

X. REAKCJE W STOPACH STAŁYCH

(CZĘŚĆ PRAKTYCZNA)

Badanie mikrograficzne. Hartowanie. Hartowanie stali. Wyżarzanie. — **Badanie punktów przełomowych.** Definicja punktów przełomowych. Punkty termiczne (krzywa ogrzewania, krzywa Osmonda, krzywa szybkości ogrzewania i krzywa różnicowa). Punkty elektryczne (krzywa oporu elektrycznego, siły termoelektrycznej, zdolności termoelektrycznej i napięcia elektrolitycznego). Rozszerzalność. Reakcje niepełne. — **Registrowanie automatyczne.** Zarys historyczny. Przyrząd rejestrujący Le Chateliera i Broniewskiego (krzywe ogrzewania i rozszerzalności). Galwanometr podwójny (krzywa różnicowa i krzywe własności elektrycznych). Aparat Dejeana (szybkość ogrzewania i przepuszczalność magnetyczna). — Wykaz prac cytowanych w rozdziałach IX i X.

BADANIE MIKROGRAFICZNE

Hartowanie. Naturę przemian w stanie stałym należy określić na podstawie mikrografii stopów po zahartowaniu i po wyżarzeniu. Dokładną temperaturę reakcji daje nam badanie punktów przełomowych.

Hartowanie powinno być twarde, to znaczy szybko, jeśli ma być skuteczne. Dla danej próbki szybkość stygnięcia zależy od cieczy hartującej, której zdolność chłodząca jest określona głównie przez trzy czynniki; czynniki te powinny być możliwie największe, mianowicie: ciepło właściwe (Le Chatelier, 1904), płynność (Lejeune, 1905) i ciepło parowania, o ile ciecz jest doprowadzona do wrzenia (Benedicks, 1909). Przewodnictwo cieplne cieczy oraz jej mieszanie ma wpływ drugorzędny.

W zwyczajnej temperaturze woda, lub jej mieszanina z alkoholem metylowym, uchodzi za najlepszą ciecz hartującą. Prawie tę samą szybkość stygnięcia dają roztwory wodne soli morskiej, sody, kwasu siarkowego i t. d. Rtęć, olej rzepakowy i gliceryna mają zdolność chłodzącą o wiele mniejszą; mieszaniny gliceryny z wodą

dają szybkości stygnięcia proporcjonalne, w pierwszym przybliżeniu, do płynności cieczy.

Podniesienie temperatury cieczy zmniejsza, w bardzo znacznym stopniu, zdolność chłodzącą; np. hartowanie w wodzie wrzącej mało się różni od hartowania w oliwie.

Stygnięcie w strumieniu powietrza jest zawsze powolniejsze, niż w cieczy i powoduje hartowanie bardzo miękkie.

W danych warunkach hartowania, szybkość stygnięcia zależy od wielkości próbki i od powierzchni stygnięcia. Tak dla małych próbek stalowych, hartowanych w wodzie przy 900° można w przybliżeniu ocenić czas stygnięcia pomiędzy 700° a 100° na podstawie wzoru:

$$\Theta = 2.5 \frac{p}{s},$$

gdzie Θ oznacza czas w sekundach, p ciężar próbki w gramach, zaś s powierzchnię stygnięcia w cm².

Przy badaniu przemian, zapomocą hartowania, szczególnie daje się odczuwać błąd, spowodowany przez bardzo wielką szybkość reakcji.

Hartowanie nigdy nie jest zupełne, gdyż szybkość reakcji nigdy nie jest równa zeru. Jeśli szybkość reakcji jest wielka, to przemiana, podczas najtwardszego hartowania, może być dostatecznie daleko posunięta by zmienić w zupełności pierwotny wygląd stopu. Widzieliśmy to na przykładzie austenitu (str. 156).

Osmond (1909) obejmował terminem hartowania niektóre formy stałej równowagi. „Nazywam — mówi on — hartowaniem dodatniem takie, które zachowuje stan fizyko-chemiczny normalnie nietrwale w zwyczajnej temperaturze, zaś hartowaniem ujemnem takie, które pozwala na ustalenie się równowagi fizyko-chemicznej i dopuszcza jedynie, w stosunku do normalnej budowy po powolnem stygnięciu, zmiany w rozmiarach i rozkładzie faz“. Terminologia ta jest dosyć rzadko używana.

Hartowanie stali. Tworzenie się martenzytu i powolne rozpuszczanie się cementytu szczególnie komplikują hartowanie stali.

Nie wystarczy ogrzać stal powyżej temperatury krytycznej przed hartowaniem, lecz trzeba jeszcze ją utrzymywać w tej temperaturze przez pewien czas, by cementyt mógł się rozpuścić (Portevin, 1916). Czas, potrzebny na całkowite rozpuszczenie, jest tem krótszy, im temperatura jest wyższa. Portevin i Garvin (1917) podali całokształt zjawisk, jakie zachodzą, jeśli się zmienia temperaturę hartowania stali, zaś czas ogrzewania i warunki stygnięcia pozostawia niezmiennie.

Chevenard (1917) potwierdza i dokładniej określa te wyniki. „W stali — mówi on — przy danych warunkach stygnięcia rodzaj przemiany przy stygnięciu zależy od temperatury osiągniętej przy ogrzewaniu. Gdy się podnosi stopniowo tę temperaturę, to przemiana przy stygnięciu, początkowo *jedyna* w wysokiej temperaturze

(600°—650°), obniża się coraz bardziej; począwszy od pewnej temperatury t przemiana *rozdwaja się*, mianowicie część zostaje odrzucona do niskich temperatur (200°—300°); następnie część odrzucona powiększa się kosztem części, utrzymującej się w wysokiej temperaturze i od pewnej temperatury t' następuje *całkowite odrzucenie*“.

„Gdy zwiększamy szybkość stygnięcia, temperatury t i t' obniżają się bardzo szybko i zbliżają się ku sobie. Przy bardzo wielkich szybkościach t' zlewa się z końcem przemiany przy ogrzewaniu.

Tak np. dla stali eutektoidalnej o 0.86% C mamy następujące warunki hartowania:

Szybkość przy 750° (stopnie na sekundę)	Rozdwojenie przemiany	
	t	t'
450°	950°	1000°
700°	770°	790°
1200°	Koniec przemiany przy ogrzewaniu (720°)	

Gdy przemiana zachodzi przy wysokiej temperaturze, stal nie jest zahartowana, a budowa jej jest perlityczna. Przy rozdwojeniu przemiany stal jest mieszaniną martenzytu i troostytu. Z zupełnem zahartowaniem mamy do czynienia jedynie w wypadku, gdy cała przemiana jest odrzucona do niskiej temperatury, a budowa jest wówczas czysto martenzytyczna.

Wszystko się tak odbywa — twierdzi Dejean (1917) — jak gdyby, grzejąc stal powyżej punktu przemiany przy ogrzewaniu, pozostawiało się jeszcze zarodki węgla niezupełnie zniszczone, które przy stygnięciu ułatwiają wydzielenie się jego z roztworu.

