

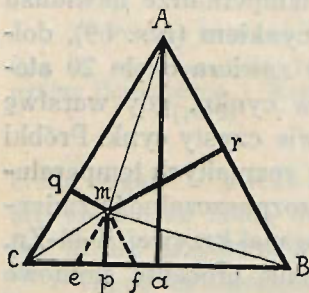
V. ANALIZA TERMICZNA

(TEORJA STOPÓW POTRÓJNYCH)

Wykres trójkątny. — Mieszaniny. Powierzchnia krzepnięcia. Przebieg krzepnięcia. Budowa. — Roztwory i związki. Ciągłe roztwory stałe. Obecność związków chemicznych.

Wykres trójkątny. Wykresu krzepnięcia stopów potrójnych nie można przedstawić na płaszczyźnie, ponieważ wchodzi tu w grę trzy zmienne, z których dwie określają skład stopu, zaś trzecia temperaturę krzepnięcia.

Dla przedstawienia składu stopu potrójnego używa się zazwyczaj wykresu trójkątnego. Niech ABC przedstawia trójkąt równoboczny (rys. 70); wiadomo, że suma prostopadłych, wykreślonych z jakiegokolwiek punktu wewnątrz tego trójkąta do jego boków, równa się wysokości. Możemy przyjąć, iż ta wysokość wynosi 100 i że wartość procentowa każdego metalu w stopie jest przedstawiona przez jedną z prostopadłych.



Rys. 70 — Własność trójkąta równobocznego

Wierzchołki trójkąta odpowiadać zatem będą czystym metalom, jego boki stopom podwójnym, zaś każdy punkt m wewnątrz trójkąta przedstawiać będzie skład stopu potrójnego, w zupełności określony przez długość prostopadłych mp , mq i mr , wskazujących zawartość w stopie każdego z trzech metali, które odpowiadają wierzchołkom A , B i C .

Łatwo można sprawdzić wspomnianą własność trójkątów równobocznych. Połączmy punkt m z wierzchołkami A , B , C i wyrażmy, że suma powierzchni otrzymanych trójkątów równa się powierzchni ABC , na którą się składają

$$\frac{1}{2} AB \cdot mr + \frac{1}{2} BC \cdot mp + \frac{1}{2} AC \cdot mq = \frac{1}{2} BC \cdot Aa.$$

Wobec tego, że $AB = BC = AC$,

$$mr + mp + mq = Aa.$$

Można również nieco inaczej przedstawić stosunek metali w stopie. Ponieważ długości mq , mp i mr są odpowiednio proporcjonalne do długości Ce , ef i fB (stosunek wysokości trójkąta równobocznego do boku), przeto te ostatnie nam wskazują zawartość procentową metali B , A i C w stopie, jeżeli założymy, że długość $CB = 100$.

MIESZANINY

Powierzchnia krzepnięcia. Jeśli w każdym punkcie trójkąta wykreślimy prostopadłą do jego płaszczyzny, przyczem długość jej będzie proporcjonalna do temperatury początku krzepnięcia stopu, przedstawionego przez ów punkt, to otrzymamy powierzchnię, zwaną **powierzchnią krzepnięcia**, która stanowi wykres stopów potrójnych.

Potrójne stopy cyny z ołowiem i bizmutem, których badaniem zajmował się Charpy (1901), posłużą nam jako przykład z powodu prostoty swej budowy.

Odpowiednie stopy podwójne nie tworzą połączeń chemicznych. W stanie ciekłym metale-składniki mieszają się we wszystkich stosunkach i pozostają w stanie stałym w roztworze do wysokości kilku procentów. Na rys. 71 mamy likwidus krzywych krzepnięcia tych stopów podwójnych.

Stopy cyny z bizmutem posiadają punkt eutektyczny (A) przy 136° i dla 44% atomowo bizmutu. W temperaturze solidusu cyna rozpuszcza około 5% atomowo bizmutu, podczas gdy bizmut nie zdaje się zachowywać w roztworze więcej niż 1% cyny (Łepkowski, 1908).

Stopy cyny z ołowiem okazują punkt eutektyczny (B) przy 182° i dla 25% atomowo ołowiu. W temperaturze solidusu ołów rozpuszcza około 25% atomowo cyny, zaś o połowę mniej w zwyczajnej temperaturze; cyna nie rozpuszcza ołowiu w stanie stałym w ilości dostrzegalnej (Rosenhain i Tucker, 1909).

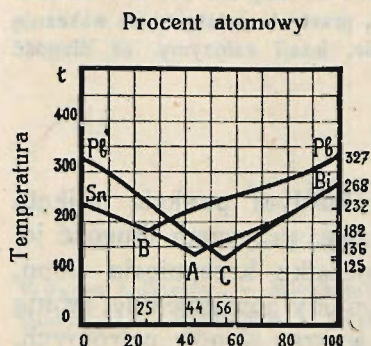
Stopy ołowiu z bizmutem posiadają punkt eutektyczny (C) przy 125° i dla 56% atomowo bizmutu. W temperaturze solidusu ołów rozpuszcza około 30% bizmutu, a bizmut 11% atomowo ołowiu (Barlow, 1911).

Wykres krzepnięcia stopów cyny z ołowiem i bizmutem (rys. 72) składa się z trzech oddzielnych powierzchni, które przecinają boki graniastopu trójsściennego wzdłuż krzywych krzepnięcia stopów podwójnych.



GEORGE CHARPY
(ur. w 1865 r.)

Każda z trzech powierzchni wychodzi z punktu reprezentującego jeden z metali, który stanowi jej punkt najwyższy; mamy zatem powierzchnię cyny, powierzchnię ołowiu i powierzchnię bizmutu.



Rys. 71 — Krzywe krzepnięcia (likwidus) stopów cyny z bizmitem, cyny z ołowiem i ołowiu z bizmitem

Powierzchnie te wskazują nie tylko temperaturę początku krzepnięcia, lecz także metal, który najpierw wykryształizowuje ze stopu; np. ze stopu, którego punkt reprezentacyjny M znajduje się na powierzchni cyny, zacząć się wydzielać kryształy cyny lub kryształy jej granicznych rozтворów stałych.

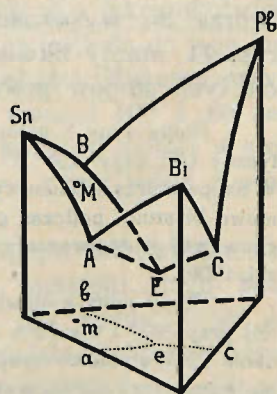
Stopy, których punkty reprezentacyjne znajdują się na przecięciu dwu powierzchni, powinny rozpocząć krzepnięcie równoczesnym wydzielaniem kryształów dwu odpowiednich

metali. Wreszcie ze stopu, odpowiadającego przecięciu trzech powierzchni, wydzielą się naraz trzy metale stopu.

Powierzchnię krzepnięcia można przedstawić na płaszczyźnie sposobem, używanym do przedstawiania rzeźby terenu. W tym celu poprowadzimy szereg płaszczyzn równoodległych do podstawy. Płaszczyzny te przetną powierzchnię krzepnięcia wzdłuż *linij izotermicznych*, znaczy to, iż stopy, którym odpowiadają punkty, znajdujące się na jednej izotermie, poczną krzepnąć w tej samej temperaturze.

Następnie tworzy się rzuty izoterm i linii przecięcia się powierzchni krzepnięcia na płaszczyznę trójkąta równobocznego, który jest podstawą wykresu krzepnięcia (rysunek 72).

Rys. 73 przedstawia ten rzut poziomy powierzchni krzepnięcia stopów cyny z ołowiem i bizmitem. Linje *ae*, *be* i *ce* odpowiadają przecięciem się płaszczyzn krzepnięcia; liniami przerywanymi są wykreślone izotermy dla 125°, 175°, 225° i 275°.



Rys. 72 — Powierzchnia krzepnięcia stopów cyny z ołowiem i bizmitem według Charpygo (1901). Skład wyrażony atomowo

Przebieg krzepnięcia. Weźmy, jako przykład, krzepnięcie stopu zawierającego atomowo 72% cyny, 18% ołowiu i 10% bizmutu. Punkt, przedstawiający ten stop, określony współrzędnymi mp , mq i mr , znajduje się w m (rys. 73) na rzucie powierzchni krzepnięcia cyny.

