

XIII. METODY DRUGORZĘDNE

Gęstość. Zarys historyczny i teoria. Wykresy. Współobjętość. — Rozszerzalność. Zarys historyczny i teoria. Wykresy. — Przewodnictwo cieplne. Zarys historyczny i teoria. Wykresy. — Ciepło tworzenia. Zarys historyczny i teoria. Wykresy. Własności magnetyczne. Definicje. Zarys historyczny i teoria. Stopy metali para i diamagnetycznych. Zanikanie ferromagnetyzmu. Stopy metali ferromagnetycznych. Stopy Heuslera. Wnioski. Wykaz prac cytowanych w rozdziale XIII.

W niniejszym rozdziale omówimy pokrótce kilka metod pośrednich, które z różnych przyczyn nie osiągnęły stopnia rozwoju znacznieszego. Metody te polegają na badaniu gęstości, rozszerzalności, przewodnictwa cieplnego, ciepła tworzenia i magnetycznych własności stopów.

GĘSTOŚĆ

Zarys historyczny i teoria. Pierwsi Calvert i Johnson (1859) badali gęstość w celu uwidocznienia budowy stopów.

„Metoda ta — twierdzą oni — pozwoliła nam odróżnić naturę stopów, będących połączeniami od tych, które są tylko prostymi mieszaninami; połączenia chemiczne mają bowiem sobie właściwe, charakterystyczne własności, podczas gdy mieszaniny mają własności, stanowiące w przybliżeniu średnią własności ciał, które je tworzą“.

Na podstawie tego rozumowania Calvert i Johnson wskazują połączenia w stopach miedzi z cyną i stwierdzają, że cynk tworzy z cyną jedynie mieszaniny.

Maey (1901) czyni spostrzeżenie, że lepiej jest układać wykresy nie gęstości, lecz jej odwrotności, objętości właściwej, t. zn. objętości, zajmowanej przez 1 gr stopu. Gdy skład jest wyrażony ciężarowo, objętość właściwa mieszanin jest funkcją liniową składu i przedstawia się linią prostą, podczas gdy gęstość przedstawia się odcin-

kiem hiperboli. Połączenia zaś są bardziej widoczne na wykresach, gdy odpowiadają im punkty przecięcia prostych, aniżeli krzywych.

Rozumowanie to jest ściśle tylko wtedy, gdy skład jest wyrażony ciężarowo; przy składzie objętościowym gęstość jest funkcją linową:

$$D = d + \frac{m}{100} (d' - d),$$

gdzie D oznacza gęstość stopu, d i d' — gęstości składników, zaś m — procent objętościowy.

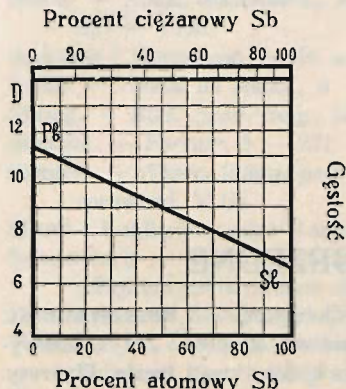
Układając wykresy, w zależności od składu atomowego, używać będziemy krzywych gęstości, gdyż skład atomowy bardziej zbliża się do składu objętościowego, niż do ciężarowego.

Wykresy. Wykres gęstości będzie

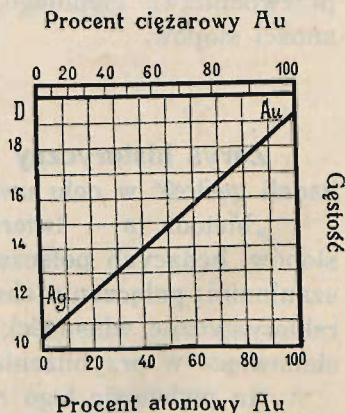
więc, w przybliżeniu, linią prostą dla metali, tworzących tylko mieszaniny, gdy skład ich jest wyrażony atomowo. Np. u stopów ołowiu z antymonem, krzywa topliwości świadczy o istnieniu jedynie mieszanin (Gontermann, 1907), gdy tworzą one prawdopodobnie słaby roztwór stały po stronie antymonu. Obserwowana ich gęstość jest nieco mniejsza od obliczonej, jednak różnica ta nie pacy kształtu prostoliniowego wykresu (rys. 217).

U stopów srebra ze złotem, tworzących jedynie ciągłe roztwory stałe (Raydt, 1912), wykres gęstości przybiera również kształt prostej (rys. 218), gdyż skurcz podczas tworzenia się nie przenosi 0.5%.

U stopów glinu z miedzią (rysunek 219) związek Al_2Cu tworzy się bez zmiany objętości tak, że między glinem a tym związkiem, krzywa zlewa się z wartościami obliczonymi. Następnie od nich odbiega i punktem załamania wskazuje związek



Rys. 217 — Ołów-antymon. Gęstość według Calverta i Johnsona (1859)



Rys. 218 — Srebro-złoto. Gęstość według Maltheissena (1860)

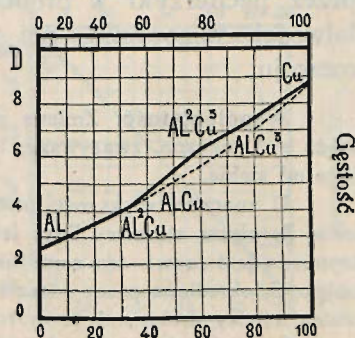
Al_2Cu_3 , tworzący się przy silnym skurczu. Połączenia AlCu i AlCu_3 niczem się nie objawiają, gdyż, dzięki skurczowi podczas ich tworzenia się, znajdują się one na prostych, łączących Al_2Cu_3 z Al_2Cu i z miedzią; nie zaznaczają się więc punktem załamania, wyraźnie dostrzegalnym.

W stopach miedzi z cynkiem (rysunek 220) wyróżnić można trzy połączenia: CuZn , CuZn_2 i CuZn_6 .

Pomiędzy miedzią, temi związkami i cynkiem krzywa topliwości przedstawia cztery razy taką samą formę zasadniczą, o linii przejściowej i peritektyce, wskazującą roztwory stałe graniczne i ich mieszaninę (str. 70).