Widzimy również, że normalna przemiana austenitu w martenzyt odbywa się podczas hartowania dopiero we względnie niskiej temperaturze, zbliżonej do 200°.

Wyżarzanie. Mikrografję stopu zahartowanego porównywuje się z mikrografją stopu wyżarzonego, to znaczy doprowadzonego przez ogrzanie do stanu równowagi stałej w zwyczajnej temperaturze. Zahartowany stop pozostaje w stanie równowagi niestąłej, gdyż jego przemiana odbywa się bardzo powoli; ogrzewanie przy wyżarzaniu ma właśnie na celu przyspieszenie tej reakcji. Najlepsze warunki dla wyżarzania mamy zatem w temperaturze największej szybkości przemiany (str. 168), która zazwyczaj jest nieco niższą od temperatury przełomowej.

Niezupełne wyżarzanie zowie się *odpuszczaniem*.

U niektórych stopów, mianowicie u stali, wyżarzanie odbywa się w szczególny sposób; występuje ono dosyć wyraźnie począwszy od pewnej temperatury, zaś szybkość reakcji nie jest stała, lecz maleje w miarę, jak przemiana postępuje, jak gdyby przy każdej temperaturze istniała tendencja do ustalenia się równowagi pomiędzy obecnymi składnikami. Stopy te okazują więc skłonność do odpuszczania, zaś wyżarzanie ich odbywa się dopiero w dostatecznie wysokich temperaturach.

Duhem (1896) dawał zjawiskom tym miano *pozornej równowagi* i porównywał je do tarcia wewnętrznego, utrudniającego przyjście do skutku reakcji.

Przy wyżarzaniu stopów, u których przemiana odbywa się w sposób ciągły, jak tworzenie się lub rozkład roztworów stałych, samo ogrzanie nie wystarcza, lecz powinno nastąpić bardzo powolne ostudzenie.

Gdy szybkość reakcji jest bardzo mała, trudno jest obserwować budowę stopu po przemianie, gdyż ujawnia się ona dopiero po bardzo długim wyżarzaniu. Np. połączenie Al Cu_3 , ulegające prze-



Rys. 162 — Stop, o składzie Al Cu_3 (Broniewski, 1911).
Pow. 500 \times

mianie około 580° , okazuje po ochłodzeniu podczas dwu godzin od 800° do 300° , budowę jednorodną (rys. 162) w rodzaju cienkich igiełek, dość zbliżoną do budowy stopu hartowanego. Ponieważ badanie punktów przełomowych wskazuje równocześnie, iż przy tej szybkości stygnięcia reakcja doszła do skutku, można zatem przypuszczać, że obserwowana przemiana odpowiada odmianie alotropowej. Wniosek ten nie potwierdza się jednak, gdyż po wyżarzeniu, trwającym 19 godzin przy 450° , widzimy stop nieje-

dnorodny (Hanemann, 1913) i musimy przyjąć, że przemiana przy 580° jest dysocjacją połączenia Al Cu_3 na $\text{Al}_2 \text{ Cu}_3$ i roztwór stały, bogaty w miedź. Składniki powstałe z tej dysocjacji wydzielają się prawdopodobnie w postaci kryształów zbyt drobnych, by można je oglądać pod mikroskopem i nawet gdy reakcja dobiegła już do końca, stop zachowuje pierwotny wygląd, który zmienia się dopiero pod wpływem dłuższego wyżarzania, powodującego wzrost kryształów.

W innych wypadkach potrzeba o wiele jeszcze dłuższego wyżarzania. Carpenter (1912) obserwował np. rozkład połączenia Cu Zn po 10-tygodniowym wyżarzaniu przy 445° w obecności katalizatora, jak wanad, bez którego reakcja nie odbywała się wcale. Trudno jest więc niekiedy powiedzieć, po jak długim wyżarzaniu można wnosić z całą pewnością o stałości równowagi.

BADANIE PUNKTÓW PRZEŁOMOWYCH

Definicja punktów przełomowych. By zbadać przemiany w stanie stałym przy pomocy hartowania i wyżarzania, musimy poznać dokładnie ich temperaturę. Temperaturę tę wskazują nam punkty

szczególne, występujące na krzywych, przedstawiających zmienność pewnej własności fizycznej z temperaturą; noszą one nazwę punktów przełomowych albo krytycznych.

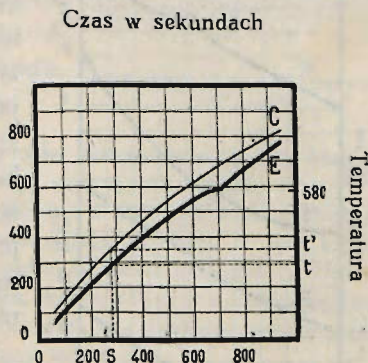
Krzywe, wykazujące punkty przełomowe, możemy otrzymywać podczas ogrzewania lub stygnięcia. W ostatnim wypadku zmienność temperatury występuje zazwyczaj bardziej regularnie, lecz zjawiska przemiany doznają większego opóźnienia, niż przy ogrzewaniu. Lepiej jest więc używać krzywych ogrzewania, jeśli się ma urządzenie, umożliwiające regularny wzrost temperatury.

Z pośród różnych punktów przełomowych stanowią punkty termiczne bardzo ważny środek poszukiwań, gdyż przemianom w stanie stałym towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie się ciepła. Trudniej, lecz często z większą dokładnością, niż zjawiska cieplne, wskazują punkty przełomowe zjawiska elektryczne i rozszerzalność; należy z nich skorzystać w celu kontroli, zwłaszcza w wypadku przemian alotropowych.

Dla przykładu zbadamy punkty przełomowe na krzywych ogrzewania, otrzymanych dla stopu o składzie $AlCu_3$.

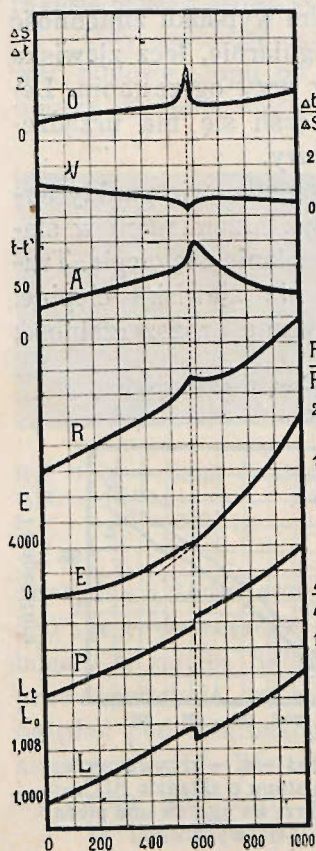
Punkty termiczne. Rozkładowi połączenia $AlCu_3$ towarzyszy pochłanianie ciepła, wywołujące wolniejsze, niż dotąd, wznoszenie się *krzywej ogrzewania* (lub stygnięcia), wskazującej temperaturę próbki jako funkcję czasu (E, rys. 163). Krzywa ta daje w tym wypadku mniej zadowalające wyniki, niż przy badaniu krzepnięcia, gdyż zazwyczaj mało wybitne zjawisko cieplne może uść niepostrzeżenie przy tym sposobie przedstawienia.