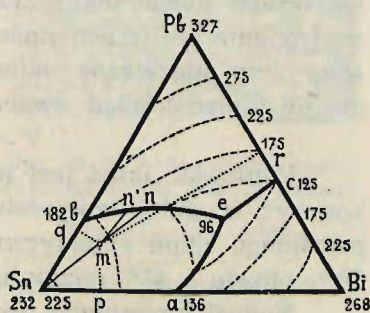
Okolo 183° rozpocznie się krzepnięcie stopu wydzielaniem kryształów cyny, które zawierają, w formie roztworu stałego, kilka procentów bizmutu. Ilość ołowiu i bizmutu będzie zatem wzrastała w pozostałym ciekłym stopie, a punkt mu odpowiadający będzie zmieniał swe położenie na wykresie.

Podczas tego początkowego okresu krzepnięcia układ jest dwuzmienny ($3+1-2=2$), a ponieważ dla oznaczenia składu jakiegokolwiek stopu potrójnego potrzeba dwu liczebnych wartości, wyczerpiemy ilość stopni swobody układu przez określenie składu fazy ciekłej. Dwuzmienny system stopów potrójnych jest zatem analogiczny, pod tym względem, do jednozmiennych układów stopów podwójnych.

Gdyby wydzielone kryształy zawierały tylko cynę, to stosunek dwu innych metali w ciekłym stopie powinienby pozostać stały; punkt reprezentujący m poruszałby się więc tak, by zachować stosunek $\frac{mp}{mq} = \text{const.}$, t. zn. na przedłużeniu prostej $Sn-m$ i przeciąłby linię be w punkcie n .

Ponieważ wydzielone kryształy zawierają 5% bizmutu, przeto droga punktu m odchyli się nieco od tej prostej i przetnie linię be w punkcie n' , który odpowiada stopowi o mniejszej zawartości bizmutu, niż punkt n .

Punkt, którego rzut znajduje się w n' , leży zarazem na powierzchni krzepnięcia cyny i na powierzchni ołowiu, w temperaturze 152° . Skoro ciekły stop osiągnie skład i temperaturę punktu n' , zaczną się równocześnie wydzielać kryształy cyny i ołowiu, a raczej kryształy ich granicznych roztworów stałych. Ciekły stop wzbogaci się w bizmut, a punkt, przedstawiający jego skład, będzie się poruszał wzdłuż linii be aż do e .



Rys. 73 — Rzut poziomy powierzchni krzepnięcia stopów cyny z ołowiem i bizmutem według Charpyego (1901). Skład wyrażony atomowo

Podczas wydzielania się kryształów stopu eutektycznego podwójnego system będzie jednozmienny ($3+1-3=1$). Dla określenia składu ciekłego stopu wystarczy wtedy podać jedną wartość liczebną, gdyż na krzywej osadzania się podwójnego stopu eutektycznego jeden tylko punkt odpowiada przyjętej wartości dla jednego ze składników; ten właśnie punkt przedstawia skład fazy ciekłej.

Punkt, którego rzut znajduje się w *e*, jest punktem przecięcia się trzech powierzchni krzepnięcia, co wskazuje na równoczesne wydzielanie się trzech metali. Będziemy więc mieli w stanie równowagi trzy niezależne składniki (Sn, Bi i Pb) i cztery fazy (trzy metale i ciecz), stąd swoboda układu będzie

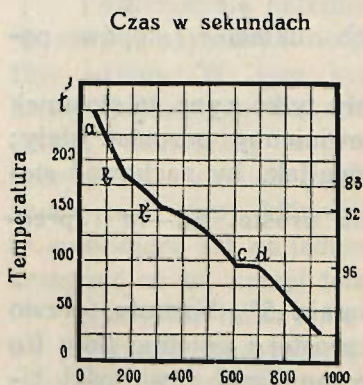
$$V = 3 + 1 - 4 = 0.$$

Ponieważ układ jest niezmienny, krzepnięcie powinno się zakończyć w stałej temperaturze 96° i przy stałym składzie tego potrójnego stopu eutektycznego, zawierającego atomowo 24% cyny, 29% ołowiu i 47% bizmutu.

Naogół krzepnięcie stopu cyny z ołowiem i bizmutem o składzie przekraczającym granice roztworów stałych rozpoczyna się wydzielaniem kryształów roztworu stałego, bogatego w jeden z metali, poczem wydzielają się kryształy stopu eutektycznego podwójnego, wkońcu zaś krzepnie stop eutektyczny potrójny w temperaturze jednakowej dla wszystkich stopów. Później zobaczymy, jak krzepną potrójne roztwory stałe.

Krzepnięcie stopów potrójnych bada się podobnie, jak krzepnięcie stopów podwójnych, przy pomocy krzywych stygnięcia.

Rysunek 74 przedstawia krzywą stygnięcia stopu, który właśnie badaliśmy. Przy 183° widzimy załamanie *b*, odpowiadające wydzielaniu się kryształów cyny, przy 152° powtórne załamanie *b'* wskazuje wydzielanie się kryształów stopu eutektycznego podwójnego, wresz-



Rys. 74 — Krzywa stygnięcia stopu cyny z ołowiem i bizmutem

cie przy 96° mamy poziomą *cd*, odnoszącą się do krzepnięcia stopu eutektycznego potrójnego.

Na podstawie długości owych poziomych (przystanków) można skonstruować krzywe przystanków, które oddają tu te same usługi, jak w wypadku stopów podwójnych.

Budowa. Łatwo można ustalić budowę stopów potrójnych według przebiegu ich krzepnięcia. Tak np. stop, którego obraz geometryczny znajduje się na powierzchni krzepnięcia cyny, jest utworzony przez kryształy cyny, otoczone komórkami podwójnego stopu eutektycznego, wszystko zaś jest zanurzone w stopie eutektycznym potrójnym.

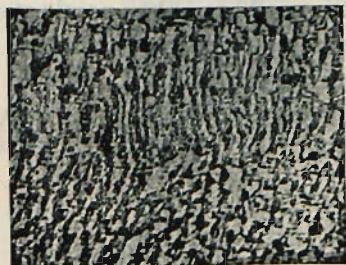
Widzimy tę budowę na środku figlacji analitycznej (rys. 16 na prawo). Krzaczaste kryształy cyny, zabarwione na ciemno, występują na jasnym tle komórek stopu eutektycznego cyny z ołowiem, które w tem słabem powiększeniu sprawiają wrażenie kryształów je-



Rys. 75 — Budowa stopu zawierającego bismut (białe kryształy) ołów (ciemne kryształy) i cynę. 100 \times . (Goerens, 1909)

dnorodnych; szare tło stanowi potrójny stop eutektyczny.

Rysunek 75 przedstawia budowę stopu, którego obraz geometryczny znajduje się na powierzchni krzepnięcia bismutu. Słabo zabarwione kryształy rozтворu stałego bogatego w bismut są otoczone podwójnym stopem eutektycznym bismutu z ołowiem, który wyraźnie okazuje swą niejednorodną budowę. Wszystko jest zanurzone w potrójnym stopie eutektycznym, który wydaje się jednorodny w tem słabem



Rys. 76 — Stop eutektyczny potrójny cyny, ołowiu i bismutu. 1000 \times . (Goerens, 1909)

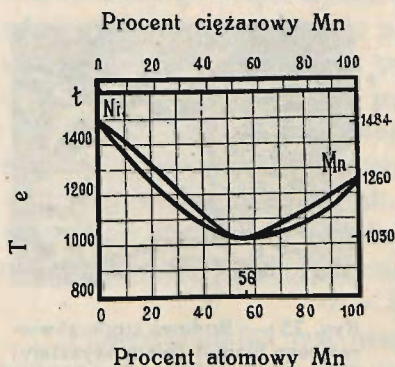
powiększeniu, lecz silnie powiększony mało się różni od podwójnych stopów eutektycznych (rys. 76).

ROZTWORY I ZWIĄZKI

Ciągłe roztwory stałe. Sposób krzepnięcia potrójnych roztworów stałych jest analogiczny do sposobu krzepnięcia podwójnych roztworów stałych. Stopy miedzi z niklem i manganem posłużą nam za przykład.

Znamy wykresy krzepnięcia miedzi z niklem i miedzi z manganem (str. 66 i 68), które świadczą o obecności ciągłych roztworów stałych. Podobnie nikiel i mangan dają podczas krzepnięcia tylko roztwory stałe, a ich wykres (rys. 77) jest podobny do wykresu miedzi z manganem i posiada minimum dla 56% atomowo manganu.

Potrójne stopy miedzi z niklem i manganem tworzą też tylko roztwory stałe we wszelkich stosunkach, a na ich wykresie (rys. 78)



Rys. 77 — Nikiel-mangan. Topliwość według Zemczużnego (1908)

widzimy powierzchnię początku krzepnięcia, bardzo prostą. Koniec krzepnięcia odbywa się przy temperaturze różniącej się mniej więcej o 10° do 30° od początku, a powierzchnia solidusu wskazuje, jak u stopów podwójnych skład kryształów, pozostających w równowadze z cieczą w pewnej temperaturze.

