Przejściowe składniki dają się dobrze unaocznic na filjacji hartowania (rys. 154). Dla jej wykonania ogrzewa się stalowy drut na jednym końcu, i hartuje. Po prawej stronie, gdzie temperatura przetłomowa A_3 , została przekroczona, widać na mikrografii jasny, odporny na odczynniki, martenzyt. Po lewej stronie temperatura przetłomowa A_1 nie została osiągnięta i drut zachował budowę wyżarzanej stali. Natomiast, w pasie środkowym hartowanie zostało dokonane w okresie przemiany i dało ciemny pas osmondytu słabo odpornego na kwaśne odczynniki. W pobliżu martenzytu osmondyt ukazuje się jako troostyt, w pobliżu wyżarzanej stali, jako sorbit.

Perlit

Osmondyt

Martenzyt



Rys. 154 — Filjacja hartowania. Na lewo: stal wyżarzona; po środku: ciemny pas osmondytu; na prawo: martenzyt. Pow. = 50 (Le Grix)

Większością swych własności fizycznych, osmondyt zbliża się do wyżarzanej stali i jedynie jego mechaniczne własności przechodzą stopniowo przez wszystkie wartości od martenzytu do stali wyżarzanej, zależnie od stopnia przemiany. Odpuszczenie ma więc na celu zmianę zbyt twardego i kruche go martenzytu, otrzymanego po hartowaniu na osmondyt

nadający się do obróbki, lecz posiadający większą wytrzymałość i odporność mechaniczną niż wyżarzane stale.

Wykres reakcji. Jeśli punkt, będący obrazem geometrycznym stopu, znajduje się na polu $A_3 A_1 P$ (rys. 144), to roztwór stały jest tylko częściowo rozłożony i, po zahartowaniu stopu, otrzymamy kryształy ferrytu na tle martenzytu. Względny stosunek tych obu składników zależy od położenia punktu na wykresie w chwili hartowania i może być graficznie określony.

Weźmy np. stal o $n\%$ węgla, ogrzaną do temperatury t ; jej obraz geometryczny znajduje się zatem w punkcie M (rys. 155). Oznaczmy przez x ciężar kryształów ferrytu o $m\%$ węgla, a przez y ciężar roztworu stałego nierozłożonego o $p\%$ węgla, które w danej chwili wyrażają skład stopu. Całkowita ilość węgla, rozdzielona w ten sposób między oba składniki, jest to ilość zawarta w pierwotnym roztworze stałym o $n\%$ węgla, a o ciężarze $x + y$. Zatem

$$x m + y p = (x + y) n.$$

Zważywszy, że długości odcinków dla punktów b , M i d są proporcjonalne do zawartości procentowej węgla odpowiednich stali, będziemy mieli

$$\frac{x}{y} = \frac{p - n}{n - m} = \frac{a d - a M}{a M - a b} = \frac{M d}{b M}$$

Zatem stosunek ciężaru ferrytu do ciężaru roztworu stałego nierozłożonego, który po zahartowaniu da martenzyt, jest równy stosunkowi dwu odcinków Md i bM . Ponieważ długość bM mało zmienia się z temperaturą, możemy przyjąć, że osad ferrytu jest proporcjonalny do odcinka Md .

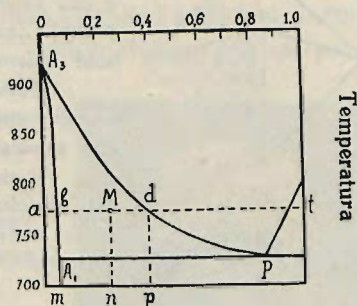
W temperaturze eutektoidalnej A_1 i poniżej, stosunek $\frac{x}{y}$ oznacza względną zawartość ferrytu i perlitu.

Osobliwa budowa. Wszelka niejednorodność stopu sprawia, iż osad, wydzielający się w stanie stałym, jest niejednorodny.

Bardzo często wydzielanie kryształów zaczyna się na brzegach komórek, które występują wtedy bardzo wyraźnie. Tak na rys. 1 widzimy białe kryształy ferrytu obramiające komórki, których ciemne tło stanowi sorbit; na rys. 142 widać rozpoczynające się wydzielanie kryształów $Cu_3 Sn$ na brzegach komórek.