Na *krzywej Osmonda* (1888), wykreślonej przy użyciu tych samych danych, co poprzednia krzywa, punkty przełomowe występują o wiele wybitniej. W regularnych odstępach temperatury, np. co 5° , obserwujemy czas, potrzebny na to ogrzanie (lub ostygnięcie). Na rzędnych odcinamy liczbę sekund, potrzebnych na ogrzanie o 1° w temperaturze, podanej przez odpowiednie odcięte. Pochłanianie ciepła uwidocznia się na krzywej Osmonda wyniosłością, zazwyczaj bardzo wybitną, której wierzchołek odpowiada punktowi przełomowemu (O, rys. 164).



Rys. 163 — E — krzywa ogrzewania stopu o składzie $AlCu_3$; C — krzywa ogrzewania pieca elektrycznego

Zamiast odcinać liczbę sekund, potrzebnych na ogrzanie o 1° , można wziąć odwrotność tej wielkości i zbudować krzywą *szybkości ogrzewania*, podającą liczbę stopni, o jaką podnosi się temperatura w czasie 1 sekundy; jest to zatem pochodna krzywej ogrzewania. Punktem przełomowym będzie w tym wypadku minimum krzywej (V, rys. 164).



Rys. 164 — Punkty przełomowe dla stopu o składzie Al-Cu. O — krzywa Osmonda; V — szybkość ogrzewania; A — krzywa różnicowa; R — opór elektryczny; E — siła termoelektryczna ze względu na platynę; P — zdolność termoelektryczna; L — rozszerzalność

Metoda różnicowa, wynaleziona przez Roberts-Austena (1899), jest bardzo czuła, gdy idzie o punkty przełomowe. Krzywą wykreśla się w ten sposób, że na osi odciętych znaczy się temperaturę próbki, zaś na osi rzędnych różnicę między tą temperaturą a temperaturą pieca. Na rys. 163 krzywe C i E podają odpowiednio zmianę temperatury pieca i próbki z czasem; różnica tych dwu temperatur $t-t'$, wyrażona jako funkcja temperatury t , wzrasta jednostajnie aż w pobliże punktu przełomowego; bieg krzywej E staje się wówczas mniej stromy, a różnica między temperaturą próbki i pieca wzrasta dosyć gwałtownie, tworząc wybitną wyniosłość na krzywej różnicowej (A, rys. 164).

Ogólnym kształtem przypomina krzywa różnicowa krzywą Osmonda, lecz interpretacja jej nie jest ta sama, gdyż punkt przełomowy, odpowiadający maximum krzywej Osmonda, przypada na krzywej różnicowej w miejsce jej najstromszego wznoszenia się.

Często bierze się miast temperatury pieca temperaturę obojętnej próbki, ogrzewanej w tych samych warunkach, co badany stop. Obojętna próbka nie powinna wykazywać punktów przełomowych w temperaturach doświadczenia; tak np. platyna, porcelana mogą służyć do tego celu, nikiel nadaje się do badań powyżej 400° .

Do otrzymywania krzywych różnicowych służy następujące urządzenie (I, rysunek 165): jedno ogniwo, połączone z galwanometrem A, mierzy różnicę temperatur pomiędzy obojętną próbką C a badanym stopem E. Drugie ogniwo, połączone z galwanometrem B, podaje temperaturę stopu.

Niektórzy badacze posługują się prostszym jeszcze urządzeniem Roberts-Austena, gdzie zaoszczędza się jeden drut platynowy, jeśli z tego metalu sporządzone są ogniwa (II, rys. 165). Oba ogniwa, należące do próbki E, są w tym wypadku razem zlutowane; jeden z drutów platynowych znosi się, drugi zaś, uważany za podwójny, łączy się z obu galwanometrami. Urządzenie to daje mniej dokładne wyniki od poprzedniego, gdyż siła elektromotoryczna u spinek galwanometru A wywołuje prąd w galwanometrze B i powoduje błędne wychylenie tego ostatniego.

Punkty elektryczne. Krzywa oporu elektrycznego związku $Al\ Cu_s$ (R, rys. 164) wznosi się jednostajnie do 580° i w tej temperaturze doznaje nagłej zmiany kierunku. Zmiana oporu elektrycznego z temperaturą jest znaczna bezpośrednio poniżej punktu przełomowego, staje się bardzo małą lub nawet ujemną bezpośrednio powyżej tego punktu, poczem krzywa wznosi się jednostajnie.



WILLIAM ROBERTS-AUSTEN
(1843—1902)

Przy pomiarach oporu elektrycznego w wysokiej temperaturze należy baczyć na perturbacje natury termoelektrycznej, które mogą wpłynąć na wyniki.

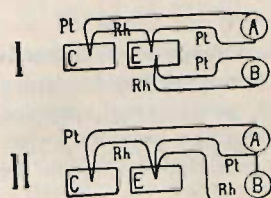
Te perturbacje głównie z dwu przyczyn pochodzą

1) Pierwsza z nich polega na tem, iż oba końce próbki mogą nie posiadać tej samej temperatury. Druty, idące do galwanometru, tworzą wówczas z próbką ogniwo termoelektryczne, które daje siłę elektromotoryczną, odpowiadającą tej różnicy temperatur.

2) Druga przyczyna błędów występuje tylko u stopów, ulegających przemianie drobinowej. Przemiana ta nie zachodzi równocześnie w całej próbce i gdy jeden z drutów, idących do galwanometru, dotyka odmiany trwałej w wysokiej temperaturze, drugi może dotykać odmiany trwałej w niskiej temperaturze, posiadającej inną siłę termoelektryczną.

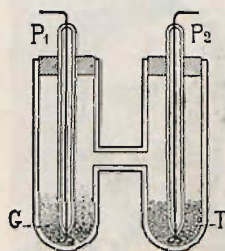
Na krzywej siły termoelektrycznej (E, rys. 164) punkt przełomowy przedstawia się jako mało wybitny punkt załamania; małe

zboczenie krzywej ku poziomowi pochodzi prawdopodobnie z wolniejszego ogrzewania w punkcie przełomowym. Ponieważ punkty przełomowe występują zazwyczaj na krzywych siły termoelektrycznej niezbyt wyraźnie, do ścisłych badań nadaje się tylko metoda rejestrowania automatycznego.



Rys. 165 — Urządzenia używane przy metodzie różnicowej. E — próbka badana; C — próbka obojętna; A i B — galwanometry; Pt — drut platynowy; Rh — drut z platyny, zawierającej rod

Na krzywej *zdolności termoelektrycznej* (P, rys. 164) występuje punkt przełomowy o wiele wyraźniej, lecz krzywą tę można otrzymać tylko pośrednio, mianowicie rachunkiem, na podstawie krzywej siły termoelektrycznej, której jest pochodną.