Krzepnięcie stopu potrójnego zaczyna się tedy w temperaturze, która jest określona przecięciem się prostopadłej, wystawionej w punkcie reprezentującym stop, z powierzchnią likwidusu. Wszystkie punkty powierz-

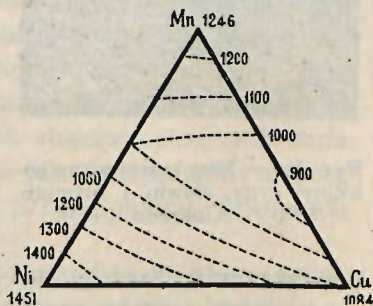
chni solidusu, znajdujące się w tej temperaturze, odpowiadają składowi kryształów, których równowaga z cieczą jest możliwa. Z pośród wszystkich tych stopów, które mogą się osadzić, nie potrafimy *a priori* wskazać tego, który w rzeczywistości się wydzieli.

Kryształy najpierw wydzielone powodują zmianę składu cieczy, a równolegle skład ich musi ulegać zmianie, jak u stopów podwójnych. Jeśli krzepnięcie odbywa się dostatecznie powoli, tak, iż równowaga może się ustalić, stały stop jest jednorodny i, co za tym idzie, posiada w każdym punkcie skład identyczny z cieczą; wskutek zbyt nagłego krzepnięcia powstaje stop niejednorodny.

Obecność związków chemicznych.

Wykres krzepnięcia staje się bardziej zawity, gdy metale, tworzące stop, zdolne są do utworzenia związków chemicznych. Jako przykład mogą posłużyć stopy magnezu z cynkiem i kadmem.

Wiemy, iż kadm daje z cynkiem jedynie mieszaniny w stanie stałym (str. 58) z magnezem tworzy kadm połączenie $MgCd$, które w stanie stałym rozpuszcza swe składniki w każdym stosunku (str. 68). Wykres krzepnięcia stopów magnezu z cyn-

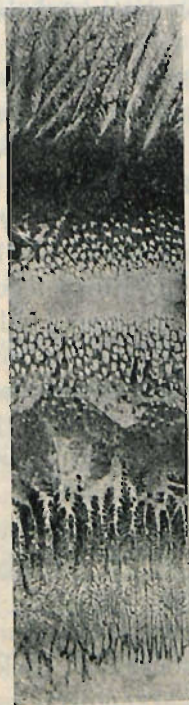


Rys. 78 — Miedź-nikiel-mangan. Wykres krzepnięcia w układzie atomowym według Parravano (1913)

Zn

Mg Zn₂

Mg



Rys. 80 — Filjacja magnezu z cynkiem (Le Grix)

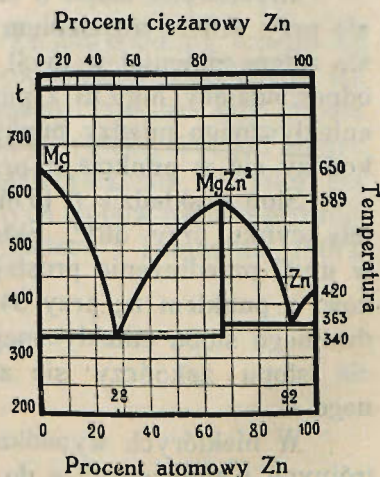
wiednie minima znajdują się w punkcie E (2 Mg, 25 Zn, 73 Cd) przy 256° i w punkcie C przy 340°. Jeśli, wskutek początkowego wydzielania się kryształów, ciekły stop dochodzi do składu stopu eutektycznego podwójnego między punktami B a D lub między A a E, krzepnie on dalej wydzielając kryształy podwójnego stopu eutektycznego i proces krzepnięcia kończy się w punkcie E, gdzie osadza się stop eutektyczny potrójny przy 256°. Jeśli początkowe wydzielanie kryształów doprowadza do stopu eutektycznego między punktami D

kiem (rys. 79) wykazuje istnienie połączenia $MgZn_2$, które w stanie stałym daje jedynie mieszaniny z oboma metalami. Budowę tę potwierdza filjacja (rys. 80), na której odporne na wytrawienie kryształy połączenia są oddzielone stopami eutektycznymi od każdego z metali.

Na wykresie krzepnięcia stopów magnezu z cynkiem i kadmem (rys. 81) widzimy dwie linie stopu eutektycznego podwójnego, mianowicie AE i BEDC, których punkt przecięcia E jest punktem eutektycznym potrójnym.

Te linie eutektyczne dzielą wykres na trzy części; największa z nich BEDCB odpowiada stopom, z których najpierw wydziela się związek $MgZn_2$, druga $ZnBEAZn$ takim, które wydzielają najpierw cynk, wreszcie trzecia $CdAEDCMgCd$ stanowi obszar roztworów stałych kadmu i magnezu ze związkiem $MgCd$.

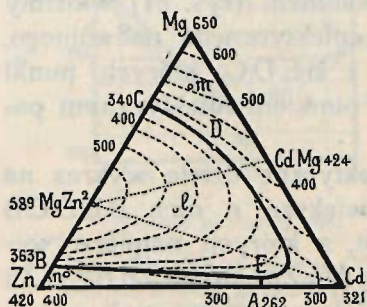
Na linii podwójnego stopu eutektycznego BEDC punkt D (55 Mg, 15 Zn, 30 Cd w atomach) wskazuje maximum przy 358°, podobnie jak punkt B 363°. Odpo-



Rys. 79 — Magnez-cynk. Topliwość według Bruniego i Sandonniniego (1912)

a C, krzepnięcie kończy się w punkcie C wydzielaniem się stopu eutektycznego podwójnego przy 340° .

Przypatrzmy się teraz na kilku przykładach przebiegowi krzepnięcia. Stop, którego obraz geometryczny znajduje się w m (80 Mg, 10 Zn, 10 Cd w atomach), pocznie krzepnąć przy 523° wydzielając kryształy roztworu stałego magnezu ze związkiem Mg Cd i małą



Rys. 81 — Magnez-cynk-kadm. Wykres krzepnięcia w składzie atomowym według Bruniego i Sandonniniego (1912)

ilością cynku. Ponieważ wydzielone kryształy zawierają mniej niż 2% cynku, stosunkowa zawartość tego metalu wzrośnie w ciekłym stopie i skład tegoż stopu będzie się zmieniał w myśl prostej, łączącej punkt m z punktem odpowiadającym cynkowi. Prosta ta przecina linę podwójnego stopu eutektycznego między punktami C a D przy 350° , gdzie zaczną się wydzielać kryształy podwójnego stopu eutektycznego, utworzonego przez związek Mg Zn₂ i kryształy roztworu stałego, wydzielającego się na początku. Ciekły stop

osiągnie w ten sposób skład punktu C i jego krzepnięcie zakończy się przy 340° .

Krzepnięcie stopu o składzie l (30 Mg, 40 Zn, 30 Cd) zacznie się przy 476° wydzielaniem kryształów Mg Zn₂. Skład cieczy będzie się zatem zmieniał w myśl przedłużenia prostej, która łączy punkt odpowiadający Mg Zn₂ z punktem l i napotka linę podwójnego stopu eutektycznego między punktami D a E przy 325° . Krzepnięcie zakończy się w punkcie E przy 256° .

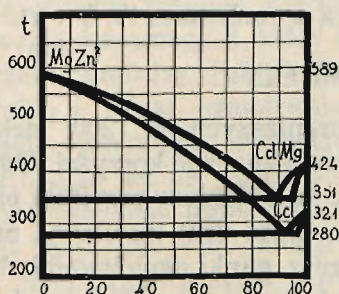
Stop o składzie n (5 Mg, 90 Zn, 5 Cd) wydzieli pierwsze kryształy cynku przy 361° . Skład ciekłego stopu będzie się zmieniał w myśl przedłużenia prostej, która łączy punkt odpowiadający cynkowi z punktem n ; przy 344° zaczną się wydzielać kryształy podwójnego stopu eutektycznego Zn—Mg Zn₂, zaś przy 256° krzepnięcie stopu zakończy się zestaleniem stopu eutektycznego potrójnego E.

W niektórych wypadkach można uprościć badanie stopów potrójnych i sprowadzić je do badania stopu podwójnego, w którym wzięłoby się jako składniki dwa związki chemiczne podwójne, zawierające jeden metal wspólny. Jeśli te właśnie związki odpowiadają największemu powinowactwu chemicznemu, oprą się

one rozkładowi, jak się to dzieje w wypadku dwu soli razem stopionych. Tak np. stopy otrzymane przez zmieszanie $MgZn_2$ z $MgCd$ lub z kadmem, oznaczone linią kreskowaną na rys. 81, okazują na swych wykresach krzepnięcia (rys. 82) charakter układów podwójnych.