Niekiedy, wskutek bardzo powolnego stygnięcia, osad wydziela się wewnątrz kryształów wzdłuż powierzchni łupliwości. Ukazuje się wtedy osobliwa sieć, znana pod nazwą *budowy Widman-*

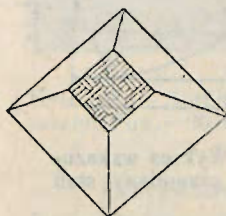
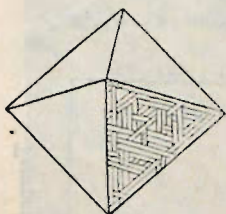
Procent ciężarowy węgla



Rys. 155 — Wykres wskazujący stopień przemiany stali

stättena na cześć uczonego, który w 1808 roku po raz pierwszy ją obserwował na meteorycie.

W żelazie, które krystalizuje w ośmiościanach, budowa Widmanstättena ukazuje się jako rysy, przecinające się pod kątem 60° , jeśli obserwowana powierzchnia jest równoległa do jednej ze ścian kryształu (rys. 156 górny); jeśli zaś powierzchnia obserwowana jest prostopadła do jednej z osi, wówczas będzie ona utworzona z kwadracików (rys. 156 dolny). Zazwyczaj obserwuje się budowę pośrednią między temi obiema (rys. 157).



Rys. 156 — Schemat linii łupliwości w ośmiościanie (Tschermak, 1905)

Budowę Widmanstättena spotykamy przedewszystkiem u stali hypoeutektoidalnych (o mniej, niż 0.9% C); pozwala ona wnosić o kruchości stopu.

U stali hypereutektoidalnych (o więcej, niż 0.9% C), bardzo powolne stygnięcie powoduje niekiedy ziarnistą budowę osadu cementytu, układającego się według rysunku stali damasceńskich (Belajew, 1911).

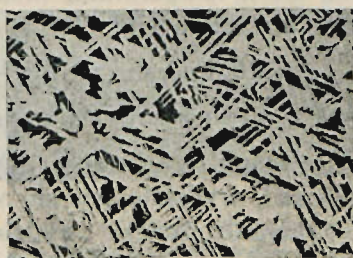
REAKCJE W ZWIĄZKACH CHEMICZNYCH

Zasada Le Chateliera. Różny wpływ ciepła na roztwory stałe i połączenia, z których jedno się tworzą, zaś inne rozkładają z podwyższeniem temperatury, znajduje wyjaśnienie w prawie jakościowym, bardzo ogólnem, ustalonym przez Le Chateliera (1884) i znanem pod nazwą „zasady Le Chateliera“.

„Každy układ pozostający w równowadze chemicznej — brzmi ta zasada — ulega, skutkiem zmiany jednego z czynników równowagi, przemianie w tym sensie, że gdyby ta przemiana sama nastąpiła, sprawiłaby ona przeciwną zmianę uważanego czynnika“.

Zależność ta stosuje się do wszelkich czynników fizycznych, mogących zmienić równowagę układu; z tych czynników uwzględniamy przy badaniu stopów, przedewszystkiem temperaturę, a następnie ciśnienie.

„Wszelkie podniesienie temperatury powoduje w układzie chemicznym, pozostającym w równowadze, przemianę w sensie odpowiadającym pochłanianiu ciepła, to znaczy przemianę, która pociągnęłaby za sobą obniżenie temperatury, gdyby sama na-



Rys. 157 — Budowa Widmanstättena w stali o 0.4% C. Jasny — ferryt, ciemny — perlit (Arnold i William, 1905)

stąpiła". Zatem, roztwory stałe i połączenia, które się tworzą przy podwyższeniu temperatury, mogą być tylko endotermiczne, zaś te, które się tworzą podczas obniżania temperatury, są ezotermiczne. Pierwsze są trwałe w wysokich temperaturach, drugie w niskich.