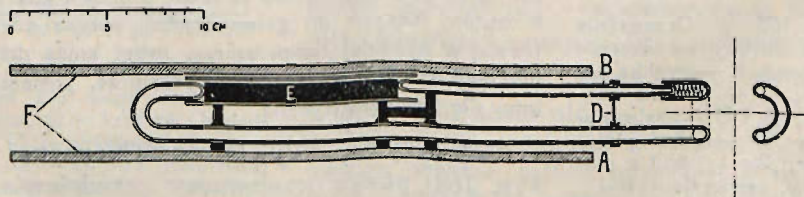
Rys. 166 — Ogiwno, służące do badania przemiany cyny. P₁ i P₂ — elektrody platynowe, wlutowane w rurki szklane; G — cyna szara; T — cyna tetragonalna. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

Napięcia elektrolitycznego rzadko się używa do badania punktów przełomowych, ponieważ pomiar jego daje się wykonać w zbyt ciasnych granicach temperatury. Cohen i Van Eijk (1899) oznaczyli jednak tym sposobem temperaturę przemiany cyny.

Jedna z elektrod ogniwa (rys. 166) była w tym wypadku zrobiona z cyny szarej G, druga zaś z cyny tetragonalnej T. Powyżej 19° dostarczała energii cyna szara, przechodząc w cynę tetragonalną, poniżej tej temperatury zachodziła odwrotna reakcja i kierunek prądu się zmieniał. Siła elektromotoryczna E ogniwa, jako funkcja temperatury t , wyraża się wzorem: $E = 0.0000843 (t - 19)$. Po uwzględnieniu (J. Meyer, 1905) związku Helmholtza (str. 131) otrzymuje się przybliżoną wartość ciepła przemiany (str. 164).

Rozszerzalność. Tworzeniu się połączenia $AlCu_3$ towarzyszy skurcz, wyraźnie występujący na krzywej rozszerzalności (L, rys. 164).

Do badania rozszerzalności można używać urządzenia, którego schemat przedstawia rys. 167. Dilatometr ten jest zrobiony z topionego kwarcu i wskazuje różnicę między rozszerzalnością kwarcu i badanej próbki. Pręt B, przyciskany sprężyną do próbki E, porusza się wskutek jej rozszerzania się, skręcając przytem zwierciadło D. Ta część przyrządu, do której jest przymocowane zwierciadło, znajduje się



Rys. 167 — Dilatometr. E — próbka; A i B — kwarcowe rurki; D — zwierciadło; F — piec elektryczny (Le Chatelier i Broniewski, 1912)

na zewnątrz pieca F, lecz to nierównomierne ogrzanie dilatometru nie wpływa na skrócenie zwierciadła z powodu jednakowej rozszerzalności obu prętów A i B; wchodzi w rachubę jedynie różnica między rozszerzalnością próbki i części rury kwarcowej tej samej długości.

Promień świetlny odbija się od zwierciadła D i pada na podziałkę. Ponieważ skrócenie zwierciadła jest bardzo niewielkie, można przyjąć, iż wychylenie plamy świetlnej jest proporcjonalne do rozszerzenia się próbki.

Temperaturę mierzy się zapomocą ogniwa termoelektrycznego, połączonego z galwanometrem.

Reakcje niezupełne. Jeśli stygnięcie nie jest dostatecznie powolne, przemiana nie dokonuje się w całości w okolicy punktu przełomowego, lecz odbywa się w dalszym ciągu w niższych temperaturach, przede wszystkim w temperaturze największej szybkości reakcji (str. 168). Prócz głównego punktu przełomowego, można wówczas obserwować na krzywych oziębiania drugorzędne punkty przełomowe w niższych temperaturach.

Jeśli próbka, ostudzona do zwyczajnej temperatury, jest częściowo zahartowana, niedokończona przemiana odbywa się dalej przy ogrzewaniu, co po-

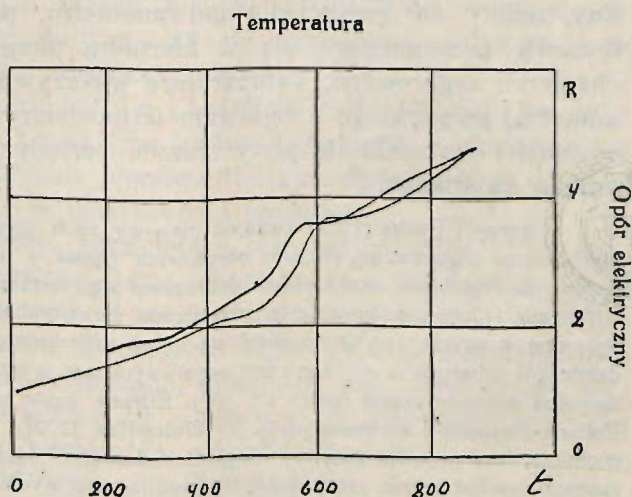
woduje zmianę postaci krzywych ogrzewania wskutek pojawienia się drugorzędnych punktów przełomowych.

Tak np. stop o składzie $AlCu_{31}$, ochłodzony w przeciągu godziny od 800° do 300° , jest częściowo zahartowany, a jego opór właściwy o $\frac{1}{3}$ mniejszy od oporu stopu całkowicie wyżarzonego.

Krzywa oporu elektrycznego, zarejestrowana automatycznie, przybiera wówczas postać przedstawioną na rys. 168. Przy ogrzewaniu, wzrost oporu wolniejszy jest między 400° a 500° wskutek kończącej się przemiany i krzywa wykazuje między temi temperaturami długi przystanek.

Przy oziębianiu, zachodzi przemiana z opóźnieniem jakichś pięćdziesięciu stopni i to niezupełnie, tak, że na krzywej można jeszcze dostrzec punkt przełomowy około 300° .

Reakcje niezupełne można również wykryć innemi metodami, zwłaszcza zapomocą krzywych termicznych.



Rys. 168 — Reakcja niezupełna, wykazania na podstawie zmienności oporu elektrycznego $AlCu_{31}$ z temperaturą (Broniewski, 1911)

By uniknąć występowania drugorzędnych punktów przełomowych, należy stop, badany przy ogrzewaniu, wprzód starannie wyżarzyć.

REGESTROWANIE AUTOMATYCZNE

Zarys historyczny. Regestrowanie automatyczne posiada znaczną wyższość nad badaniem punktowym, gdyż daje krzywą ciągłą, na której występują wyraźnie szczegóły zbyt mało wybitne, by mogły być dostrzeżone na krzywej, zbudowanej z poszczególnych punktów metodą interpolacji.

Roberts-Austen (1891) pierwszy wymyślił urządzenie, pozwalające rejestrować temperatury, jako funkcję czasu. Promień świetlny, odbity od zwierciadła galwanometru, padał na płytę światłoczułą, przesuwającą się w kierunku pionowym za pomocą mechanizmu zegarowego. Temperaturę wskazywało wychylenie galwanometru, połączonego z ogniwnem termoelektrycznym. Jako kontrola szybkości obniżania się płyty służyło perjodyczne przerywanie promienia świetlnego.