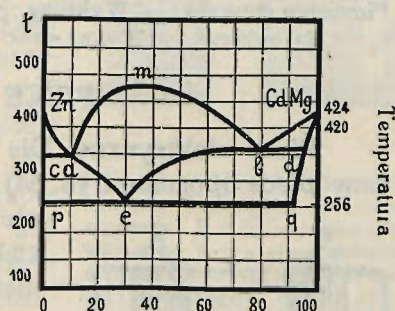
Przeciwnie zaś cynk i połączenie $CdMg$ zachowują się jak układ potrójny, dając początek związkowi $MgZn_2$, z powodu że powinowactwo chemiczne magnezu do cynku jest większe niż do kadmu. Na wykresie tych stopów (rys. 83), widzimy, iż tworzą go

Procent drobinowy $MgZn_2$



Rys. 82 — Wykres krzepnięcia $MgZn_2$ z $CdMg$ i Cd według Brunie i Sandonniniego (1912)

Procent drobinowy $CdMg$



Rys. 83 — Wykres krzepnięcia cynku z $CdMg$ według Brunie i Sandonniniego (1912)

trzy krzywe jedna nad drugą. Pierwsza $ZnambCdMg$ odnosi się do początku krzepnięcia, druga $cabed$ odpowiada wydzielaniu się kryształów podwójnego stopu eutektycznego, podczas gdy prosta peg oznacza osadzanie się potrójnego stopu eutektycznego i koniec krzepnięcia. Wykresy tego typu są charakterystyczne nie tylko dla systemów potrójnych, lecz także dla pewnych stopów pseudo-podwójnych, jak stopy żelaza z molibdenem (Lautsch i Tammann, 1907).

VI. ANALIZA TERMICZNA

(CZĘŚĆ PRAKTYCZNA)

Piece i pirometry. Piece elektryczne. Piece gazowe. Ognia termo-elektryczne. Pirometry optyczne. — Wykresy. Krzywe stygnięcia. Ich odczytywanie. Konstrukcja wykresu. — Wykaz prac cytowanych w rozdziałach IV, V i VI.

PIECE I PIROMETRY

Piece elektryczne. Dla temperatur niższych od 1200° elektryczne *piece oporowe* (rys. 84) przedstawiają znaczne korzyści. Ogrzanie następuje tu skutkiem przejścia prądu elektrycznego przez drut metalowy, nawinięty na rurze z glinki ogniotrwałej; temperaturę reguluje się przy pomocy dodatkowego oporu, włączonego w obwód pieca.

W piecach tych można regulować szybkość stygnięcia, odgrywającą ważną rolę w analizie termicznej, zmniejszając prąd, lecz nie przerywając go całkowicie.

Konstrukcja pieców elektrycznych oporowych nie jest trudna. Dwa druty z nichromu (stop niklu z chromem, topiący się około 1400°) o długości 5 m i o oporze około 4 ohmów na metr (0.6 mm średnicy) nawija się równolegle na rurę z glinki ogniotrwałej o średnicy 5 cm, a długości 30 cm. Zwoje drutu, przymocowane na końcach rury, która posiada także otwory, pokrywa się warstwą papki, około 5 mm grubą, składającej się z 2 części palonego tlenku glinowego i jednej części wapna, rozrobionych w stężonym roztworze alunu amonowego. Tak zrobiony piec suszy się przez dwa dni w temperaturze otoczenia, następnie przez kilka godzin w suszarce przy 1120° , przykrywszy go paru warstwami płótna azbestowego i paru warstwami tektury azbestowej; ogrzewa się po raz pierwszy powoli (od 5 do 6 godzin). Przy napięciu 110 woltów (prąd

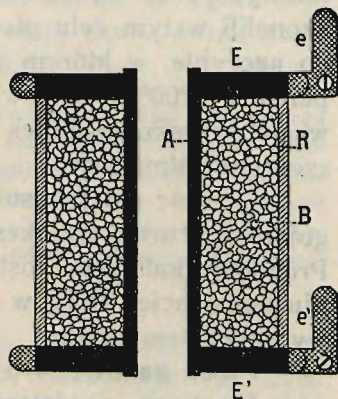


Rys. 84 — Piec elektryczny oporowy. R — rura z glinki ogniotrwałej, na której jest nawinięty drut z nichromu; P — warstwa glinianu wapnia; A i A' — osłona azbestowa; e i e' — elektrody. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

po raz pierwszy powoli (od 5 do 6 godzin). Przy napięciu 110 woltów (prąd

stałego lub zmiennego) oba zwoje łączy się równolegle; dla napięcia 220 woltów spina się je rzędowo. Używany bez oporu dodatkowego piec wydziela około 17 dużych kaloryj na minutę i rozgrzewa się do 1200° mniej więcej trzy kwadranse.

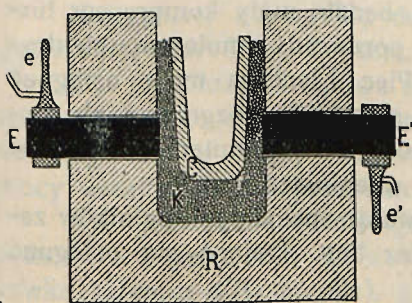
Dla temperatur wyższych od 1200° można posługiwać się elektrycznym oporowym piecem Tammanna, przedstawionym schematycznie na rysunku 85. Ogrzanie następuje skutkiem przejścia prądu przez rurę węglową A, połączoną z elektrodami żelaznymi e i e' za pośrednictwem węgla E i E'. Dla izolacji cieplnej używa się proszku z węgla drzewnego B, który wypełnia przestrzeń pomiędzy rurą przewodzącą prąd a rurą z glinki ogniotrwałej R. Napięcie prądu zmiennego, dochodzącego do pieca, obniża się na 10 do 20 woltów zapomocą osobnego transformatora, który wydaje prąd 200—300 amperów; z powodu szybkiego zużycia rury przewodzącej i elektrodów trzeba piec za każdym razem na nowo ustawić. Atmosfera pieca jest redukująca, jego temperatura może przenosić 2000°.



Rys. 85 — Piec elektryczny oporowy Tammanna. A — rurka węglowa; E i E' — elektrody węglowe; e i e' — elektrody żelazne; B — proszek z węgla drzewnego; R — rurka z glinki ogniotrwałej. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

Piece kryptolowe pozwalają osiągnąć te same granice temperatur, jak piec Tammanna, przy prostszym ich urządzeniu. Jako opór elektryczny służy tu kryptol, produkt przemysłowy zawierający węgiel retortowy.

Rysunek 86 przedstawia piec kryptolowy, który można z łatwością zrobić w laboratorium (Żemczużny i Lebedew, 1912). Tygiel C jest oddzielony od naczynia zewnętrznego z glinki ogniotrwałej R warstwą grubą od 10 do 15 mm kryptolu K, który można zastąpić koksem o ziarnach około 1 mm. Prąd doprowadza się za pośrednictwem węgla E i E' o średnicy 3 cm, opatrzonych elektro-



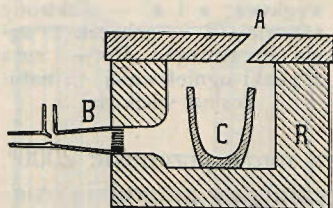
Rys. 86 — Piec kryptolowy. C — tygiel; K — kryptol; E i E' — węgle; e i e' — elektrody; R — naczynie z glinki ogniotrwałej. $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości

dami żelaznymi e i e'. Prąd od 40 do 60 amperów o napięciu 110 woltów rozgrzewa piec do 1700° mniej więcej w godzinie.

W niektórych wypadkach zachodzi potrzeba *ogrzewania w próżni* stopów łatwo ulegających utlenianiu albo działaniu gazów spalinowych przy wysokich temperaturach. Ruff i Goecke (1911) udoskonaliли w tym celu piec Tammanna zamykając go hermetycznie do naczynia, w którym wytwarzano próżnię. Osiągano wtedy temperaturę 2700° , lecz pewna ilość gazów wydzielona przez rozżarzony węgiel, zwłaszcza tlenek węglowy, działa nawęglająco pomimo rozrzedzonej atmosfery.

O wiele dalej posuniętą próżnię otrzymuje Tiede (1913) posługując się rurką Crookesa o stosunkowo silnem natężeniu prądu. Promienie katodowe zostają skoncentrowane na mającej ulec stopieniu substancję, która w małej ilości może być doprowadzona do najwyższych temperatur.