Powiększenie ciśnienia układu chemicznego, pozostającego w równowadze, powoduje przemianę, która dąży do zmniejszenia ciśnienia". W tym względzie wzór Clausiusa (str. 54 i 145) jest ilościowym wyrażeniem zasady Le Chateliera i widzieliśmy już na przykładzie cyny (str. 147), iż w temperaturze, w której dwie z jej odmian pozostają w równowadze, wzrost ciśnienia przesuwa temperaturę równowagi, sprzyjając utworzeniu się odmiany najgęstszej, cyny tetragonalnej, której obszar wzrasta w ten sposób wraz ze wzrostem ciśnienia.

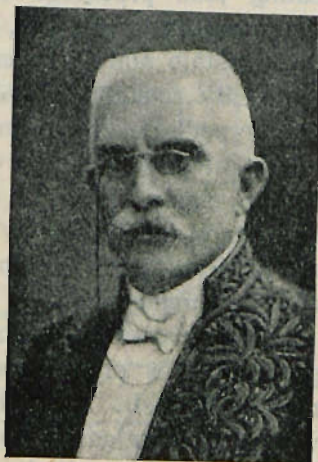
Podobnie możemy przewidzieć, iż ciśnienie wpływa na granice roztworów stałych. Jeśli roztwór stały jest gęstszy, niż mieszanina, to będzie się on tworzył wraz ze wzrostem ciśnienia i granice jego będą się rozszerzały. Odwrotna reakcja będzie miała miejsce, jeśli roztwór stały jest mniej gęsty, niż mieszanina.

Zasada Le Chateliera wskazuje kierunek, w którym mogą zajść zmiany, lecz nie twierdzi, że one koniecznie nastąpią. „W wypadku, jeśli one nie nastąpią i układ nie dozna zmiany, równowaga ze stałej przejdzie w niestałą i układ może wówczas ulec tylko takim zmianom, które dążą do przywrócenia warunków stałości“.

Energja użyteczna. Ciepło tworzenia się związków chemicznych i ciepło rozpuszczalności nie są dokładnie równoważne ciepłu zmierzonemu w kalorymetrze podczas reakcji.

Pomiar kalorymetryczny daje tylko wypadkową trzech oddzielnych zjawisk: ciepła reakcji chemicznej, efektu cieplnego zjawisk fizycznych i energii nieużytecznej reakcyj nieodwracalnych.

Zjawiska fizyczne towarzyszą zawsze reakcji chemicznej. W pierwszym rzędzie trzeba wziąć pod uwagę zmianę objętości ciał, biorących udział w reakcji; skupienie bardzo drobnych kryształków w większe kryształy może również wywołać efekt cieplny, podobnie jak zwilgotnienie bardzo drobnego proszku przed rozpuszczeniem.



HENRY LE CHATELIER
(ur. w 1850 r.)

Zjawiska fizyczne mogą, również dobrze, pochłaniać jak i wydzie-
lać ciepło. Ich wpływ jest znaczny przede wszystkim u ciał stałych,
mniejszy u cieczy, a można go pominąć u gazów, o ile dokonu-
jemy pomiaru kalorymetrycznego przy stałej objętości.

Eliminując z pomiaru kalorymetrycznego efekt cieplny zjawisk
fizycznych, po oznaczeniu jego wielkości bądźto rachunkiem, bądź do-
świadczeniem, otrzymamy ciepło reakcji chemicznej, o ile jest ona
odwracalna. Praktycznie biorąc, można uważać reakcję za odwra-
calną, jeśli przebiega ona stopniowo jako funkcja jednej zmiennej
(temperatury, ciśnienia, prądu elektrycznego), zatrzymuje się, gdy
ta pozostaje stałą i razem z nią zmienia kierunek.

Gdy reakcja jest nieodwracalna, jak to się zdarza w większo-
ści wypadków, występuje zjawisko zbliżone do tarcia lub do ude-
rzenia niesprężystego i objawia się zawsze odpowiedniem wydzie-
leniem ciepła. Energia w ten sposób przemieniona w ciepło, znika
dopiero w temperaturze absolutnego zera i pod żadnym warunkiem
doświadczalnym nie może przyjąć formy użytecznej pracy. Jest to
energia nieużyteczna.