Charpy i Lucas (1901) zastąpili pionowy ruch płyty, wymagający potężnego mechanizmu zegarowego, ruchem obrotowym bębna z nawiniętym papierem światłoczułym. Podobnym urządzeniem posługiwał się również Kurnakow (1904). Coste i Rengade (1909) udoskonaili to urządzenie przez połączenie go w jedną całość, wygodną w użyciu; szybkość obrotową bębna zmienia się w aparacie Coste'a przez dobór kół zębatych w mechanizmie zegarowym, zaś w aparacie Rengade'a za pomocą hamulca magnetycznego (patrz str. 103). Étienne łączy w jedną całość urządzenie Roberts-Austena z ruchomą płytą. U Wologdina (1907) płyta światłoczuła jest nieruchoma, lecz promień świetlny ulega dodatkowemu odbiciu od zwierciadła, poruszanego mechanizmem zegarowym i powodującego wychylenie pionowe, proporcjonalne do czasu.

Przy badaniach bardzo słabych zjawisk cieplnych, jak np. u stali, Roberts-Austen (1885 i 1899) używał dwu galwanometrów, równocześnie rejestrujących na ruchomej płycie fotograficznej. Pierwszy galwanometr kreślił całkowitą krzywą stygnięcia, jako funkcję czasu i pozwalał oznaczyć temperaturę zjawisk. Drugi galwanometr, o wiele bardziej czuły, kreślił równocześnie w większej podziale część krzywej lub służył do rejestrowania różnic temperatury pomiędzy badanym stopem a ciałem, nie okazującym zjawisk cieplnych. Swedelius (1898) rejestrował, również w zależności od czasu, temperaturę i rozszerzalność próbki stalowej. Te dwie krzywe pozwalały mu oznaczyć rozszerzalność stali, jako funkcję temperatury.

Saladin (1903), chcąc rejestrować wprost jako funkcję temperatury różnicę temperatur pomiędzy próbką stalową a próbką obojętną (metoda Roberts-Austena) odbija promień świetlny kolejno od dwu galwanometrów, z których jeden kreśli odcięte, zaś drugi rzędne krzywej. W tym celu Saladin umieścił, między obu galwanometrami, nachylony pod kątem 45° pryzmat, który nadawał wychyleniu promienia, odbitego od pierwszego galwanometru, kierunku pionowy, podczas gdy odbicie od drugiego galwanometru dawało wychylenie poziome.

Według zasady podanej przez Saladina, Le Chatelier (1904) zbudował galwanometr podwójny, szeroko stosowany w laboratoriach i fabrykach. Przyrząd ten został potem ulepszony przez Le Chateliera i Broniewskiego (1912) tak, że wychylenia jednego galwanometru można było odnosić nie tylko do wychyleń drugiego galwanometru, lecz także do czasu lub do wychylenia przyrządu poza aparatem rejestrującym umieszczonego.

Przyrząd rejestrujący Le Chateliera i Broniewskiego. Promień świetlny odbija się kolejno od dwu zwierciadeł, z których jedno odchyła go w płaszczyźnie pionowej (bezpośrednio lub przy pomocy pryzmatu), zaś drugie w płaszczyźnie poziomej.

Drugie zwierciadło, odchylające promień poziomo, jest stale przymocowane do galwanometru. Pierwsze zaś, odchylające pionowo, może być połączone z mechanizmem zegarowym, dilatometrem lub galwanometrem. Mechanizm zegarowy i galwanometr można wprost jeden drugim zastąpić, dilatometr zaś, ogrzany do wysokiej temperatury, powinien się znajdować na zewnątrz przyrządu rejestrującego; należy więc w tym wypadku wypuścić promień świetlny z wnętrza aparatu przez dodatkowe odbicie.

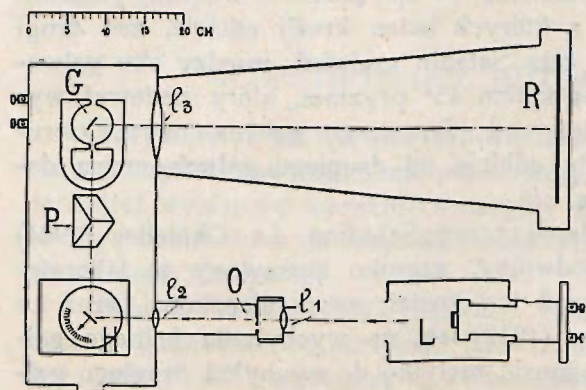
Do otrzymywania *krzywych ogrzewania* służy urządzenie, przedstawione schematycznie na rys. 169.

Wiązka promieni świetlnych, oznaczona linią kreskowaną, pochodzi z lampy L i skupia się, za pośrednictwem soczewki l_1 , na otworze kollimatora O, odgrywającego zatem rolę punktu świecącego.

Wychodząca z otworu O wiązka promieni, staje się równoległą, po przejściu soczewki l_2 i pada na poruszane mechanizmem zegarowym zwierciadło H, odchylające ją w płaszczyźnie poziomej, proporcjonalnie do czasu.

Po odbiciu od zwierciadła H, promień przechodzi przez pryzmat prostokątny, równoramienny, całkowicie odbijający P, którego płasz-

czyzna przeciwprostokątna jest nachylona o 45° do poziomu, zaś krawędzie boczne są prostopadłe do średniego kierunku promienia. Pryzmat



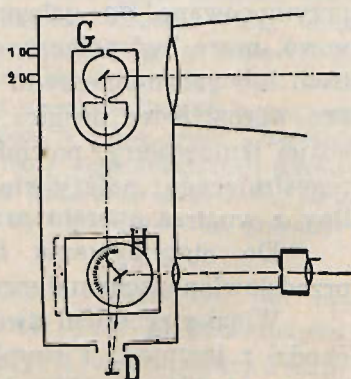
Rys. 169 — Regestrowanie krzywych ogrzewania. L — lampa; H — mechanizm zegarowy; P — pryzmat; G — galwanometr; R — płyta fotograficzna; l_1, l_2, l_3 — soczewki; O — kollimator

Gdy galwanometr jest połączony z ogniwem termoelektrycznym, wykreślona krzywa podaje temperaturę jako funkcję czasu. Przy badaniu punktów przełomowych krzywe te służą głównie do cechowania ogniw.

W celu rejestrowania *rozszerzalności*, posuwa się mechanizm zegarowy w głąb przyrządu rejestrującego, a jego zwierciadło, które pozostanie nieruchome, obraca się o 90° . Dilatometr umieszcza się przed otworem, zaś pryzmat usuwa.

Urządzenie to jest schematycznie przedstawione na rys. 170.

Wiązka równoległych promieni odbija się od nieruchomego zwierciadła H i pada na zwierciadło D dilatometru (patrz str. 178), gdzie nabywa odchylenia pionowego. Po odbiciu od zwierciadła D, wiązka pada na zwierciadło G galwanometru, gdzie nabywa odchylenia poziomego,



Rys. 170 — Regestrowanie rozszerzalności. D — zwierciadło dilatometru; H — zwierciadło (nieruchome) przyrządu zegarowego; G — galwanometr

przechodzi przez soczewkę, staje się zbieżną i pada napłytem światłością.