Budowę stopów pomiędzy miedzią i zwią-

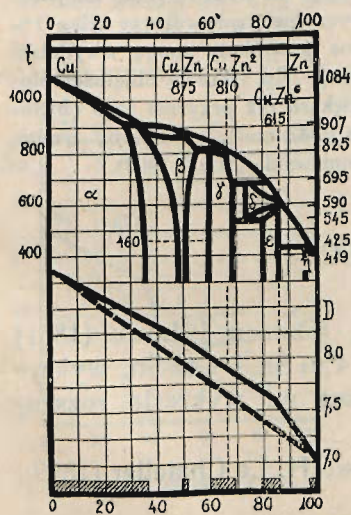
Procent ciężarowy Cu



Procent atomowy Cu

Rys. 219 — Glin-miedź. Gęstość według Frilleya (1911)

Procent ciężarowy Zn



Procent atomowy Zn

Rys. 220 — Miedź-cynk. Na górze: Topliwość, wykres Broniewskiego (1915) na podstawie danych Tafela (1908); na dole: gęstość według Maeya (1901). Powierzchnie kreskowane wskazują roztwory stałe przy temperaturze zwykłej

zkiem CuZn mieliśmy już sposobność poznać (str. 150). Pomiędzy CuZn i CuZn_2 roztwór stały β szybko zanika z obniżeniem temperatury, natomiast roztwór stały γ pozostaje prawie niezmienny. Pomiędzy CuZn_2 i CuZn_6 tworzy się eutektoid, gdyż przy temperaturze solidusu związek CuZn_6 rozpuszcza dość znaczną ilość CuZn_2 , jako roztwór stały δ , lecz po przemianie alotropowej związku CuZn_6 , około 590° , rozpuszczalność ta zmniejsza się do połowy (roztwór stały ϵ) i przejawia się formacją eutektoidu jak w stopach miedzi z cyną (str. 151). Pomiędzy CuZn_6 i cynkiem zauważyć się daje tylko roztwór stały graniczny η po stronie cynku.

Na wykresie gęstości, związki CuZn i CuZn_6 , utworzone przy silnym skurczu, zaznaczone są punktami załamania; trzeci związek niczem się nie ujawnia, gdyż skurcz podczas jego tworzenia się umieszcza go na prostej, łączącej gęstość CuZn z gęstością CuZn_6 .

Tworzeniu się stopów towarzyszy zazwyczaj skurcz; wyjątkowo tylko można obserwować rozszerzenie, jak np. u stopów antymonu. Zmiana objętości nie przenosi 10% ; bardzo często jest

nieznaczna, mniejsza, niż błędy przy pomiarach, spowodowane przez pęcherzyki w próbce. Stąd metoda gęstości, mimo względnej łatwości stosowania, nie osiągnęła dotąd znaczniejszego stopnia rozwoju.

Współobjętość. Zmiana gęstości, spowodowana tworzeniem się stopów, nie może być znaczna, zważywszy, iż w ciałach stałych drobiny są bardzo mało oddalone od siebie.

U znacznej większości metali, przyrost objętości atomowej (objętość tyłu gramów, ile ciężar atomowy liczy jednostek) od bezwzględnego zera do temperatury topnienia jest prawie ten sam, mianowicie 0.65 cm^3 . Jeśli się przyjmie, że ta zmiana objętości, określona przez rozszerzalność, przedstawia współobjętość, t. zn. przestrzeń wolną między drobinami, to można stwierdzić, iż w temperaturze topnienia stanowi ona tylko 4 do 10% całkowitej objętości. W zwyczajnej temperaturze ta współobjętość (a) jest jeszcze odpowiednio mniejsza i można ją w przybliżeniu obliczyć dla objętości atomowej na podstawie wzoru:

$$a = \frac{0.65T}{3F^2} (2F + T),$$

gdzie F oznacza bezwzględną temperaturę topnienia, zaś T bezwzględną temperaturę ciała. Np. współobjętość srebra stanowi w zwyczajnej temperaturze tylko 1% całkowitej objętości. U metali wieloatomowych pewne przemiany mogą uwydatnić przestrzeń wolną między atomami, tworzącymi drobiny. Np. skurcz objętości atomowej bizmutu podczas topnienia (0.71 cm^3) jest większa niż przyrost jego objętości od bezwzględnego zera do temperatury topnienia (0.42 cm^3), co byłoby trudne do wyjaśnienia bez hipotezy dyssocjacji drobin (Broniewski, 1906 i 1907).

ROZSZERZALNOŚĆ

Zarys historyczny i teoria. Calvert, Johnson i Lowe (1861) zauważyli, że niektórym połączeniom, jak Cu_4Sn i Cu_3Sn , wykrytym innymi metodami, odpowiadają, również na wykresie rozszerzalności, punkty załamania.

Badanie rozszerzalności podjął na nowo H. Le Chatelier (1899), dochodząc do ściślejszych wniosków.

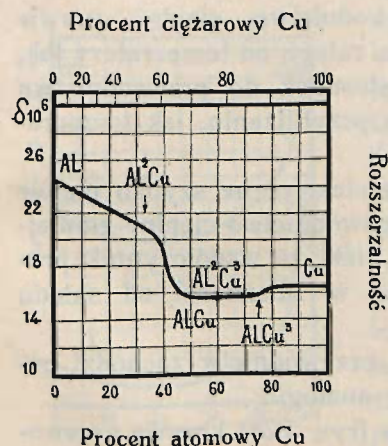
„Jeśli stop — mówi on — jest utworzony przez mieszanie w zmiennym stosunku dwu składników, z których każdy zosobna jest w zupełności określony, np. z metalu i połączenia, to rozszerzalność stopu musi być pośrednią między rozszerzalnością obu składników; jeśli zaś rozszerzalność stopu jest zupełnie inna, to jesteśmy uprawnieni do wniosku, że mamy do czynienia z roztworem stałym“.

To ostatnie twierdzenie powinnyby w równej mierze stosować się do związków chemicznych, gdyż one, nie mniej niż roztwory stałe, odchylają się od średniej, obliczonej z reguły mieszaniny.

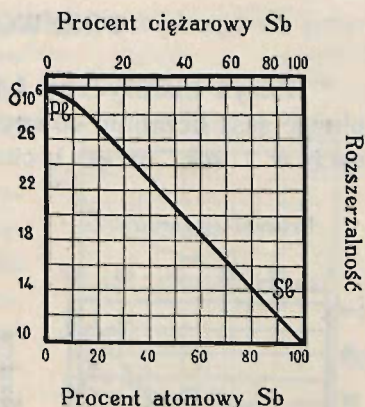
Wykresy. Współczynnik rozszerzalności jest funkcją liniową składu objętościowego, gdy składniki tworzą tylko mieszaniny. Gdy skład jest wyrażony atomowo, wykres rozszerzalności zbliża się również do prostej, jak np. w przypadku stopów ołowiu z antymonem (rys. 221), złożonych — jak wiemy (str. 240) — przeważnie z mieszanin.

Na wykresie rozszerzalności stopów glinu z miedzią (rys. 222) krzywa opada powoli aż do związku Al_2Cu ; następnie zaś widzimy gwałtowny spadek aż do połączenia $AlCu$, o współczynniku rozszerzalności równym, lub nieco mniejszym od współczynnika miedzi. Połączenie $AlCu_3$ zaznacza się niewyraźnie, zaś Al_2Cu_3 zupełnie się nie ujawnia.

U stopów miedzi z cynkiem zaznaczają się wyraźnie punktami załamania (rys. 223) na wykresie trzy połączenia: $CuZn$, $CuZn_2$ i $CuZn_6$. Współczynnik rozszerzalności cynku okazuje się tu mniejszy od współczynnika związku $CuZn_6$, podczas gdy Fiseau (1869) przypisuje mu wartość większą od tamtego ($\delta = 29 \cdot 10^{-6}$). Gdyby się przyjęło liczbę Fiseau połączenie $CuZn_6$ zaznaczyłoby się słabo na wykresie.