Przeciwnie zaś, energię chemiczną reakcji można w całości
przemienić w pracę i można ją zmierzyć np. w ogniwie odwracal-
nem (patrz str. 131). Tylko tę energię, którą można przemienić
w pracę, uwzględnia się w prawach mechaniki chemicznej. Rozmaici
autorowie oznaczali ją mianem *energji użytecznej* (J. W. Gibbs,
1873), *energji wolnej* (Helmholtz, 1882) lub *wewnętrznej poten-
cjalu termodynamicznego układu*.

W znacznej większości reakcyj, energia użyteczna przewyższa
o wiele energię nieużyteczną i energię pochodzącą ze zjawisk fizy-
cznych, tak, że w pierwszym przybliżeniu można ją utożsamić z cie-
płem, zmierzonym w kalorymetrze. Lecz w szczególnych przypad-
kach, gdy energia użyteczna jest nieznaczna, może ona nawet po-
siadać przeciwny znak, niż całkowity efekt termiczny.

Zasada największej pracy. Zasada ta, starsza lecz mniej ogólna od zasady Le
Chateliera, może być z niej wyprowadzona, jako wniosek. Przyczyniła się ona w zna-
cznym stopniu do rozwoju mechaniki chemicznej, służąc za podstawę do bardzo
licznych badań, oraz zaciętych niekiedy dyskusyj.

Julius Thomsen (1854) sformułował ją bardzo ostrożnie. „By rozłożyć związek
chemiczny, by przewyciężyć powinowactwo, potrzeba siły, której wielkość można
zmierzyć wydzieleniem ciepłem, jakie występuje przy tworzeniu się związku z jego
przypuszczalnych składników“.

Berthelot (1879) nadal jej nazwę zasady największej pracy i przypisując jej
ścisłość bezwzględną, na jej podstawie zbudował całą swą termochemję. Przyjmuje on,

ze „wszelka zmiana chemiczna, dokonana bez współdziału obcej energii, dąży do utworzenia ciała lub układu ciał, który wydzieli największą ilość ciepła“.

Zasada ta byłaby tylko wtedy zupełnie ścisłą, gdyby odnosiła się do energii użytecznej. Zastosowana do całkowitej ilości wydzielonego ciepła jest ona ważną tylko dla reakcji, wydzielających ilość ciepła dość znaczną, by efekt termiczny, pochodzący ze zjawisk fizycznych i energii nieużytecznej można było pominąć.

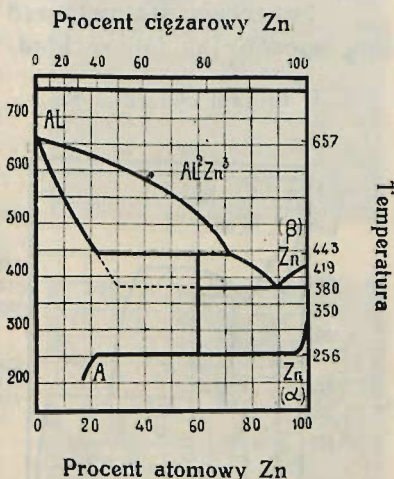
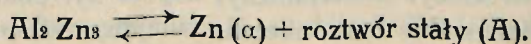
Dysocjacja związków chemicznych. Zasada Le Chateliera ułatwi nam zrozumienie skomplikowanego niekiedy mechanizmu tworzenia się rozkładu związków chemicznych w stanie stałym.

Weźmy jako przykład stopy glinu z cynkiem, na krzywej krzepnięcia (rys. 158) punkt przejścia przy 443° wskazuje tworzenie się połączenia Al_2Zn_3 nietrwałego w wyższych temperaturach, a zatem ezotermicznego. Gdyby żaden ze składników nie ulegał przemianom, połączenie powinno pozostać trwałe przy obniżaniu temperatury, gdyż jego rozkład, wskutek pochłaniania ciepła, przyspieszałby stygnięcie.

Tak jednak nie jest; czysty cynk ulega około 350° przemianom alotropowej (Le Chatelier, 1890), a temu przejściu z odmiany β , trwałej w wysokiej temperaturze w odmianę α , trwałą w niskiej temperaturze, towarzyszy wydzielenie 1,82 kaloryj na gram metalu (Laszczenko, 1913).