Gdy galwanometr jest połączony z ogniwem termoelektrycznym, krzywa rozszerzalności jest wykreślona wprost w zależności od temperatury.

Dilatometr Chevenarda. Inny, nader praktyczny, typ dilatometru rejestrującego podany został przez Chevenarda (1914). Odchylenia, odpowiadające temperaturom, są tam otrzymywane przez rozszerzalność wzorcowej próbki, a nie za pośrednictwem ogniwa termoelektrycznego.

Promień, kreślący krzywą rozszerzalności, odbija się, pod małym kątem, od wklęsłego zwierciadła D (rys. 171) i koncentruje się na płycie fotograficznej odległej na 1 m. Zwierciadłko to, utrzymuje się na trzech podpórkach przyciskane sprężyną R.

Jedna z podperek, oparta w punkcie f, jest nieruchomo przymocowana do ramy S aparatu rejestrującego. Podporkę w punkcie b' stanowi tłoczek B', ze stopionego kwarcu, wsparty o wzorcową próbkę E' umieszczoną w kwarcowej rurce A'.

Poziołe odchylenie promienia świetlnego, wskazujące temperaturę, spowodowane więc jest przez rozszerzalność tej próbki. Na próbkę wzorcową użyty być może stop baros o 90% Ni i 10% Cr okazujący punkt przelomowy jedynie przy bardzo niskiej temperaturze (-175°) i zachowujący znaczną wytrzymałość przy wysokich temperaturach (20 kg/mm² przy 800^o).

Spółczynnik rozszerzalności barosu wynosi

$$\delta \cdot 10^6 = 12,8 + 0,00433 t,$$

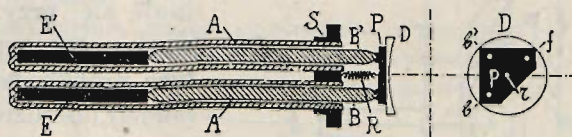
dla stopionego kwarcu mamy

$$\delta \cdot 10^6 = 0,54.$$

Trzecia podporka zwierciadła, oparta w punkcie b, jest konstrukcyjnie w zupełności podobna do poprzedniej, lecz zostaje uruchomiona przez rozszerzalność badanej próbki E. Pionowe odchylenie promienia świetlnego wskazywać więc będzie różnicę rozszerzalności badanej próbki E i próbki wzorcowej E'.

Cały aparat umieszczony zostaje w piecu elektrycznym, podobnie do poprzednio opisanego dilatometru (str. 178) i kreśli krzywą względnej rozszerzalności w zależności od temperatury. Może on być użyty zarówno do uwidatnienia punktów przelomowych, jak i do bezwzględnych pomiarów rozszerzalności. Nieczułość na drgania, którym ulegają galwanometry, wchodzące w skład innych przyrządów rejestrujących, pozwala na użycie dilatometru Chevenarda w laboratoriach fabrycznych sąsiadujących z warsztatami.

Galwanometr podwójny. Chcąc rejestrować punkty termiczne i elektryczne, ustawia się pryzmat na dawnym miejscu, a mecha-

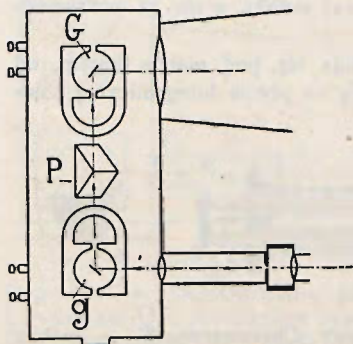


Rys. 171 — Dilatometr Chevenarda. E — próbka badana; E' — próbka wzorcową; A, A', B, B' — rurki kwarcowe; S — rama z inwaru; R — sprężyna działająca w r; D — zwierciadłko; P — jego podstawka

nizm zegarowy zastępuje galwanometrem. W tem zestawieniu funkcjonuje przyrząd rejestrujący jako galwanometr podwójny Le Chateliera i Saladina.

Aparat ten widzimy schematycznie przedstawiony na rys. 172.

Promień świetlny odbija się od zwierciadła *g* pierwszego galwanometru, gdzie może nabyć odchylenia poziomego, przechodzi przez pryzmat *P*, zmieniający kierunek odchylenia na pionowy, odbija się od zwierciadła *G* drugiego galwanometru i pada na płytę światłoczułą.



Rys. 172 — Galwanometr podwójny. *G* i *g* — galwanometry; *P* — pryzmat

Krzywą różnicową (str. 176) otrzymuje się, przyłączając do jednego galwanometru ogniwo, podające temperaturę próbki, podczas gdy drugi galwanometr, bardziej czuły, wskazuje różnicę między temperaturą badanej próbki i obojętnego ciała.

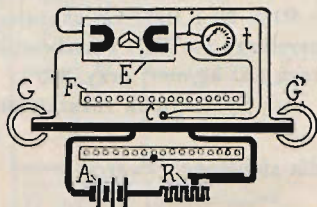
W celu rejestrowania siły termoelektrycznej przyłącza się badane ogniwo do pierwszego galwanometru wraz z odpowiednim oporem w obwodzie. Je-

dno ze spojeń tego ogniwa utrzymuje się w stałej temperaturze, podczas gdy temperatura drugiego spojenia zmienia się w sposób ciągły; mierzy ją ogniwo, przyłączone do drugiego galwanometru.

Wartość bezwzględną rejestrowanej siły termoelektrycznej oznacza się na podstawie znajomości stałych galwanometru (Hackspill i Broniewski, 1911).

To samo urządzenie może również służyć do rejestrowania napięcia elektrolitycznego jako funkcji temperatury.

Rejestrowanie zmiany oporu elektrycznego jest o wiele trudniejsze, gdyż wymaga urządzenia, przedstawionego schematycznie na rysunku 173. Długą sztabę *B* z badanego stopu (70 cm) umieszcza się poziomo w piecu elektrycznym oporowym *F*. Prąd elektryczny, pochodzący z akumulatorów, a regulowany opornicą *R*, prze-



Rys. 173 — Urządzenie, służące do rejestrowania oporu elektrycznego (Broniewski, 1911). *B* — sztaba z badanego stopu; *F* — piec elektryczny; *A* — akumulatory; *R* — opornica; *G* i *G'* — naczynia z topniącym lodem; *C* — ogniwo do pomiaru temperatury; *t* — galwanometr do kontrolowania temperatury; *E* — przyrząd rejestrujący

plywa przez środkową część sztaby; wielkość oporu oblicza się z wychylenia galwanometru przyrządu rejestrującego. Druty, wiodące do tego galwanometru, przymocowane do końców sztaby, chłodzone są w miejscach zetknięcia G i G' topniejącym lodem. Ogniwo C, połączone z drugim galwanometrem przyrządu, podaje temperaturę, którą można podczas pomiarów obserwować odgałęzionym galwanometrem 1.

W tem urządzeniu są usunięte przyczyny błędów, przedtem wspomnianych (str. 177), ponieważ:

1° Miejsca zetknięcia próbki z drutami utrzymuje się w stałej temperaturze.