Rys. 222 — Glin-miedź. Współczynnik rozszerzalności przy 63° według Le Chateliera (1899)

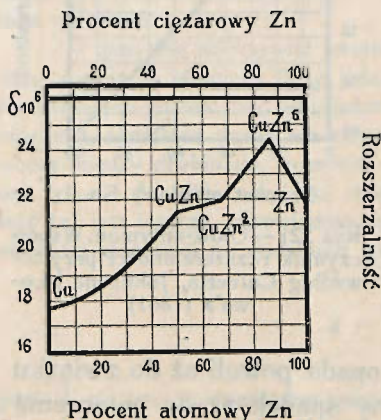


Rys. 221 — Ołów-antymon. Współczynnik rozszerzalności przy 50° według Calverta, Johnsona i Lowe'a (1861)

Pomiary rozszerzalności mają tę wyższość nad pomiarami gęstości, że pęcherzyki w próbce nie wywierają na nie wpływu, lecz błędy doświadczalne są tu względnie duże, ponieważ obserwowane zjawisko jest małe.

PRZEWODNICTWO CIEPLNE

Zarys historyczny i teoria. Współczynnik przewodnictwa cieplnego jest licznie równy ilości kaloryj gramowych, przechodzących w 1 sek. przez 1 cm² powierzchni kostki o grubości 1 cm, gdy dwie przeciwległe jej ściany utrzymuje się w temperaturach, różniących się o 1° C.



Rys. 223 — Miedź-cynk. Współczynnik rozszerzalności przy 50° według Calverta, Johnsona i Lowe'a (1861)

Dla miedzi i srebra współczynnik przewodnictwa cieplnego jest bliski jedności.

Forbes (1833) znalazł, iż między przewodnictwem elektrycznym metali a przewodnictwem cieplnym zachodzi stosunek proporcjonalności.

W dwadzieścia lat później Wiedemann i Franz (1853) po raz wtóry odkryli to prawo, zazwyczaj im przypisywane.

Przewodnictwo cieplne prawie wcale nie zależy od temperatury tak, że jego stosunek do przewodnictwa

elektrycznego zmienia się, w pierwszym przybliżeniu, jak temperatura bezwzględna (L. Lorenz, 1881).

W stopach, których przewodnictwo elektryczne szybko maleje wskutek obecności roztworów stałych, przewodnictwo cieplne zmniejsza się również, lecz stosunkowo mniej, tak, że współczynnik proporcjonalności obu wielkości zmienia się w zależności od składu stopów (Schulze, 1911).

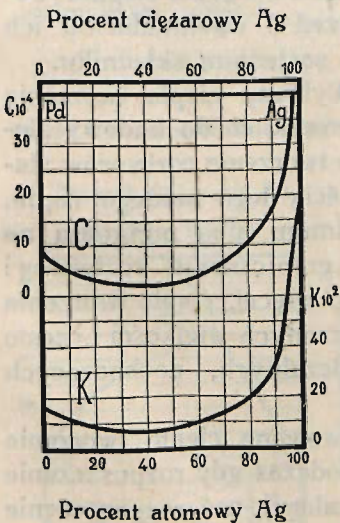
Wykresy. Między wykresami obu przewodnictw zachodzi podobieństwo kształtu, lecz niema zupełnej analogji.

Np. u stopów ołowiu z antymonem (rys. 224) krzywa przewodnictwa elektrycznego C zdaje się wskazywać po stronie antymonu, roztwór stały nie uwydatniający się na krzywej przewodnictwa cieplnego K.

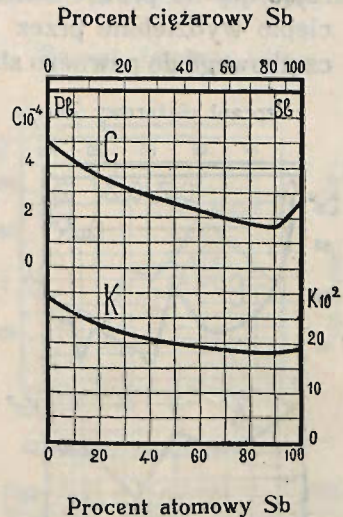
Stopy palladu ze srebrem służą za przykład ciągłych roztworów stałych (Ruer, 1906), ponieważ mają krzywą topliwości podobną jak miedź z niklem. Krzywe przewodnictwa elektrycznego i cieplnego (rysunek 225) mają kształt analogiczny, lecz zakrzywienie tej

ostatniej jest mniejsze. Stosunek przewodnictwa cieplnego do przewodnictwa elektrycznego, wynoszący około $1.8 \cdot 10^{-6}$ dla metali, osiąga wartość $3.0 \cdot 10^{-6}$ dla stopów, zawierających 20 do 30% palladu.

Na krzywej przewodnictwa elektrycznego stopów miedzi z cynkiem (rysunek 226), maximum odpowiada połączeniu Cu Zn , punkt załamania połączeniu Cu Zn_2 , zaś minimum związkowi Cu Zn_{11} . Małe przewodnictwo elektryczne tego ostatniego, podobnie, jak nieregularny kształt krzywej w jego otoczeniu, pozostaje prawdopodobnie w związku z przemianą, jakiej — zdaje się — ulega około 590° . Krzywa przewodnictwa cieplnego jest analogiczna do poprzedniej między miedzią a związkiem



Rys. 225 — Pallad-srebro. C — przewodnictwo elektryczne; K — przewodnictwo cieplne według Schulzego (1911)



Rys. 224 — Ołów-antymon. C — przewodnictwo elektryczne według Matthiessena (1860); K — przewodnictwo cieplne według Calverta i Johnsona (1862)

Cu Zn ; jednak, w obszarze między Cu Zn a cynkiem, występują duże różnice.

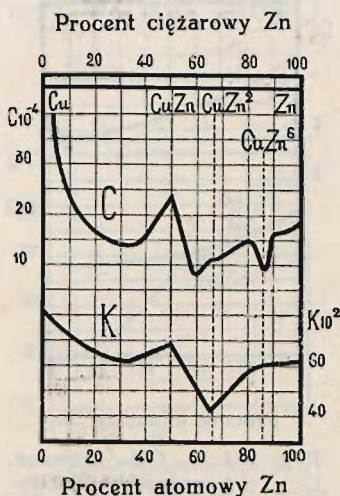
Częściowo różnice te pochodzą stąd, iż liczba pomiarów, na podstawie których zbudowano wykres przewodnictwa cieplnego, była niewystarczająca.

Badanie przewodnictwa cieplnego stopów jest dotąd bardzo mało rozwinięte. Zaletą tej metody jest dość znaczna zmienność przewodnictwa wraz z budową; wadą zaś względna trudność wykonania ścisłych pomiarów.