Warunki trwałości połączenia zmieniają się wtedy, gdyż rozkład każdej gramodrobiny Al_2Zn_3 oswobadza odpowiednią ilość cynku β , która może się przemienić w cynk α . Ponieważ 357 kaloryj, które się wydzielają podczas przemiany alotropowej $3Zn$ przewyższają ilość ciepła pochłoniętego wskutek rozkładu połączenia, więc reakcja ostateczna będzie wydzielala ciepło, zgodnie z zasadą Le Chateliera.

Ponieważ cynk, zawierający glin w roztworze, ulega przemianom w niższej temperaturze, niż czysty metal, przeto rozkład Al_2Zn_3 następuje przy 256° dając cynk α i roztwór stały graniczny o składzie A:

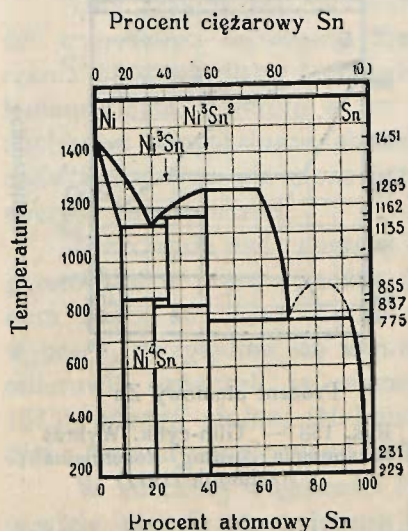


Rys. 158 — Glin-cynk. Wykres krzepnięcia według Rosenhaina i Archbutta (1911)

Reakcja ta przebiega przy stałej temperaturze, gdyż układ, utworzony przez dwa składniki a trzy fazy, jest niezmienny ($V = 2 + 1 - 3 = 0$).

Połączenie $Al_2 Zn_3$ jest zatem trwałe jedynie pomiędzy 443° a 256° i można je zachować w temperaturze zwyczajnej tylko przez zahartowanie stopu, ogrzanego do temperatury położonej w tych granicach. Jeśli ciekły stop hartujemy przez nagłe ochłodzenie, to połączenie nie ma czasu się utworzyć, krzepnięcie odbywa się w myśl krzywej kreskowanej (rys. 158), a budowa stopu zbliża się, w znacznym stopniu, do tej budowy, jaką otrzymuje się przez wyżarzenie.

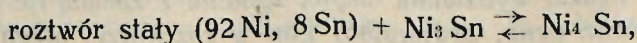
Tworzenie się połączeń w stanie stałym odbywa się w podobny sposób, jak ich rozkład, co widać na przykładzie stopów niklu z cyną (rys. 159).



Rys. 159 — Nikiel-cyna. Wykres krzepnięcia według Vossa (1908)

Oba związki chemiczne $Ni_3 Sn$ i $Ni_3 Sn_2$, wchodzące w skład tych stopów, tworzą się tylko przy krzepnięciu. W temperaturze solidusu, związek $Ni_3 Sn$ daje z niklem roztwór stały aż do zawartości 8% atomowo cyny i miesza się z nim mechanicznie, przyczem punkt eutektyczny przypada na 19% cyny; ze związkiem $Ni_3 Sn_2$ tworzy on wyłącznie mechaniczne mieszaniny. Związek $Ni_3 Sn_2$ i cyna mieszają się w stanie ciekłym w ograniczonym stosunku i tworzą dwie warstwy między 70% a 93% atomowo cyny; w stanie stałym tworzą wyłącznie mieszaniny z punktem eutektycznym przy 97% cyny.

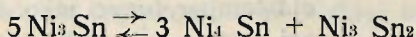
Stopy, położone między roztworem stałym bogatym w nikiel a związkiem $Ni_3 Sn$, ulegają przy 855° przemianie z powodu tworzenia się związku $Ni_4 Sn$ przez reakcję ezotermiczną:



która przebiega przy stałej temperaturze z powodu niezmienności układu.