2° Do miejsc zetknięcia, znajdujących się nazewnątrz pieca, nie dociera przemiana drobinowa środkowej części sztaby.

Zaburzenia natury termoelektrycznej, mogące, w znacznej mierze, wpływać na wychylenia galwanometru rejestrującego, gdy dołączają się do niewielkiej różnicy potencjału, spowodowanej oporem, dołączają się w tem urządzeniu do siły elektromotorycznej akumulatorów, wobec której są znikome.

Aparat Dejeana. Aparaty pomysłu Dejeana (1906 i 1912) pozwalają rejestrować podwójnym galwanometrem, szybkość ogrzewania i przepuszczalność (zdolność) magnetyczną.

By otrzymać krzywą *szybkości ogrzewania*, łączy się ogniwo C₁ (rys. 174), przytwierdzone do próbki, z jedną cewką galwanometru różniczkowego D. Ramka tego galwanometru będzie się poruszała zatem w polu magnetycznem jego magnesów z szybkością proporcjonalną do szybkości ogrzewania, przez co powstanie w drugiej cewce siła elektromotoryczna indukcji, w przybliżeniu proporcjonalna do szybkości ogrzewania. Jeśli połączymy tę drugą cewkę galwanometru różniczkowego z jednym galwanometrem przyrządu rejestrującego E, to otrzymamy krzywą *szybkości ogrzewania* jako funkcję temperatury, mierzonej ogniwem C₂.

Do badania *przepuszczalności magnetycznej* zastępuje się magnes trwały jednego z galwanometrów przyrządu rejestrującego przez elektromagnes, co umożliwia pomiar prądów zmiennych pod warunkiem, by zmiana kierunku prądu zachodziła równocześnie w ramce i w magnesie. Galwanometr ten służy do rejestrowania napięcia małego transformatora, ogrzewanego do wysokiej temperatury, a którego rdzeń stanowi próbka; ponieważ to napięcie jest proporcjonalne do strumienia indukcji przepływającego przez transformator, a zatem i do przepuszczalności



Rys. 174 — Urządzenie, służące do rejestrowania szybkości ogrzewania. C₁ i C₂ — ogniwa termoelektryczne; D — galwanometr różniczkowy; E, przyrząd rejestrujący

rdzenia, otrzymuje się krzywą przepuszczalności jako funkcję temperatury, mierzonej przez ogniwo, połączone z drugim galwanometrem przyrządu rejestrującego.

WYKAZ PRAC CYTOWANYCH W ROZDZIAŁACH IX i X

- Archbutt i Rosenhain, patrz Rosenhain i Archbutt.
 Arnold i Williams. — *J. of Iron a. Steel Inst.* 68 — 27 — 1905.
 Bankroft. — *Journ. phys. Chem.* 1 — 142 — 1896.
 Bardenheuer. — *Ferrum*, 14 — 129, 145 — 1916/17 (Punkty termiczne).
 Bauer i Heyn, patrz Heyn i Bauer.
 Baykow. — *R. de Métall.* 6 — 829 — 1909.
 Belajew. — *R. de Métall.* 7 — 510 — 1910 (budowa Widmannstättena).
 — *Metallurgie*, 8 — 449, 699 — 1911 (budowa damasceńska).
 Benedicks. — *R. de Métall.*, 5 — 878 — 1908; 6 — 852 — 1909.
 — *R. de Métall.*, 6 — 189 — 1909 (hartowanie).
 — *J. of Iron a. Steel Inst.*, 86 — 242 — 1912.
 Berthelot M. — *Essai de mécanique chimique*, Paris, 1879, tom I, str. XXIX.
 Bornemann i Ruff, patrz Ruff i Bornemann.
 Broniewski. — *Journ. chim. phys.*, 5 — 57 — 1907; *Prace mat.-fiz.* 18 — 194 — 1907.
 — *Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium*, Paris, 1911;
Ann. chim. et phys., (8) — 25 — 1 — 1912. *Prace mat.-fiz.* 24 — 177 — 1913.
 — *C. R.* 156 — 699, 1983 — 1913.
 — *C. R.*, 162 — 917 — 1916; *Chimie et Industrie*, 1 — 3 — 1918 (Martenzyt).
 Broniewski i Hackspill, patrz Hackspil i Broniewski.
 Broniewski i Le Chatelier, patrz Le Chatelier i Broniewski.
 Carpenter. — *J. Inst. of Metals*, 1912 (II), str. 51; *R. de Métall.*, 9 — 261 — 1912 (Cu Zn).
 Carpenter i Edwards, patrz Edwards i Carpenter.
 Charpy. — *Rev. de Métall.*, 5 — 75 — 1908 (Węgiel zarzenia).
 Charpy i Lucas. — *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901, str. 51.
 Chevenard. — *Rev. de Métall.*, 14 — 610 — 1917; *C. R.*, 164 — 916 — 1917.
 — *C. R.*, 165 — 59 — 1917.
 Cohen. — *Zs. phys. Chem.*, 35 — 588 — 1900 (Sn szara).
 Cohen i Olie. — *Zs. phys. Chem.*, 71 — 1 — 1910.
 Cohen i Van Eijk. — *Zs. phys. Chem.*, 30 — 599 — 1899 (Sn szara).
 Coste. — *Katalog firmy Pellin*, zeszyt 9, str. 38.
 Curie P. — *Ann. chim. et phys.*, (7) — 5 — 289 — 1895; *Oeuvres*, Paris 1908, str. 232 (Magnetyzm żelaza).
 Degens. — *Zs. anorg. Chem.*, 63 — 207 — 1909 (Sn rombowa).
 Dejean. — *R. de Métall.*, 3 — 233 — 1906.
 — *Assoc. intern. pour l'essai des matériaux, Congrès de New-York*, 1912, sprawozd. 9.
 — *C. R.* 165 — 172 — 1917.
 Dornhecker i Levin, patrz Levin i Dornhecker.
 Driesen. — *Ferrum*, 11 — 129, 161 — 1913/14 (Rozszerzalność).
 Duclaux. — *C. R.* 155 — 1015, 1509 — 1912.
 Duhem. — *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres*, Paris, 1896.