CIEPŁO TWORZENIA

Zarys historyczny i teoria. Wiemy (por. str. 162), że tworzeniu się połączeń i roztworów stałych towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie ciepła. Na podstawie wykresu ciepła tworzenia, jako funkcji składu, można więc niekiedy wysnuć wnioski co do budowy stopów.

Pomiar ciepła tworzenia dokonuje się metodą pośrednią, opierając się na prawie termochemicznym Hessego. Według tego prawa, ciepło wydzielone przez układ przechodzący z pewnego stanu początkowego do pewnego stanu końcowego, nie zależy od sposobu, w jaki



Rys. 226 — Miedź-cynk. C — przewodnictwo elektryczne według Puschina i Rjaschskiego (1913); K — przewodnictwo cieplne według Calverta i Johnsona (1862)

to przejście się odbywa. Stan początkowy, w naszym wypadku, to są oba metale oddzielnie wzięte; stan końcowy: ich sole, otrzymane skutkiem działania odczynnika. Jeśli przed rozpuszczeniem obu metali utworzymy ich stop, ciepło tworzenia będzie równe różnicy ciepła, wydzielonego przy działaniu odczynnika na metale, oddzielnie wzięte i na stop.

Pierwszy Berthelot (1879) zastosował tę metodę do stopów, działając na amalgamy sodu i potasu rozcieńczonym kwasem solnym. Zupełnie słusznie, przypisywał on obserwowane zjawiska cieplne tworzeniu się połączeń i ewentualnemu ich rozpuszczeniu w sąsiednim składniku.

Wykresy. Wykresy ciepła tworzenia dają mało wskazówek co do budowy stopów, gdyż ciepło tworzenia roztworów stałych jest wielkością tego samego rzędu,

co ciepło tworzenia połączeń tak, że maximum albo minimum na krzywej może równie dobrze odpowiadać granicznemu roztworowi stałemu, jak i związkowi chemicznemu. Co więcej, ciepło tworzenia stanowi zazwyczaj tylko mały ułamek mierzonych wielkości i często znajduje się na granicy błędów doświadczalnych, dochodzących do 2—3%.

Np. w stopach glinu z miedzią obserwowane ciepło tworzenia nie przenosi 138 kaloryj na gram stopu, podczas gdy rozpuszczenie glinu w wodzie bromowej wydziela 7489 kaloryj, zaś rozpuszczenie miedzi 593 kaloryj na gram. Na wykresie (rys. 227) rzędne dodatnie odpowiadają wydzielaniu się, zaś ujemne pochłanianiu ciepła. Krzywa zdaje się świadczyć o istnieniu kilku połączeń, wykrytych już innymi metodami, lecz otrzymane liczby są tak bliskie możliwych błędów, że nie tylko szczegóły wykresu, lecz niekiedy także znak zjawiska (np. w wypadku Al_2Cu) ulega wątpliwości.

Pomiar ciepła tworzenia stopów miedzi z cynkiem (rys. 228) daje wyniki nieco bardziej ściśle. Maximum krzywej odpowiada związkowi Cu Zn_2 ; oba pozostałe połączenia Cu Zn i Cu Zn_6 zupełnie się nie ujawniają na wykresie.

Badanie ciepła tworzenia mogłoby dostarczyć wskazówek co do trwałości związków zależnie od temperatury, gdyby wyniki pomiarów zasługiwały na większe zaufanie.

WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

Definicje. Wewnątrz solenoidu, owiniętego regularnie na pierścieniu (rysunek 229), o małym przekroju w stosunku do promienia krzywizny, natężenie pola magnetycznego H w próżni można wyrazić w gaussach (jednostki C. G. S.) następującym wzorem:

$$H = 4\pi I \frac{n}{l},$$

gdzie l oznacza średnią długość pierścienia, n liczbę zwojów, zaś I natężenie prądu, w nich krążącego.

Strumień indukcji Φ , przechodzący przez prostopadły przekrój S pierścienia, wynosi:

$$\Phi = HS.$$

Jeśli wewnątrz pierścienia jest wypełnione materią, strumień indukcji wyrazi się wzorem:

$$\Phi = HS\mu,$$

gdzie μ oznacza przenikalność (przepuszczalność, zdolność) magnetyczną danej materii.

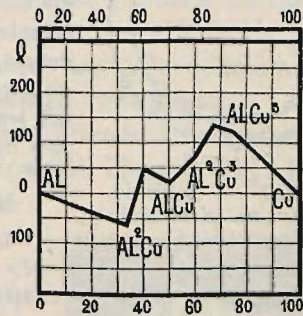
Strumień indukcji, przypadający na jednostkę przekroju, zowie się indukcją magnetyczną (B)

$$B = \frac{\Phi}{S} = H\mu.$$

Obwód magnetyczny można porównać z obwodem elektrycznym, jeśli się powyższy wzór przedstawi w formie:

$$\Phi = \frac{4\pi n I}{\frac{l}{\mu S}} = \frac{\text{siła magnetomotoryczna}}{\text{opór magnetyczny}}$$

Procent ciężarowy Cu

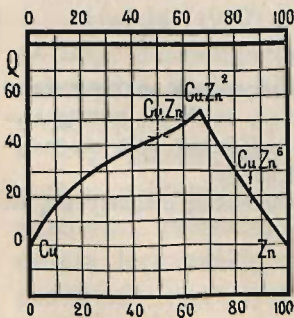


Ciepło tworzenia

Procent atomowy Cu

Rys. 227 — Glin-miedź. Ciepło tworzenia według Longninine'a i Schukareffa (1903)

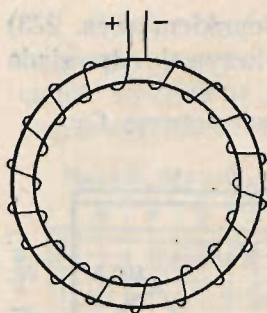
Procent ciężarowy Zn



Ciepło tworzenia

Procent atomowy Zn

Rys. 228 — Miedź-cynk. Ciepło tworzenia według Bakera (1901)



Rys. 229 — Solenoid, owinięty na pierścieniu

Strumień indukcji, siła magnetomotoryczna i opór magnetyczny (zwany także reluktancją) są zatem odpowiednio wielkościami analogicznymi do natężenia prądu, siły elektromotorycznej i oporu elektrycznego.

Analogia ta nie idzie jednak zbyt daleko. Tak np. nie spotykamy w obwodzie magnetycznym żadnego pochłaniania energii, analogicznego do ciepła Joule'a. Podobnie przenikliwość magnetyczna, odpowiadająca przewodnictwu właściwemu, nie jest, jak ono, stała przy danej temperaturze, lecz zmienia się wraz z natężeniem pola magnetycznego, a zatem i z indukcją.

Np. dla żelaza mamy:

Natężenie pola magn. H	0.25	0.50	1	10	100	1.000	4.000
Przenikalność μ	12.400	14.200	10.200	1.570	183	22.3	6.35

Największą przenikalność osiągają nikiel ($\mu=300$) i kobalt ($\mu=180$) w polu mającym natężenie około 10 gaussów.