Związek $Ni_3 Sn$ był ezotermiczny, dopóki był położony między niklem a związkiem $Ni_3 Sn_2$; obecnie znajduje się on pomiędzy związkami $Ni_4 Sn$ a $Ni_3 Sn_2$ i w stosunku do nich jest endotermiczny,

gdyż dzięki jego rozkładowi tworzy się nowa ilość związku Ni_4Sn , a ta podwójna reakcja wydziela ciepło. Rozkład



odbywa się przy 837° , a stopy niklu z cyną przybierają wówczas budowę trwałą w zwyczajnej temperaturze. Budowa ta różni się od budowy w temperaturze solidusu tylko tem, że miejsce związku Ni_3Sn zajmuje Ni_4Sn , bardziej ezotermiczny od tamtego.

Rozkład połączenia Ni_3Sn jest widoczny na rys. 160; na górze widzimy ten związek zachowany przez zahartowanie; na dole stop, powoli oziębiony, jest mieszaniną Ni_4Sn i Ni_3Sn_2 .

Szybkość przemiany. W temperaturze, zwanej temperaturą przemiany, szybkość reakcji jest równa zero, gdyż oba produkty reakcji pozostają w równowadze. Jeśli spróbujemy zejść poniżej tej temperatury, reakcja będzie się odbywała kosztem ciała trwałego w wysokiej temperaturze i będzie jej towarzyszyło, w myśl zasady Le Chateliera, wydzielanie się ciepła. Jeśli zaś spróbujemy podwyższyć temperaturę, reakcja będzie się odbywała kosztem ciała trwałego w niskiej temperaturze i będzie jej towarzyszyło pochłanianie ciepła.

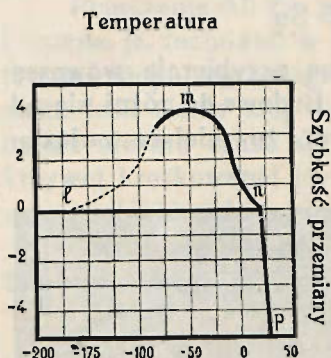
W obu wypadkach ciepło reakcji dąży do sprowadzenia ciała ku temperaturze równowagi, a gdy szybkość reakcji jest wielka, jak na przykład w wypadku topnienia metali, przemiana odbywa się przy temperaturze bardzo bliskiej temperatury równowagi i — praktycznie biorąc — zlewa się z nią. Jeśli szybkość reakcji jest mała, to ciepło reakcji nie wystarcza, by sprowadzić ciało do temperatury równowagi i staje się rzeczą możliwą obserwować i mierzyć przy różnych temperaturach szybkość reakcji układu niezmiennego.

Mówiąc ściśle, reakcja w układzie niezmiennym nie odbywa się przy stałej temperaturze, lecz zbliża się nieskończenie do temperatury równowagi, jedynie stałej.



Rys. 160 — Stop, o składzie Ni_3Sn . Na górze: zahartowany; na dole: wyżarzony (Voss, 1908). Pow. $180\times$

Weźmy, jako przykład, szybkość reakcji pomiędzy cyną szarą a cyną tetragonalną, przedstawioną graficznie na rys. 161 jako funk-



Rys. 161 — Szybkość reakcji: cyna szara \rightleftharpoons cyna tetragonalna według Cohena (1900)

cja temperatury; jako dowolną jednostkę osi rzędnych wzięliśmy szybkość reakcji przy 0° . Jak wiemy (str. 146), przy 19° obie odmiany cyny są w równowadze; poniżej tej temperatury cyna tetragonalna staje się nietrwałą i dąży do przemiany.

Dążność do przemiany, a wraz z nią szybkość reakcji, wzrasta w miarę, jak temperatura oddala się od równowagi, lecz równocześnie obniżenie temperatury utrudnia wszelkie reakcje i zmniejsza ich szybkość. Obserwowana szybkość przemiany jest zatem wypadkową tych obu wręcz przeciwnych czynników, a krzywa *nml* pokazuje nam, iż na początku pierwszy

z nich bierze górę, szybkość wzrasta, przechodzi przez maximum przy -45° i maleje następnie pod coraz bardziej przeważającym wpływem drugiego czynnika tak, że w końcu można ją, w praktyce, pominąć.