Piece gazowe. Do szybkiego topienia dobrze nadaje się mały piec *Flechera* przedstawiony na rys. 87. Piec ten ogrzewa mieszanina powietrza pod ciśnieniem 1 kg. gazu świetlnego. Gazy te mieszają się w palniku B, lecz dzięki siatce metalowej, która znajduje się na jego końcu, zapalają się one dopiero w naczyniu R z gliny ogniotrwałej. Płomień okala tygiel C i wychodzi przez otwór A. Powietrza zgęszczanego dostarczają bądźto zakłady istniejące w niektórych miastach, bądźto mały kompresor turbinowy, poruszany motorem elektrycznym. Piec Flechera może osiągnąć temperaturę 1500° ; rozgrzewa się powyżej 1200° w 20 minutach, atmosfera jego jest utleniająca.



Rys. 87 — Piec Flechera. B — palnik; C — tygiel; R — naczynie z gliny ogniotrwałej; A — ujście płomienia. $\frac{1}{2}$ naturalnej wielkości

Używając specjalnych palników zastąpić można ściśnięte powietrze przez tlen. Dając się osiągnąć temperatura przekracza wtedy 2000° .

W *piecach Mekera* zasada ogrzewania jest ta sama jak w piecach Flechera, lecz wymiary ich są większe.

Ogniwa termo-elektryczne. Do mierzenia temperatur przy analizie termicznej używa się głównie dwu metod: termo-elektrycznej i optycznej.

Ogniwa termo-elektrycznych z platyny można z korzyścią używać od -80° do 1600° . Ogniwo z platyny czystej i platyny zawierającej 10% rodu (ogniwo Le Chateliera) daje około 10 miliwol-

tów przy 1000° ; ogniwo z platyny czystej i platyny, zawierającej 20% irydu może dać 16 miliwoltów przy 1000° .

Dla temperatur, nie przenoszących 500° używa się ogniw srebro-konstantan lub miedź-konstantan, które dają około 4 miliwoltów przy różnicy 100° pomiędzy obu spojeniami.

Ogniwa stapia się najłatwiej sposobem elektrycznym, używając zwyczajnego napięcia 110 lub 220 woltów. Druty o skręconych ze sobą końcach łączy się z jednym biegunem, zaś drugi biegun stanowi sztabka węglowa. Zlutowanie uskutecznia się w kilku sekundach przez łuk między węglem a drutami, przyczem w obwód włącza się opór, by prąd w chwili krótkiego spięcia nie przenosił 2–3 amperów. W ogniwach, zawierających konstantan, powleka się miejsce związania topnikiem, rozpuszczającym tlenki, np. boraksem.

Dla izolacji ogniwa od ciekłego stopu, który mógłby go rozpuścić, używa się rurek, na jednym końcu zamkniętych ze szkła kwarcowego lub porcelany dla wysokich temperatur, zaś ze szkła jenajskiego dla temperatur nie przenoszących 500° . Te rurki często pękają podczas krzepnięcia stopu.

By oddzielić od siebie druty ogniwa owija się jeden z nich sznurkiem azbestowym lub też, co jest bardziej wskazane przy wysokich temperaturach, izoluje się go rurką porcelanową; porcelanowe cybuchy pospolitych fajek mogą zupełnie dobrze służyć do tego celu.

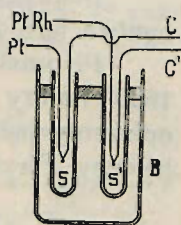
Najczęściej używa się do ogniw drutów długości 1 m, a średnicy 0.5 mm.

Dla przedłużenia ogniwa przylutowuje się druty miedziane na jego końcach. Te spojenia mają być utrzymywane w stałej temperaturze, np. przy pomocy urządzenia przedstawionego na rys. 88.

Siłę elektromotoryczną ogniwa oznacza się na podstawie wychylenia galwanometru z ruchomą cewką (Deprez-d'Arsonvala), którego opór powinien wynosić co najmniej 100 ohmów, by pozwolić zaniedbać zmianę oporu ogniwa, która może być inna podczas kalibrowania, niż podczas doświadczenia.

Gdy wychylenia galwanometru są zbyt wielkie, włącza się w obwód odpowiedni opór.

Do skalibrowania ogniw można posługiwać się następującymi stałymi temperaturami:



Rys. 88 — Przedłużenie ogniwa. B — zbiornik zawierający wodę lub topniejący lód; Pt i Pt Rh — druty ogniwa; C i C' — druty miedziane; S i S' — próbówki napełnione oliwą, w których znajdują się spojenia ogniwa z drutami miedzianymi

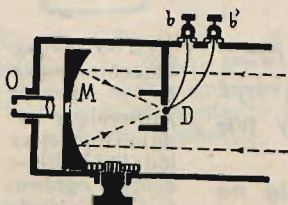
mieszanina stałego bezwodnika węglowego z acetonem	— 78·3°
topnienie lodu	0°
wrzenie wody	100° + 0·037 (p — 760)
wrzenie naftaliny	217·96° + 0·058 (p — 760)
wrzenie siarki	444·55° + 0·090 (p — 760)
wrzenie kadmu	778° + 0·11 (p — 760)
topnienie się srebra	961°
topnienie się złota	1064°
topnienie się niklu	1452°

p oznacza ciśnienie atmosferyczne w mm rtęci.

Należy — o ile możliwości — kalibrować ogniwo w tych granicach temperatur, w których będzie służyło. Wykreśla się tedy krzywą temperatury jako funkcji wychylenia galwanometru lub też wyprowadza się wzór, który podaje temperatury jako funkcje wychylenia galwanometru. Zależnie od dokładności pomiarów używa się wzoru parabolicznego lub wzoru 3-go stopnia.

Bezwzględna dokładność pomiarów temperatury przy pomocy ogniwa termoelektrycznego wynosi mniej więcej 1% około 1000°.

Pirometry optyczne. Przy mierzeniu temperatury powyżej 1600° należy uciec się do pirometrów optycznych. Z pośród nich opiszemy jedynie najbardziej używane, mianowicie teleskop pirometryczny Féryego i fotometr Holborna i Kurlbauma.



Rys. 89 — Schemat teleskopu pirometrycznego Féryego (1904). M — zwierciadło; D — ogniwo termoelektryczne; b i b' — spinki biegunowe; O — okular; na dole — śruba do nastawiania

W teleskopie pirometrycznym Féryego zwierciadło M (rys. 89), którego powierzchnia jest poźłocona, skupia obraz ciała rozżarzonego w miejscu spojenia ogniwa termoelektrycznego D.

Ogrzanie ogniwa, które wskazuje galwanometr, jest funkcją pochłoniętego promieniowania i zależy od temperatury ciała rozżarzonego. Przy określonych warunkach doświadczalnych wychylenia galwanometru mogą nam wprost wskazywać temperatury.

Teleskop nastawia się zapomocą okularu O przez otwór znajdujący się w zwierciadle. Wskazania przyrządu nie zależą od odległości ciała rozżarzonego; masa tegoż ciała nie odgrywa tu roli, podobnie jak wielkość powierzchni świecącej, gdy jej obraz jest większy od spojenia ogniwa.

Teleskopu pirometrycznego, raz skalibrowanego, można zatem używać do wszelkich ciał, których promieniowanie zmienia się w ten sam sposób zależnie od temperatury. Dla ciał czarnych i naczyń prawie całkowicie zamkniętych promieniowanie jest proporcjonalne do czwartej potęgi ich temperatury bezwzględnej (prawo Stefana, 1879).

Lecz stopy w punkcie topnienia nie spełniają dokładnie tych warunków i należy wnieść poprawkę do teoretycznego skalibrowania, odnoszącego się do ciała czarnego. Zazwyczaj kalibrowanie pirometru odbywa się empirycznie przez skierowanie go na powierzchnię o znanej temperaturze.

Teleskop pirometryczny pozwala oznaczać temperatury między 400° i 3500° ; w miarę jak temperatura się podnosi, wzrasta siła termoelektryczna odpowiadająca 1° , a przez to i dokładność jej pomiaru. Lecz niepewność co do poprawki lub kalibrowania wzrasta również, tak, że granice używalności teleskopu pirometrycznego z maksymalną dokładnością zacieśniają się pomiędzy 1000° i 2200° . Daje on wtedy, w przybliżeniu, tę samą względną dokładność jak ogniwo termoelektryczne.