Gdy ciało jakieś wprowadzimy w pole magnetyczne, magnesuje się ono. Gdyby to namagnesowanie było trwałe, potrzebaby było pewnej określonej pary sił, by obrócić i utrzymać magnes prostopadle do linii magnetycznych. Ten moment magnetyczny jednostki objętości ciała jest miarą *stopnia namagnesowania*. Ten ostatni, odniesiony do jednostki natężenia pola magnetycznego, nosi nazwę *podatności magnetycznej współczynnika magnetycznego*.

Pomiędzy podatnością magnetyczną K a przenikalnością μ istnieje następujący związek:

$$K = \frac{\mu - 1}{4\pi}$$

Zamiast objętości ciała, umieszczonego w polu magnetycznym, możemy wziąć pod uwagę jego masę. Moment magnetyczny jednostki masy zowie się *namagnesowaniem właściwym*. To ostatnie, odniesione do jednostki natężenia pola magnetycznego, nosi nazwę *współczynnika namagnesowania właściwego*.

Pomiędzy współczynnikiem namagnesowania χ , podatnością magnetyczną K , a przenikalnością μ istnieje następujący związek:

$$\chi = \frac{K}{d} = \frac{\mu - 1}{4\pi d},$$

gdzie d oznacza gęstość ciała.

W celu klasyfikacji ciał według ich własności magnetycznych, przyjmuje się, iż przenikalność magnetyczna próżni jest równa jedności. Ciała *diamagnetyczne* mają przenikalność mniejszą, aniżeli próżnia. Ciała, których przenikalność jest większa, niż próżni, noszą nazwę *paramagnetycznych*. Niektóre z ciał paramagnetycznych, jak żelazo, nikiel i kobalt, posiadają znacznie większą przenikalność od innych i noszą nazwę *ferromagnetycznych*.

Większość ciał jest diamagnetyczna (Ag, Au, Bi, Br, C, Cl, Cu, H, Hg, J, P, Pb, S, Se, Te, Zn). Najsilniej diamagnetyczny jest bizmut, którego współczynnik namagnesowania właściwego $\chi = -1,35 \cdot 10^{-6}$; jego przenikalność $\mu = 0,999834$ jest więc mało co mniejsza od przenikalności próżni, a wogóle nie istnieją ciała, któreby można uważać za izolatory magnetyczne. Tlen jest ciałem paramagnetycznym (przy 20° , $\chi = +115 \cdot 10^{-6}$) i dzięki niemu właśnie powietrze posiada słabe własności paramagnetyczne.

Zarys historyczny i teoria. Badania nad własnościami magnetycznymi metali i stopów mało są jeszcze rozwinięte.

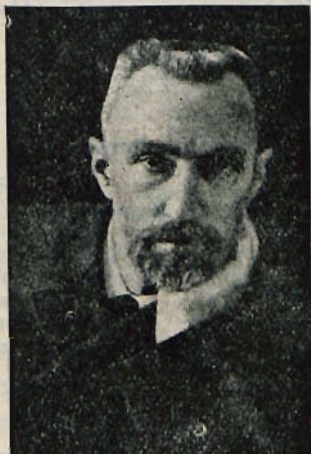
Pierwsze systematyczne poszukiwania, odnośnie do metali, podjął Curie (1895). Znacznie później przedsięwzięli Hegg (1910) i Honda (1910) badania nad własnościami magnetycznymi stopów w zależności od ich składu procentowego.

Według Tammanna (1909), własności magnetyczne stopów metalu ferromagnetycznego (lub takiegoż połączenia) z metalem nie-magnetycznym przedstawiają się, w przypadku mieszanin, jako funkcja linjowa składu. Gdy mamy do czynienia z roztworem stałym, jest on ferromagnetyczny tylko wtedy, gdy rozczynnik jest takim. Na wykresie, roztwór stały przedstawia się w kształcie nieokreślonym przez Tammanna.

Honda (1910) rozciąga te obserwacje na stopy paramagnetyczne, a Dupuy (1914) potwierdza je dla kilku stopów diamagnetycznych.

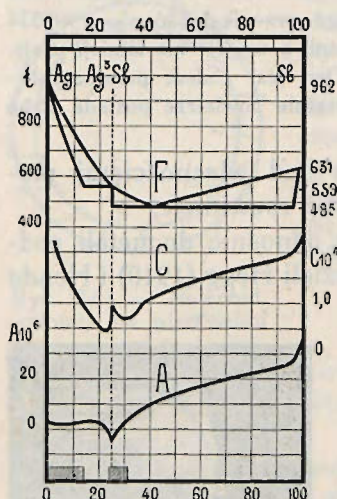
Z nieokreślonego kształtu krzywej, odpowiadającej roztworom stałym, możemy zdać sobie lepiej sprawę, jeśli uwzględnimy pokrewieństwo, zachodzące między własnościami magnetycznymi a zdolnością termoelektryczną. Podobnie jak zdolność termoelektryczna, podatność magnetyczna (lub współczynnik namagnesowania właściwego) może być zarówno dodatnia, jak ujemna. Dlatego, na wykresach tych dwu własności, roztwór stały może się ujawniać zarówno opadaniem, jak wznoszeniem się krzywej. Mieszaninom odpowiada linja mało różna od prostej.

Pojawienie się ferromagnetyzmu wprowadza zazwyczaj pewne komplikacje w powyższe prawa.



PIERRE CURIE
(1859–1906)

Procent ciężarowy Sb



Procent atomowy Sb

Rys. 230 — Srebro-antymon. F — topliwość według Petrenki (1906); C — przewodnictwo elektryczne; A — zdolność termoelektryczna, odniesiona do ołowiu, według Hakena (1910)

tych. Części Ag_3Sb — b i c — Sb odpowiadają roztworom stałym połączenia i antymonu, zaś prosta b — c mieszaninie obu granicznych roztworów stałych.

Podobnie, jak na wykresach zdolności termoelektrycznej, tak i na krzywych własności magnetycznych, maxima i minima nie koniecznie odpowiadają połączeniom, lecz mogą również wskazywać graniczne roztwory stałe.

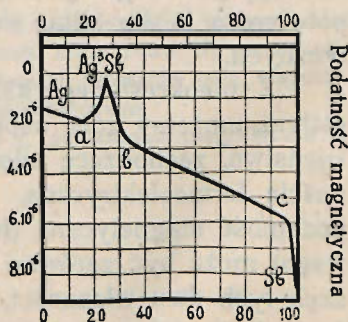
Tego rodzaju przykładu dostarczają nam stopy manganu z antymonem. Wykres topliwości wskazuje dwa połączenia (rys. 231), z których jedno,

Stopy metali para- i diamagnetycznych. Weźmy, jako przykład, stopy srebra z antymonem, gdzie oba składniki są diamagnetyczne.

Jak widzimy na rys. 230, wszystkie wykresy wskazują na istnienie połączenia Ag_3Sb . Na wykresie topliwości (F) rozciągają się roztwory stałe tylko w sąsiedztwie metali, podczas gdy przewodnictwo elektryczne (C) i zdolność termoelektryczna (A) dowodzą, iż samo połączenie jest również otoczone roztworami stałymi, o zakresie niewielkim od strony srebra, znaczniejszym od strony antymonu.