Ten kształt krzywej jest typowy dla szybkości reakcji poniżej temperatury równowagi. Jeśli się nam uda dosyć szybko ochłodzić ciało, ulegające przemianie, by dojść do temperatur, gdzie szybkość reakcji jest — praktycznie biorąc — zerem, to pozostanie ono w stanie równowagi nieustalanej i powiemy, żeśmy je zahartowali.

Ciecz w ten sposób ochłodzona, iż nie zdołała przyjąć formy krystalicznej, tworzy ciało szkliste, to znaczy pozostaje cieczą, lecz staje się tak lepką, iż na pozór niczem się nie różni od ciał stałych, które są ciałami skrzystalizowanymi. Obserwujemy ten wypadek np. na szkłe, lecz nie można go było zrealizować u metali, gdyż szybkość ich krystalizacji jest zbyt wielka (Tammann, 1903).

Powyżej temperatury równowagi szybkość reakcji wzrasta bardzo gwałtownie, jak to wykazuje krzywa *np*, gdyż, w tym wypadku, oba decydujące czynniki działają w tym samym sensie. Tak więc przy 35° przemiana cyny szarej w tetragonalną odbywa się 125 razy, a przy 40° , prawie 2.500 razy szybciej, niż odwrotna reakcja przy 0° .

Ponieważ szybkość przemiany zawsze jest większa powyżej temperatury równowagi, aniżeli poniżej, przeto opóźnienia, jakich

doznają reakcje podczas ogrzewania, są znacznie mniejsze, niż przy oziębieniu.

Działanie niskich temperatur. W niskiej temperaturze, pomiędzy -80° a -250° , prawie wszystkie metale okazują nieregularności w zmianie swych własności fizycznych. Tak więc ciepło właściwe maleje i zdaje się dążyć do zera wraz z temperaturą bezwzględną; opór elektryczny maleje znacznie, a niekiedy w sposób nieciągły (Kamerlingh Onnes, 1913); można obserwować zaburzenia na krzywych rozszerzalności i zdolności termoelektrycznej.

Zjawiska te można tłumaczyć na podstawie dwu różnych hipotez.

Pierwsza pochodzi od Einsteina (1907); rozciąga on na ciała stałe teorię promieniowania Plancka (1906) i przyjmuje wraz z nim, że energia nie może wzrastać w sposób ciągły, lecz tylko skokami, czyli wielkościami skończonymi (kwantami), proporcjonalnymi do częstości drgań drobin ciała. Krzywa ciepła właściwego ciał stałych zależy w myśl tej teorii tylko od owej częstości drgań, jedynego parametru zmiennego z naturą ciała w ogólnym wzorze.

Według Einsteina (1911) częstość właściwa drgań drobinowych (n) wyraża się wzorem:

$$n = 2.54 \cdot 10^7 \frac{V^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}}},$$

gdzie V oznacza objętość atomową, M masę atomową, zaś C współczynnik ściśliwości.

Lindemann (1910) zaś, wyszedłszy z odmiennej hipotezy, wyraża tę częstość wzorem:

$$n = 2.80 \cdot 10^{12} \frac{F^{\frac{1}{2}}}{V^{\frac{1}{3}} M^{\frac{1}{2}}},$$

dającym się pogodzić z poprzednim i w którym F oznacza bezwzględną temperaturę topnienia.

Teorię Einsteina przyjął Nernst (1911) i wykonał, wspólnie ze swymi uczniami, szereg prac nad ciepłem właściwym w niskiej temperaturze. Stwierdzają one pomiędzy doświadczeniem a rachunkiem zgodność niepełną, lecz wystarczającą w pierwszym przybliżeniu.

Druga hipoteza tłumaczy zjawiska w niskiej temperaturze zmianą budowy metali. Ogólna postać krzywych w niskiej temperaturze jest podobna do postaci odpowiednich krzywych żelaza i niklu

poniżej ich punktu przemiany. Można zatem przyjąć, że niektóre metale ulegają w niskiej temperaturze takiej przemianie, jakiej żelazo i nikiel doznają w wysokiej temperaturze (Broniewski, 1907).

Ta hipoteza, zaniechana na rzecz poprzedniej, została następnie wskrzeszona (Duclaux, 1912; Benedicks, 1913) z powodu licznych trudności, jakie nastrocza teoria kwantów.