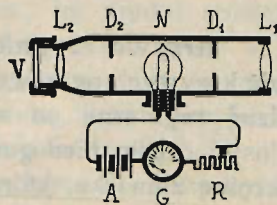
Dodatnia strona teleskopu pirometrycznego polega na szybkim i bezpośrednim odczytywaniu temperatur. Ujemną jego stroną jest dość łatwe zdekalibrowanie przyrządu, gdyż zamglenie zwierciadła, zmiana oporu elektrycznego w obwodzie lub warunków ochładzania ogniwa wpływają znacznie na jego wskazanie.

Mniej szybkie lecz bardziej dokładne są pomiary wykonywane *fotometrem* Holborna i Kurlbauma, który opiszemy słowami wynalazców.

„Jako fotometr służy zwykła luneta; obiektyw L_1 (rys. 90), powoduje poza otworem diafragmy D_1 , obraz rozżarzonej powierzchni, której temperatura ulega pomiarom. Za tym diafragmem umieszczony jest włosek węglowy małej żarówki N (obróconej na schemacie o kąt 90°). Obraz świecącej powierzchni, na którym uwidatnia się z początku ciemny włosek węglowy, ulega obserwacji przez soczewkę L_2 i czerwone szkło V .

Jeżeli włosek żarówki ogrzany zostaje prądem elektrycznym, obraz jego całkowicie zanika, gdy jasność jego czerwonych promieni dorównywa wydzielonym przez ciało, którego temperatura ulega pomiarom; jedynie końce włoska chłodniejsze, z powodu przewodnictwa cieplnego, pozostają jeszcze widoczne na świecącej powierzchni“.

Pomiar temperatury sprowadza się więc do pomiaru, galwanometrem G , prądu elektrycznego regulowanego opornicą R . Uprzednie



Rys. 90 — Schemat fotometru Holborna i Kurlbauma (1903). N — żarówka; L_1 i L_2 — soczewki; D_1 i D_2 — diafragmy; V — czerwone szkło; A — akumulatory; R — opornica; G — galwanometr

kalibrowanie ustala zależność pomiędzy natężeniem prądu i znaną temperaturą świecących powierzchni (krzepnące lub topniejące metale), na których zanika obraz włoska żarówki. Wykres albo wzór interpolują wyniki kalibrowania zdadnego na czas dość ograniczony z powodu zużycia włoska żarówki. Pomiaru rozciągają się od pierwszych przejawów świetlnych aż do najwyższych temperatur i mogą być wykonane z dokładnością 0,2%.

W niektórych fabrykach oznacza się dotąd jeszcze temperaturę na oko *według barwy światła*, wysyłanego przez piec lub sztaby. Ta bardzo prymitywna metoda optyczna, stanowiła przez całe wieki jedyny sposób oznaczania temperatury w różnych operacjach metalurgicznych. Odpowiedniość między barwami obserwowanymi a temperaturami jest w przybliżeniu następująca:

Barwa	Temperatura
początek czerwoności	500°
ciemno-czerwona	600°
wiśniowa	700°
jasno-czerwona	800°
pomarańczowa	900°
żółta (kanarkowa)	1000°
jasno-żółta	1100°
biała	1200°

WYKRESY

Krzywe stygnięcia. Krzywych stygnięcia używamy chętniej niż krzywych ogrzewania, gdyż warunki stygnięcia są zazwyczaj bardziej regularne od warunków ogrzewania. Okazują one jednakże dosyć często niedogodne zjawisko przechłodzenia, podczas gdy odwrotne zjawisko, które polegałoby na opóźnieniu topnienia nie zostało zaobserwowane.

By móc porównać krzywe stygnięcia między sobą, należy je otrzymać w warunkach podobnych, jeśli nie identycznych. W tym celu została się zawsze tę samą objętość stopu w ten sposób dobraną, by krzepnięcie stopu eutektycznego lub jednego z metali trwało około 300 sekund.

Inne czynniki stygnięcia, jak tygiel, piec, otaczająca temperatura zachowuje się, o ile możliwości, identyczne.

Krzywe stygnięcia można otrzymać przez wyznaczenie punktów albo zapomocą rejestrowania fotograficznego.

W pierwszym wypadku odczytuje się temperaturę stopu podczas stygnięcia co 5 lub co 10 sekund. Zazwyczaj temperatury zapisuje obserwator na znak dany przez pomocnika lub wystukany

przez metronom. Na podstawie tak otrzymanych danych można skonstruować krzywą przez interpolację.

Konstrukcja krzywych stygnięcia zapomocą punktów jest prosta, lecz mniej dokładna, niż rejestrowanie fotograficzne, dające linię ciągłą, na której łatwiej i dokładniej można zaobserwować załamania.

Przyrządy rejestrujące, używane w analizie termicznej, są dosyć liczne; opiszemy tu, jako przykład, przyrząd Rengade'a (1909).

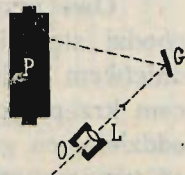
Rysunki 91 i 92 przedstawiają schemat i reprodukcję tego przyrządu. Mały otwór O, oświetlony palnikiem Auerowskim, służy jako źródło światła. Wiązka promieni świetlnych, która po przejściu przez soczewkę L staje się równoległa, odbija się od zwierciadła galwanometru G i skupia się na papierze światłoczułym, owiniętym na walcu P. Jednostajny ruch obrotowy tego walca daje nam odcięte punktów krzywej, proporcjonalne do czasu; rzędne zależą od wychylenia galwanometru, połączonego z ogniwem termoelektrycznym. Walec P ma 20 cm długości; czas jego obrotu można zmieniać od 5 minut do 3 godzin zapomocą hamulca elektromagnetycznego. Czas ten należy tak dobrać, by średni spadek krzywej wynosił około 45° .

Opór galwanometru wynosi 150 ohmów, jego wychylenie 10 cm na miliwolt.

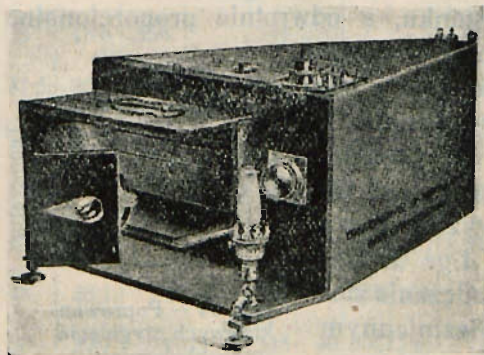
Odczytywanie krzywych stygnięcia. Na krzywych stygnięcia, otrzymanych punktowo lub rejestrowaniem, zwraca się uwagę — jak wiemy — na punkty załamania i przystanki.

Punkty załamania wskazują głównie początek krzepnięcia; dla roztworów stałych wskazują one również koniec.

Jeśli punkt załamania nie występuje wyraźnie, tak, że trudno jest oznaczyć odpowiednią temperaturę, przedłuża się elementy krzywej w pobliżu miejsca załamania i szuka się punktu przecięcia (rys. 45).



Rys. 91 - Schemat przyrządu rejestrującego Rengade'a. O — kolimator kołowy; L — soczewka; G — zwierciadło galwanometru; P — walec obracający się



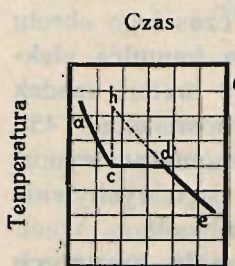
Rys. 92 — Przyrząd Rengade'a, rejestrujący fotograficznie

Przystanki świadczą o niezmienności układu i mogą być spowodowane krzepnięciem eutektycznym lub peritektycznym, gdy następują po załamaniu się krzywej; w przypadku dysocjacji związku chemicznego lub istnienia dwu warstw ciekłych nie są one poprzedzone przez załamanie.

Owe przystanki są zazwyczaj na końcu zaokrąglone, co pochodzi stąd, iż stygnięcie stopu odbywa się nie tylko za pośrednictwem tygla, lecz także przez pochwę termometru. Przed końcem krzepnięcia tworzy się na termometrze skorupa stałego stopu, oddzielająca go od cieczy, tak, iż wskazuje on temperaturę niższą od temperatury cieczy.

Przedłużając dolny element krzywej aż do przecięcia z przedłużoną poziomą przystanku otrzymuje się poprawkę długości przystanku (rys. 37).