Krzywa podatności magnetycznej (rysunek 231), w zależności od składu, jest symetryczną do krzywej zdolności termoelektrycznej. Połączenie wskazane jest przez maximum. Część Ag — a krzywej odpowiada roztworowi stałemu w srebrze, na a — Ag_3Sb składa się słaby roztwór stały srebra w połączeniu i mieszanina obu granicznych roztworów sta-

Procent ciężarowy Sb



Procent atomowy Sb

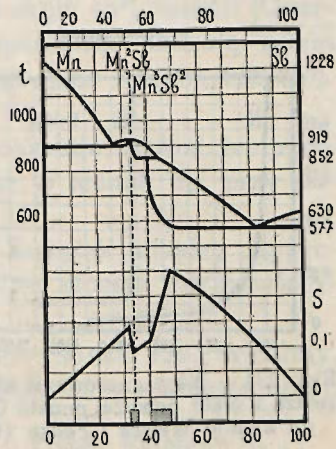
Rys. 231 — Srebro-antymon. Podatność magnetyczna według Dupuy (1914)

mianowicie Mn_2Sb , odpowiada maximum krzywej, podczas gdy Mn_3Sb_2 tworzy się na linii przejścia przy 852° .

Na wykresie podatności magnetycznej (rys. 206), połączeniu Mn_2Sb odpowiada minimum, połączeniu Mn_3Sb_2 mało wybitny punkt załamania; natomiast maxima krzywej odpowiadają granicznym roztworom stałym metali w odnośnych połączeniach.

Jeśli zważymy, że podziałka wykresu jest w tym wypadku 50.000 razy mniejsza, niż u stopów srebra z antymonem, zobaczymy w jak znacznej mierze mogą się zmieniać własności magnetyczne, w zależności od składu procentowego. Antymon ma własności diamagnetyczne, mangan paramagnetyczne, w słabym stopniu, zaś roztwór stały antymonu w połączeniu Mn_3Sb_2 zbliża się do metali ferromagnetycznych.

Procent ciężarowy Sb



Procent atomowy Sb

Rys. 232 — Mangan-antymon. Na górze: topliwosć według Williamsa (1907); na dole: podatność magnetyczna według Hondy (1910)

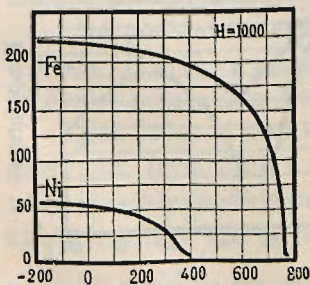
Zanikanie ferromagnetyzmu. Ferromagnetyzm zdaje się być własnością drobinową, a nie atomową, skutkiem podwyższenia temperatury może on bowiem zaniknąć z powodu zmiany ugrupowania atomów.

Tak np. namagnesowanie właściwe żelaza zwolna maleje ze wzrostem temperatury, a wkońcu doznaje dość gwałtownego spadku około 768° . U niklu, zanikanie ferromagnetyzmu odbywa się bardziej stopniowo i dokonuje się głównie około 370° (rys. 233). Kobalt traci magnetyczne własności w pobliżu 1150° .

Temperaturę zanikania ferromagnetyzmu nazywamy tę temperaturę, w której

spadek krzywych namagnesowania jest najgwałtowniejszy. Połączmy od tej temperatury, noszącej nazwę *punktu Curie'ego*, współczynnik namagnesowania właściwego χ metali, które stały się

Temperatura



Namagnesowanie właściwe

Rys. 233 — Namagnesowanie właściwe żelaza i niklu w polu o natężeniu 1000 gaussów według Hegga (1910)

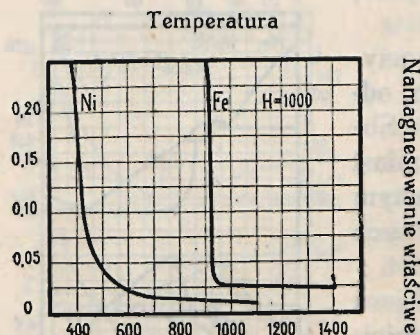
paramagnetyczne, maleje w dalszym ciągu (rys. 234) według wzoru:

$$\chi(t - \Theta) = \text{const.},$$

gdzie t oznacza temperaturę metalu, a Θ temperaturę, odpowiadającą punktowi Curie'ego.

Dla metali paramagnetycznych, nie ulegających przemianom na ferromagnetyczne, można przyjąć $\Theta = -273$.

Około 1400° namagnesowanie właściwe żelaza nagle wzrasta, co jest prawdopodobnie spowodowane przemianą alotropową żelaza γ na żelazo δ (str. 154).

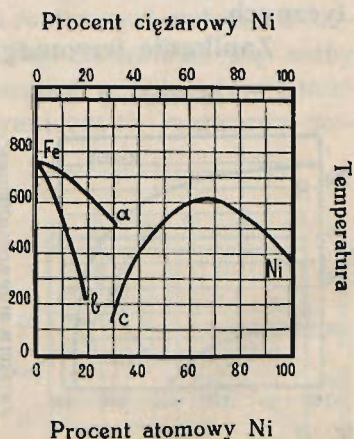


Rys. 234 — Namagnesowanie właściwe żelaza i niklu powyżej punktu Curie'ego według Weissa i Foëxa (1911)

Jeśli będziemy obserwować, podczas ogrzewania, zanikanie ferromagnetyzmu u stopów żelaza z niklem, zaznaczając temperaturę tego zanikania na rzędnych, a skład procentowy stopu na odciętych, to otrzymamy krzywą nieciągłą Fe — a — c — Ni (rys. 235). U stopów, odpowiadających krzywej c — Ni, zjawisko to jest odwracalne, to znaczy, że podczas oziębiania pojawia się ferromagnetyzm prawie dokładnie w tych samych temperaturach, w których zanikł. Przeciwnie zaś, u stopów bogatych w żelazo, ferromagnetyzm pojawia się podczas oziębiania dopiero w temperaturach o wiele niższych od temperatur, w których zanikł; podaje to krzywa Fe — b. Zjawisko nie odbywa się już zatem w sposób odwracalny.

Krzywa c — Ni posiada płaskie maksimum około 70% atomowo niklu, co naprowadziło Guertlera i Tammanna (1905) na przypuszczenie istnienia związku FeNi_2 .

W roztworze stałym metalu diamagnetycznego w metalu ferromagnetycznym, temperatura zanikania ferromagnetyzmu obniża się najczęściej w miarę, jak wzrasta zawartość metalu diamagnetycznego. Np. dla stopów niklu z miedzią,



Rys. 235 — Żelazo-nikiel. Wykres przemiany magnetycznej według Hegga (1910)

krzywa zanikania ferromagnetyzmu zaczyna się przy 370° dla niklu i osiąga temperaturę zwykłą dla zawartości około 45% miedzi (Guerbler i Tammann, 1907). W zwyczajnej temperaturze okazują zatem własności magnetyczne tylko stopy, zawierające więcej, niż 55% niklu.