- Edwards i Carpenter. — *J. of Iron a. Steel Inst.*, 89 — 138 — 1914.
Einstein. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 22 — 180 — 1907; 34 — 170 — 1911.
Etienne. — Katalog firmy Péllin, zeszyt 9, str. 39.
Garvin i Portevin, patrz Portevin i Garvin.
Gibbs J. W. — *Trans. Acad. Conneticut*, 2 — 400 — 1873.
Goerens. — *Rev. de Métall.*, 10 — 608 — 1913 (Zgniot stali).
Grenet. — *Trempe, recuit, cémentation et conditions d'emploi, des aciers*, Paris-Liège, 1911.
Gutowski. — *Metallurgie*, 6 — 731, 737 — 1909 (Fe C).
Hackspill i Broniewski. — *C. R.* 153 — 814 — 1911; *Annales chim. et phys.*, (8) 29 — 455 — 1913; *Prace mat.-fiz.* 26 — 101 — 1913.
Hanemann. — *Intern. Zs. f. Metallogr.*, 4 — 209 — 1913 (Al Cu₃).
— *Intern. Zs. f. Metallogr.*, 3 — 127 — 1913 (Fe C).
Helmholtz. — *Berl. Ber.*, 1822, str. 22 i 825; *Journ. de Phys.*, (2) — 3 — 396 — 1884.
Heycock i Neville. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, (A) — 202 — 1 — 1904 (Cu Sn).
Heyn i Bauer. — *Stahl und Eisen*, 29 — 733, 784, 873 — 1909 (Fe C).
Humfrey i Rosenhain, patrz Rosenhain i Humfrey.
Iljin i Ruer, patrz Ruer i Iljin.
Kamerlingh Onnes. — *Comm. phys. lab. Leiden*, Nr. 133 (1913).
Klesper i Ruer, patrz Ruer i Klesper.
Kurnakow. — *Zs. anorg. Chem.*, 42 — 184 — 1904.
Laszczenko. — *Žurn. russ. chim. obszcz.*, 45 — 552 — 1913.
Le Chatelier H. — *C. R.* 99 — 786 — 1884; *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, Paris, 1888, str. 48.
— *C. R.*, 111 — 454 — 1890; *J. de Phys.*, (2) — 10 — 369 — 1891 (Zn).
— *C. R.*, 129 — 279, 331 — 1899 (Rozszerzalność).
— *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901. Uwagi do pracy Roozebooma str. 327.
— *Revue de Métall.*, 1 — 134 — 1904 (Galwanometr podwójny).
— *Revue de Métall.*, 1 — 473 — 1904 (Hartowanie).
— *C. R.*, 165 — 172 — 1917 (Hartowanie).
Le Chatelier i Broniewski. — *R. de Métall.*, 9 — 133 — 1912.
Lejeune. — *R. de Métall.*, 2 — 299 — 1905 (Hartowanie).
Levin i Dornhecker. — *Ferrum*, 11 — 321 — 1913/14.
Lewkojew, Werigin i Tammann, patrz Werigin, Lewkojew i Tammann.
Lindemann. — *Phys. Zs.*, 11 — 609 — 1910.
Lucas i Charpy, patrz Charpy i Lucas.
Mac-Cance. — *R. de Métall.*, 12 — 519 — 1915 (Hartowanie).
Maire i Rumelin, patrz Rumelin i Maire.
Meyer J. — *Verh. Gesell. deutsch. Naturf. u. Arcte (Meran)*, 2 (I) — 94 — 1905 (Sn szara).
Müller A. — *Metallurgie*, 6 — 145 — 1909 (Punkty przełomowe żelaza).
Nernst. — *Zs. f. Elektrochem.*, 17 — 265 — 1911.
Nernst i Lindemann. — *Berl. Ber.*, 1911, str. 494; 1912, str. 1160; *Zs. f. Elektroch.* 17 — 817 — 1911.
Nernst i Schwers. — *Berl. Ber.*, 1914, str. 355.
Neville i Heycock, patrz Heycock i Neville.
Olie i Cohen, patrz Cohen i Olie.
Osmond. — *Transformations du fer et du carbone*, Paris, 1888 (*Mémorial Art. de marine*, 15 — 573 — 1887).

- Osmond. — *Rapports de la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction*, t. II, section A, Paris, 1895, str. 43 (Referat z 1892 r.).
— *Bull. Soc. Encour.*, (4) — 10 — 480 — 1895 (Mikrografja).
— *Metallographist*, 2 — 261 — 1899.
— *Annales des Mines*, (9) — 17 — 110 — 1900 (Krystalografja żelaza).
— *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901, str. 277 (Także uwagi do pracy Roozebooma, str. 327).
— *Revue de Métall.*, 6 — 1183 — 1909.
- Ostwald. — *Zs. phys. Chem.*, 22 — 288 — 1897; *Eléments de chimie inorganique*, Paris, 1904, t. I, str. 246.
- Planck. — *Wärmestrahlung*, Leipzig, 1906.
- Portevin. — *R. de Métall.*, 13 — 9 — 1916.
- Portevin i Garvin. — *C. R.*, 164 — 885 — 1917.
- Rengade. — *Bull. Soc. chim.*, (4) — 5 — 945 — 1909.
- Roberts-Austen. — *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1891, str. 542; *Proc. Roy. Soc. London*, 49 — 347 — 1891.
— *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1895, str. 238.
— *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1897, str. 31 (str. 70 i tablica 11 odnoszą się do wykresu węgiel-żelazo).
— *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1899, str. 35.
- Röntgen. — *Wied. Ann.*, 45 — 91 — 1892.
- Roozeboom Bakhuis. — *Zs. phys. Chem.*, 34 — 437 — 1900; *Contribution à l'étude des alliages*. Paris, 1901, str. 327; *Metallographist*, 3 — 293 — 1900 (Stopy żelaza z węglem).
- Rosenhain i Archbutt. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, (A) — 211 — 315 — 1911 (Al Zn).
- Rosenhain i Humfrey. — *J. of Iron a. Steel Inst.*, 87 — 219 — 1913 (Wytrzymałość żelaza).
- Ruer i Ilijn. — *Metallurgie*, 8 — 97 — 1911.
- Ruer i Klesper. — *Ferrum*, 11 — 257 — 1913/14 (Żelazo δ).
- Ruff i Bornemann. — *Ferrum*, 12 — 124 — 1914/15 (Fe C).
- Rumelin i Maire. — *Ferrum*, 12 — 141 — 1914/15 (Magnetyzm).
- Saladin. — *Assoc. intern. méthodes d'essai*; protokół posiedzenia 28 lutego 1903 (Galwanometr podwójny).
- Ślawinski. — *Journ. Russ. Métall. Obszcz.*, 1913 (I), str. 548.
- Swedelius. — *Phil. Mag.*, (5) — 46 — 173 — 1898 (Regestrowanie).
- Tafel. — *Metallurgie*, 5 — 443, 475 — 1908 (Cu Zn).
- Tammann. — *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.
- Tammann, Werigin i Lewkojew, patrz Werigin, Lewkojew i Tammann.
- Thomsen Julius. — *Pogg. Ann.*, 92 — 34 — 1854.
- Tschermak. — *Lehrbuch der Mineralogie*, 1905, str. 655.
- Urasow. — *Zs. anorg. Chem.*, 73 — 31 — 1912 (Mg Cd).
- Van Eijk i Cohen, patrz Cohen i Van Eijk.
- Voss. — *Zs. anorg. Chem.*, 57 — 34 — 1908 (Ni Sn).
- Wark. — *Metallurgie*, 8 — 704 — 1911 (Fe C).
- Weiss P. — *Revue de Métall.*, 8 — 1911.
- Werigin, Lewkojew i Tammann. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 10 — 647 — 1903.
- William i Arnold, patrz Arnold i William.
- Wologdine. — *R. de Métall.*, 4 — 552 — 1907 (Przyrząd rejestrujący).