Długość przystanku, w ten sposób otrzymana, jest proporcjonalna nie tylko do ilości stopu krzepnącego w układzie niezmiennym, lecz także do powolności stygnięcia, która, pomimo wszelkich ostrożności, może być inna w każdym doświadczeniu. By wyeliminować wpływ szybkości stygnięcia bierze się



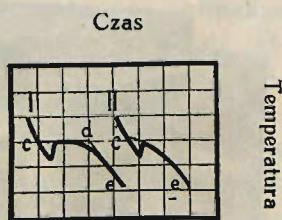
Rys. 93 — Poprawka krzywej stygnięcia (szybkość stygnięcia)

zamiast długości przystanku cd wartość ch (rys. 93), którą odcina na prostopadłej, wystawionej w c , przedłużenie elementu krzywej ed . Długość ch jest wprost proporcjonalna do długości przystanku, a odwrotnie proporcjonalna do powolności stygnięcia, od której zależy nachylenie krzywej de .

Długość ch podzielona przez ciężar stopu zestawionego wyznacza zatem, ile na 1 gr wziętego do doświadczenia stopu zestaliło się w układzie niezmiennym i może służyć do wykreślenia krzywej przystanków.

W przypadku przechłodzenia robi się poprawkę krzywej stygnięcia według schematu na rys. 94.

W krzywej przystanków jedynie część środkowa daje się dokładnie wyznaczyć, krańce zaś krzywej otrzymuje się przez ekstrapolację.



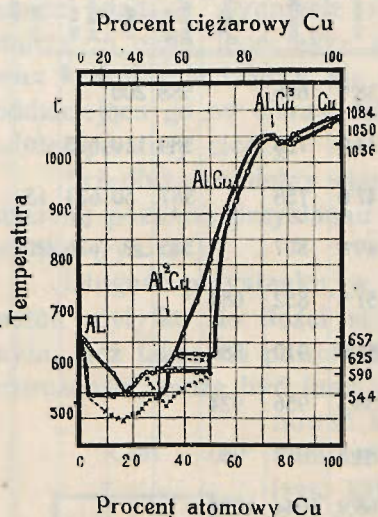
Rys. 94 — Poprawka krzywych stygnięcia (przechłodzenie). I — przystanek, II — załamanie

GLIN-MIEDŹ

% Cu		Krzepnięcie		1-szy przystanek		2-gi przystanek		% Cu		Krzepnięcie		2-gi przystanek		3-ci przystanek	
ciężarowy	atomowy	początek	koniec	temperatura	czas w sek.	temperatura	czas w sek.	ciężarowy	atomowy	początek	koniec	temperatura	czas w sek.	temperatura	czas w sek.
0	0	657	—					60	38.9	666		588	200		
1	0.4	655	?					64.8	44.0	728		589	110	625	10
2	0.9	651	628					67.5	47.0	758		587	50	623	15
3	1.3	649	587					70	49.8	807		585	?	626	20
5	2.2	646		?	?			72	51.9	852	684				
10	4.5	628		542	50			75	56.0	910	880				
20	9.6	601		542	150			77.5	59.3	956	924				
25	12.4	587		540	200			81	64.3	1017	980				
30	15.4	561		544	260			84	68.9	1044	1033				
32.5	17.0	—		544	310			87.6	74.8	1050					
35	18.6	556		544	250			88	75.6	1042					
37.5	20.3	564		543	225			88.5	76.5	1038					
40	22.1	573		544	170			89	77.4	?	1040				
42	23.5	553		544	150			90.5	80.1	?	1038				
45	25.7	—		543	95	588	50	91	81.0	?	1036				
48	28.1	?		545	50	588	180	91.4	81.8	1052	1036				
50	29.7	595		545	30	590	230	92.5	84.0	1056	1044				
51	30.6	598		540	20	590	290	95.5	90.0	1070	1056				
54	33.3	606				590	360	98	95.4	1080	1070				
55	34.1	613				590	340	100	100	1084	—				
57	35.9	626				589	290								

Konstrukcja wykresu. Weźmy, jako przykład, dane, odnoszące się do krzepnięcia stopów glinu z miedzią, wypisane w tabelicy na str. 105.

Ustawmy według tych danych wykres krzepnięcia i krzywe przystanków. Na otrzymanym wykresie (rys. 95) widzimy maximum około 75% atomowo miedzi, dwa minima (dla 17% i 77%), z których pierwsze odpowiada punktowi eutektycznemu przy 544° i dwie linie przejścia (przy 590° i 625°). Te dane wskazują na trzy połączenia: Al_2Cu , $AlCu$ i $AlCu_3$.



Rys. 95 — Glin-miedź. Krzywa krzepnięcia według Gwyera (19: 8). Znaczek o oznacza temperaturę, x oznacza czasy przystanku

AlCu₃ jest określone przez maximum na wykresie i przez krzepnięcie przy stałej temperaturze.

AlCu jest wskazane przez maximum krzywej przystanków, odnoszącej się do linii przejścia przy 625° i przez zerową rzędną krzywej przystanków dla 590°. Połączenie to się tworzy przy 625° działaniem cieczy, zawierającej atomowo 26% miedzi na kryształy mające około 51%.

Al₂Cu jest określone przez maximum krzywej przystanków, odnoszącej się do linii przejścia przy 590° i przez zerową rzędną krzywej przystanków dla punktu eutektycznego przy 544°. Połączenie to się tworzy przy 590° działaniem cieczy, zawierającej atomowo 30% miedzi na kryształy AlCu, które się najpierw strąciły.

Wykres krzepnięcia nie daje nam wskazówek co do minimum pomiędzy związkiem AlCu₃ a miedzią, mianowicie czy odpowiada ono ciągłemu roztworowi stałemu (jak stop manganu i miedzi), czy też mieszaninie eutektycznej dwu granicznych roztworów stałych, bardzo zbliżonych.

Pomiędzy 55% a 70% miedzi solidus zbliża się tak bardzo do likwidusu, iż trudno wyciągać wnioski co do budowy stopów w tych granicach, opierając się na procesie krzepnięcia. Inne metody dadzą nam dokładniejsze wskazówki w tym względzie.

WYKAZ PRAC CYTOWANYCH W ROZDZIAŁACH IV, V i VI

- Adams i Johnston, patrz Johnston i Adams.
Arnmann. — *Metallurgie*, 7 — 91 — 1910.
Arpi i Benedicks, patrz Benedicks i Arpi.
Aten i Roozeboom, patrz Roozeboom i Aten.
Barlow. — *Zs. anorg. Chem.* 70 — 178 — 1911 (Bi Pb).
Benedicks. — *Metallurgie*, 3 — 393, 425, 466 — 1906.
Benedicks i Arpi. — *Metallurgie*, 4 — 416 — 1907.
Bernini. — *Phys. Zs.* 5 — 241, 406 — 1904.
Berthelot. — *C. R.* 86 — 786 — 1878.
Bonnerot i Charpy, patrz Charpy i Bonnerot.
Bornemann i Wagemann. — *Ferrum*, 11 — 276 i 289 — 1914.
Bouty i Cailletet, patrz Cailletet i Bouty.
Broniewski. — *Revue de Métall.* 12 — 961 — 1915.
Broniewski i Guntz, patrz Guntz i Broniewski.
Bruni i Sandonnini. — *Zs. anorg. Chem.* 78 — 273 — 1912 (Cd Mg Zn)
Cailletet i Bouty. — *C. R.* 100 — 1188 — 1885.
Charpy. — *Bull. Soc. Encour.* 1896 — str. 230.
— *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901, str. 218 (Bi Pb Sn).
— *C. R.* 141 — 948 — 1905.
Charpy i Bonnerot. — *C. R.* 150 — 173 — 1910.
Clausius. — *Pogg. Ann.* 81 — 168 — 1850 (Wpływ ciśnienia).
Crompton. — *Chemical News*, 58 — 237 — 1903.
Doerincel. — *Zs. anorg. Chem.* 48 — 185 — 1906 (Cu Tl).
— *Zs. anorg. Chem.* 54 — 332 — 1907 (Ag Pt).
Doński. — *Zs. anorg. Chem.* 57 — 185 — 1908 (Al Ca).
Dürer, Wüst i Meuthen, patrz Wüst, Meuthen i Dürer.
Féry. — *Journ. de Phys.* (4) — 3 — 701 — 1904 (Pyrometr).
Gautier. — *Bull. Soc. Encour.* 1896 str. 1293.
Gibbs J. Willard. — *Trans. of the Connecticut Academy*, 3 — 152 — 1876; *Equilibres des systèmes chimiques*, tłum. Le Chatelier, Paris, 1899. Streszczenie przez Le Chateliera w *Revue générale des Sciences*, 10 — 759 — 1899 (Reguła faz).
Goecke i Ruff, patrz Ruff i Goecke.
Goerens. — *Metallurgie*, 4 — 137 — 1907.
— *Metallurgie*, 6 — 531 i 537 — 1909.
Grube. — *Zs. anorg. Chem.* 45 — 225 — 1905 (Al Mg)
— *Zs. anorg. Chem.* 49 — 72 — 1906 (Mg Bi).
Grunmach. — *Phys. Zs.* 3 — 134 — 1902.
Guertler. — *Zs. phys. Chem.* 68 — 186 — 1909 (Roztwory stałe).
Guertler i Tammann. — *Zs. anorg. Chem.* 52 — 25 — 1907 (Cu Ni)
Guntz i Broniewski. — *Journ. chim. phys.* 7 — 464 — 1909; *Prace mat.-fiz.* 21 — 21 — 1910.
Guthrie. — *Phil. Mag.* (5) — 17 — 462 — 1884.
Gwyer. — *Zs. anorg. Chem.* 57 — 113 — 1908 (Al Cu).
Hackspill. — *Ann. chim. et phys.* (8) — 28 — 613 — 1913 (Metale alkaliczne).
Hagendijk von Rossen, patrz von Rossen Hagendijk.