Dodanie obcego ciała rzadko kiedy powoduje wzrost temperatury zanikania ferromagnetyzmu; dzieje się to jednak np. przy dodaniu krzemu do niklu.

Stopy metali ferromagnetycznych. Związek między wykresem namagnesowania właściwego a budową stopów nie jest jeszcze dokładnie ustalony.

Na wykresie stopów żelaza z niklem (rysunek 236), widzimy, że posiada on bardzo wybitne minimum około 30% atomowo niklu, gdy badamy stopy przy zwyczajnej temperaturze. Lecz namagnesowanie właściwe stopów, podobnie jak czystych metali (rys. 233), zmienia się z temperaturą i można je obliczyć przez ekstrapolację dla bezwzględnego zera. Posługując się temi wartościami, otrzymanymi przez ekstrapolację, otrzymamy wykres, oznaczony linią kreskowaną, na którym, w miejsce minimum, występuje mało wybitny punkt załamania.

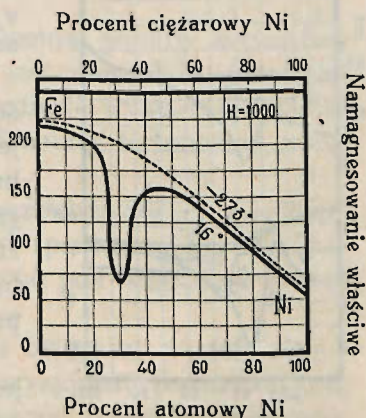
Na podstawie tego wykresu Weiss i Foëx (1911) wyciągnęli wniosek o istnieniu połączenia Fe_2Ni .

Tak więc krzywe zanikania magnetyzmu (rys. 235) i namagnesowania właściwego wykazują punkty szczególne, których interpretacja jest niepewna.

Na podstawie innych wykresów, obecnie posiadanych dla stopów żelaza z niklem, również nie można ostatecznie usunąć wątpliwości co do ich budowy.

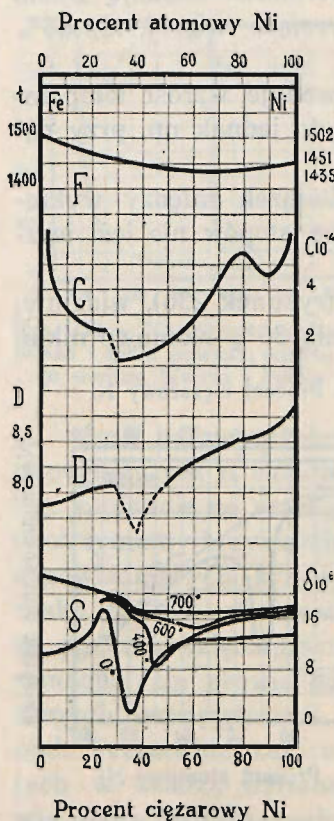
Wykres topliwości (F, rys. 237) przedstawia się, jako linia ciągła, odpowiadająca zarówno solidusowi, jak likwidusowi. Świadczy on o ciągłych roztworów stałych, lecz niczem nie zdradza istnienia połączeń chemicznych.

Krzywa przewodnictwa elektrycznego C i krzywa gęstości D wykazują nieciągłość między 30% a 40% atomowo niklu, zaś krzywa rozszerzalności przy 0° posiada minimum w tych samych granicach. Te obszary nieciągłości i punkty szczególne można interpretować albo obecnością połączenia Fe_2Ni , albo też spot-



Rys. 236 — Żelazo-nikiel. Namagnesowanie właściwe w polu o natężeniu 1000 gaussów przy 16° (krzywa pełna) i przy absolutnym zerze (krzywa kreskowana) według Hegga (1910)

kaniem się roztworów stałych, analogicznie, jak w przypadku stopów magnezu z kadmem (rysunek 137). Ta ostatnia interpretacja wydaje się najbardziej prawdopodobna, gdyż minimum krzywej rozszerzalności δ zmienia znacznie swe położenie z podwyższeniem temperatury, co by nie mogło zachodzić, gdyby odpowiadało ono połączeniu. Zatem, punkty szczególne, występujące na



Rys. 237 — Żelazo-nikiel. F i C — topliwość i przewodnictwo elektryczne według Ruera i Schüza (1910); D — gęstość według Hegga (1910); δ — współczynnik rozszerzalności przy 0°, 400°, 600° i 700° według Chevenarda (1914)

wszystkich wykresach w okolicy składu, odpowiadającego połączeniu Fe_2Ni , wydają się spowodowane obniżeniem przemiany alotropowej aż do temperatury zwyczajnej, mianowicie roztwór niklu w żelazie α zostaje zastąpiony przy tym, mniej więcej, składzie przez roztwór w żelazie γ .

Krzywa przewodnictwa elektrycznego wykazuje bardzo wyraźnie maximum przy 80% atomowo niklu, co można tylko interpretować (o ile dane doświadczalne są ściśle) obecnością połączenia $FeNi_3$. Na wykresie gęstości występuje również przy tym składzie, dość niewyraźnie zresztą, punkt załamania.

W meteorytach, zawierających kilkanaście procentów niklu w żelazie, stop nie jest utworzony przez roztwór stały, lecz przez mieszanie dwóch roztworów stałych granicznych, mianowicie *kamazytu* o 6% Ni i *taenitu* o 27% Ni. Według Benedicksa (1910) budowa ta daje się odtworzyć przez nader powolne oziębianie stopów żelaza z niklem.

Stopy Heuslera. Ponieważ magnetyzm jest własnością drobinową, możliwą jest rzeczą otrzymać stopy ferromagnetyczne z metali dia- lub paramagnetycznych, jak już mieliśmy sposobność się o tem przekonać (rys. 232).

Pierwszy Heusler (1903) otrzymał tego rodzaju stopy przez stopienie glinu z miedziomanganem, zawierającym 30% manganu.

Ferromagnetyzm występuje u stopów Heuslera, gdy zawartość glinu wynosi od 6% do 17% i osiąga maximum dla 13% tego metalu. Własności magnetyczne zanikają od pewnej temperatury począwszy, jak to się dzieje z reguły u metali i stopów ferromagnetycznych.

Heusler i Richarz (1909) interpretują te wyniki, wychodząc z założenia o istnieniu połączeń $AlCu_3$ i $AlMn_3$ (Hindrichs, 1908). Ponieważ miedź tworzy z manganem tylko roztwory stałe (Żem-

czużny, 1908), jest rzeczą prawdopodobną, że atom manganu może zastąpić atom miedzi tak, że połączeniu magnetycznemu odpowiadałby wzór $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Mn})_3$.

Można podać również odmienną interpretację odnośnie do stopów Heuslera, mianowicie przyjąć tworzenie się nowego, potrójnego związku chemicznego, gdyż maximum ferromagnetyzmu występuje u stopu, o składzie odpowiadającym Al Mn Cu_2 .

WNIOSKI

Przy omawianiu metod drugorzędnych mogliśmy się przekonać, że napotykanie trudności są w każdym wypadku zgoła inne.

Na krzywych gęstości występują punkty szczególne niedość wyrażnie i chowają się z łatwością za błędami doświadczenia, których źródłem są pęcherzyki w próbce.

Na wykresach rozszerzalności występują punkty szczególne o wiele wybitniej i, pomimo że zjawisko jest niewielkie, przy starannych pomiarach można otrzymać dokładność wystarczającą. Metoda ta, po zwalczeniu pewnych trudności natury technicznej, może stać się jedną z głównych.

Inaczej przedstawia się sprawa z przewodnictwem cieplnym, nie dostarczającym nowych elementów w porównaniu z przewodnictwem elektrycznym, przewyższającym go pod względem precyzji pomiarów.

Badanie ciepła tworzenia również nie osiągnie — zdaje się — wysokiego stopnia rozwoju, chyba, że precyzyjność pomiarów znacznie się podniesie. Nie jest to jednak rzeczą prawdopodobną przy stosowaniu klasycznych środków kalymetrii.

Natomiast, własności magnetyczne będą mogły stanowić nader ważną metodę ogólną, gdy badanie stopów, dia- i paramagnetycznych, bardziej się rozwinie a także, gdy zostanie ostatecznie ustalony związek między wykresami a budową.

WYKAZ PRAC CYTOWANYCH W ROZDZIALE XIII

- Baker. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (A) — 196 — 529 — 1901 (Ciepło tworzenia).
 Benedicks. — *Revue de Métall.*, 7 — 1084 — 1910; 8 — 85 — 1911 (Fe Ni).
 Berthelot. — *Ann. chim. et phys.*, (5) — 18 — 433 — 1879 (Ciepło tworzenia).
 Broniewski. — *Journ. chim. phys.*, 4 — 285 — 1906; 5 — 57, 609 — 1907.
 — *Revue de Métall.*, 12 — 961 — 1915.
 Calvert i Johnson. — *Phil. Mag.*, (4) — 18 — 354 — 1859; *Moniteur Scientif.*, (1) — 4 — 255 — 1862 (Gęstość). *Moniteur Scientif.*, (1) — 4 — 18, 33, 87, 123 — 1862 (Przewodnictwo cieplne).

- Calvert, Johnson i Lowe. — *Chem. News*, 3 — 315, 357, 371 — 1861 (Rozszerzalność).
Chevenard. — *C. R.*, 159 — 175 — 1914 (Fe Ni).
Curie. — *Ann. de chim. et phys.*, (7) — 5 — 289 — 1895; *Oeuvres*, Paris, 1908, str. 232.
Dupuy. — *C. R.*, 158 — 793 — 1914.
Fiseau. — *C. R.*, 68 — 1125 — 1869 (Rozszerzalność).
Foëx i Weiss, patrz Weiss i Foëx.
Forbes. — *Proc. Edinb. R. Soc.*, 1 — 5 — 1833; *Trans. Edinb. Soc.*, 23 — 133 — 1861/62 (Przewodnictwo elektryczne i ciepłne).
Franz i Wiedemann, patrz Wiedemann i Franz.
Frilley. — *Revue de Métall.*, 8 — 457 — 1911 (Gęstość).
Gontermann. — *Zs. anorg. Chem.*, 55 — 419 — 1907 (Pb Sb).
Guertler i Tammann. — *Zs. anorg. Chem.*, 45 — 205 — 1905 (Fe Ni).
— *Zs. anorg. Chem.*, 52 — 25 — 1907 (Cu Ni).
Haken. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 32 — 291 — 1910 (Ag Sb).
Hegg. — *Arch. de Genève*, 29 — 592 — 1910; 30 — 15 — 1910.
Heusler. — *Verh. d. D. phys. Gesell.*, 5 — 219 — 1903.
Heusler i Richarz. — *Zs. anorg. Chem.*, 61 — 265 — 1909.
Hindrichs. — *Zs. anorg. Chem.*, 59 — 414 — 1908 (Al Mn).
Honda. — *Ann. d. Phys.*, (4) — 32 — 1003 — 1910.
Johnson i Calvert, patrz Calvert i Johnson.
Johnson, Lowe i Calvert, patrz Calvert, Johnson i Lowe.
Le Chatelier. — *C. R.*, 128 — 1444 — 1899 (Rozszerzalność).
Lorenz. — *Wied. Ann.*, 13 — 422, 592 — 1881 (Przewodnictwo elektryczne i ciepłne).
Lounginine i Schukareff. — *Arch. de Genève*, (4) — 15 — 49 — 1903 (Ciepło tworzenia).
Lowe, Calvert i Johnson, patrz Calvert, Johnson i Lowe.
Maey. — *Zs. physik. Chem.*, 38 — 289, 292 — 1901 (Gęstość).
Matthiessen. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 150 — 161 — 1860; *Pogg. Ann.*, 110 — 190 — 1860 (Przewodnictwo elektryczne).
— *Phil. Trans. R. Soc.*, 150 — 177 — 1860; *Pogg. Ann.*, 110 — 21 — 1860 (Gęstość).
Petrenko. — *Zs. anorg. Chem.*, 50 — 133 — 1906 (Ag Sb).
Puschin i Rjaschsky. — *Zs. anorg. Chem.*, 82 — 50 — 1913.
Raydt. — *Zs. anorg. Chem.*, 75 — 58 — 1912 (Ag Au).
Richarz i Heusler, patrz Heusler i Richarz.
Rjaschsky i Puschin, patrz Puschin i Rjaschsky.
Ruer. — *Zs. anorg. Chem.*, — 51 — 315 — 1906 (Pd Ag).
Ruer i Schüz. — *Métallurgie*, 7 — 415 — 1910 (Fe Ni).
Schukareff i Lounginine, patrz Lounginine i Schukareff.
Schulze. — *Ber. deutsch. phys. Gesell.*, 13 — 856 — 1911; *Phys. Zs.*, 12 — 1028 — 1911 (Przewodnictwo elektryczne i ciepłne).
Schüz i Ruer, patrz Ruer i Schüz.
Tafel. — *Metallurgie*, 5 — 443, 475 — 1908 (Cu Zn).
Tammann. — *Zs. physik. Chem.*, 65 — 73 — 1909.
Tammann i Guertler, patrz Guertler i Tammann.
Weiss i Foëx. — *Journ. de Phys.*, (5) — 1 — 745 — 1911; *Arch. de Genève*, 31 — 5, 89 — 1911.
Wiedemann i Franz. — *Pogg. Ann.*, 89 — 497 — 1853 (Przewodnictwo elektryczne i ciepłne).
Williams. — *Zs. anorg. Chem.*, 55 — 1 — 1907.
Żemczużny. — *Zs. anorg. Chem.*, 57 — 263 — 1908 (Cu Mn).