- Hallock. — *Zs. phys. Chem.* 2 — 378 — 1888.
Heycock i Neville. — *Journ. chem. Soc.* 55 — 666 — 1889; 57 — 376 — 1890 (Kryoskopja).
— *Journ. chem. Soc.* 71 — 383 — 1897.
— *Phil. Trans. R. Soc.* 202 — (A) — 1 — 1904 (Cu Sn)
Heyn. — *Zs. f. Elektroch.* 10 — 491 — 1904.
Hildebrand. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* 37 — 970 — 1915; 40 — 45 — 1918 (Prężność pary metali).
Hindrichs. — *Zs. anorg. Chem.* 55 — 415 — 1907 (Cd Zn).
Holborn i Kurlbaum. — *Ann. d. Phys.* (4) — 10 — 229 — 1903.
Jeromin. — *Zs. anorg. Chem.* 57 — 412 — 1907 (Bi Cu).
Johnston i Adams. — *Zs. anorg. Chem.* 72 — 11 — 1911 (Topnienie pod ciśnieniem).
Konstantinow. — *Revue de Métall.* 4 — 983 — 1907 (Co Cu).
Kurlbaum i Holborn, patrz Holborn i Kurlbaum.
Laszczenko. — *Žurn. russ. chim. obszcz.* 45 — 552 — 1913.
Lautsch i Tammann. — *Zs. anorg. Chem.* 55 — 386 — 1907 (Fe Mo).
Lebedew i Żemczużny, patrz Żemczużny i Lebedew.
Le Chatelier H. — *Journ. de Phys.* (2) — 6 — 23 — 1887 (Ogniwo termoeel.).
— *C. R.* 118 — 638 i 709 — 1894 (Prawo rozpuszczalności).
— *Revue générale des Sciences*, 6 — 529 — 1895; *Bull. Soc. Encour.* 1895, str. 569.
— *C. R.* 123 — 593 — 1896 (Dyssocjacja).
Łepkowski. — *Zs. anorg. Chem.* 59 — 285 — 1908 (Ag Cu i Bi Sn).
Masing. — *Zs. anorg. Chem.* 62 — 265 — 1909.
Meuthen, Wüst i Dürrer, patrz Wüst, Meuthen i Dürrer.
Moissan. — *Le four électrique*, Steinheil éd. Paris 1897.
Neville i Heycock, patrz Heycock i Neville.
Northrup. — *Journ. of the Franklin Institute*, 177 — 1, 287 — 1914; 178 — 85 — 1914; *Furum*, 13 — 60 i 85 — 1915/16.
Omodei i Vincentini, patrz Vincentini i Omodei.
Parravano. — *Intern. Zs. f. Metallogr.* 4 — 171 — 1913 (Cu Mn Ni).
Person. — *Ann. chim. et phys.* (3) — 24 — 136, 264, 274 — 1848.
Pionchon. — *Ann. chim. et phys.* (6) — 11 — 108 — 1887.
Raoult. — *C. R.* 94 — 1517 — 1882 (Kryoskopja).
Rengade. — *Bull. soc. chim.* (4) — 5 — 945 — 1909 (Registrator).
— *C. R.* 156 — 1897 — 1913 (Metale alkaliczne).
Richards. *Zs. phys. chem.* 42 — 620 — 1903.
Roberts i Wrighton. — *Nature* (ang.) 24 — 470 — 1881.
Roberts-Austen. — *Inst. mech. Eng.* 1895, str. 245 i 269.
— *Phil. Trans. R. Soc.* 187 — 383 — 1896 (Dyfuzja).
— *Inst. mech. Eng.* 1899 str. 35 (na str. 49 cytuje podwójny wykres żelazo-węgiel według Le Chateliera).
Robertson. — *Chem. News*, 85 — 309 — 1902.
Romanow i Spring, patrz Spring i Romanow.
Roozeboom B. — *Zs. phys. Chem.* 30 — 385 — 1899; *Die heterogenen Gleichgewichte*, Braunschweig, 1901.
Roozeboom i Aten. — *Zs. phys. Chem.* 53 — 449 — 1905. Streszczone przez Portevina, *Revue de Métall.* 8 — 7 — 1911 (Stopy pseudo-podwójne).
Rosenhain i Tucker. *Phil. Trans. R. Soc.* 209 — (A) — 89 — 1909 (Sn Pb).

- Rudberg. — *Ann. chim. et phys.* (2) — 48 — 353 — 1831.
— *Pogg. Ann.* 19 — 125 — 1830.
- Ruff i Goecke. — *Metallurgie*, 8 — 417 — 1911 (Piec).
- Sandonnini i Bruni, patrz Bruni i Sandonnini.
- Sławiński. — *Żurn. russ. metall. obszcz.* 1913 (I) str. 548.
- Spring. — *Ber. chem. Gesell.* 15 — 595 — 1882 (Tworzenie się stopów pod ciśnieniem).
— *Bull. Acad. Belge.* (3) — 28 — 23 — 1894.
- Spring i Romanow. — *Zs. anorg. Chem.* 13 — 29 — 1896 (Pb Zn).
- Stefan. — *Wiener Ber.* 79 (II) — 391 — 1879 (Prawo promieniowania).
- Tammann. — *Zs. phys. Chem.* 3 — 441 — 1889 (Kryoskopja).
— *Zs. anorg. Chem.* 37 — 303 — 1903; 45 — 24 — 1905; 47 — 290 — 1905.
Streszczone przez Portevina, *Revue de Métall.* 4 — 797 i 915 — 1907 (Analiza termiczna).
— *Zs. anorg. Chem.* 40 — 54 — 1904 (Topnienie pod ciśnieniem).
— *Zs. anorg. Chem.* 48 — 53 — 1906 (Powolne tworzenie się połączeń).
- Tammann i Guertler, patrz Guertler i Tammann.
- Tammann i Lautsch, patrz Lautsch i Tammann.
- Tiede. — *Ber. Ber.* 46 — 2229 — 1913; Tiede i Birnbauer. — *Zs. anorg. Chem.* 87 — 229 — 1914.
- Toepler. — *Wied. Ann.* 53 — 343 — 1894.
- Tucker i Rosenhain, patrz Rosenhain i Tucker.
- Van Rossen Hagendijk. — *Zs. anorg. Chem.* 74 — 152 — 1912 (K Na).
- Vant' Hoff. — *Zs. phys. Chem.* 1 — 481 — 1887.
- Vassura. — *N. Cim.* (3) — 31 — 25 — 1892; Beibl. 16 — 545 — 1892.
- Vincentini i Omodei. — *Atti Acc. di Torino*, 25 — 30 — 1889/90.
- Violle. — *C. R.* 85 — 543 — 1877; 87 — 981 — 1878.
- Vogel. — *Zs. anorg. Chem.* 76 — 425 — 1912 (Eutektyka).
- Wagemann i Bornemann, patrz Bornemann i Wagemann.
- Wittorf. — *Revue de Métall.* 9 — 600 — 1912 (Fe C).
- Wrighton i Roberts, patrz Roberts i Wrighton.
- Wüst. — *Zs. f. Elektroch.* 15 — 565, 965 — 1909; *Metallurgie*, 6 — 512 — 1909.
- Wüst, Meuthen i Dürrer. — *Stahl u. Eisen*, 38 — 777 — 1918.
- Żemczużny. — *Zs. anorg. Chem.* 49 — 384 i 400 — 1906 (Sb Zn i Ag Mg).
— *Zs. anorg. Chem.* 57 — 263 — 1908 (Cu Mn i Mn Ni).
- Żemczużny i Kurnakow, patrz Kurnakow i Żemczużny.
- Żemczużny i Lebedew. — *Komunikaty Instytutu Politechnicznego w Petersburgu*, 1912, str. 225 (po rosyjsku).