

669.01:680.8

179

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

66901:627.18  
r29

# МЕТАЛЛОГРАФІЯ

вЪ

## ПРИЛОЖЕНІИ КЪ МЕТАЛЛУРГІИ.

Соч. Е. Нейн'а,

Профессора Высшаго Техническаго Училища въ Шарлоттенбургъ.

100252

ПЕРЕВОДЪ СОЧИНЕНІЯ

Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde

И. Жукова.

БИБЛИОТЕКА  
ДНЕПРОПЕТРОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Съ 26 фигурами.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Издание К. Л. Риккера.

Невскій проспектъ, № 14.

1904.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Дозволено цензурою Спб. 13 Апрѣля 1904 г.  
Типо-Литографія „Евг. Тиле преemn.“ Адмиралт. кан., д. № 17.

НБ  
УДУНТ  
(ПБТ)

## Предисловіе.

---

Хотя по времени первенство въ металлографическихъ изслѣдованіяхъ слѣдуетъ приписать англичанину Sorby, однако, безспорно, честь выработки систематическаго металлографическаго метода для болѣе глубокаго изученія металловъ и металлическихъ сплавовъ, а также какъ основанія для испытанія матеріаловъ, принадлежитъ бывшему въ то время руководителемъ Королевскаго Прусскаго Испытательнаго Учрежденія тайному совѣтнику Мартенсу (Martens), работавшему независимо отъ Sorby и не бывшему знакомымъ съ работами послѣдняго. Основываясь на этихъ работахъ, металлографія получила неожиданное развитіе, въ особенности благодаря трудамъ Osmond, Roberts-Austen и другихъ. Этому въ высокой степени способствовали успѣхи физической химіи, въ особенности въ области ученія о подвижныхъ равновѣсіяхъ и растворахъ.

Не смотря на то обстоятельство, что начало научной металлографіи было положено главнымъ образомъ Мартенсомъ, слѣдовательно въ Германіи, нельзя обойти молчаніемъ того факта, что въ настоящее время интересъ и пониманіе, съ которыми относятся къ успѣхамъ и стремленіямъ въ области изслѣдованій по металлографіи, въ нашемъ отечествѣ

гораздо меньше, чѣмъ за границей, въ особенности во Франціи, Англіи, Америкѣ и Россіи.

Въ Германіи были поражены необыкновенно быстрымъ развитіемъ металлографическихъ изслѣдованій. Большинство нашихъ металлурговъ не оцѣнило напередъ по достоинству металлографіи и такимъ образомъ упустило возможность держаться постоянно на уровнѣ новыхъ открытій въ этой области. Слѣдствіемъ такого положенія вещей было то, что въ настоящее время, когда цѣнность добытыхъ результатовъ говоритъ сама за себя, мы стоимъ лицомъ къ лицу съ новой отраслью прикладного знанія, методы разсужденія и изслѣдованія которой совершенно чужды непосвященнымъ. Вслѣдствіе непониманія способовъ выраженія этой науки и проистекающей отсюда неспособности по достоинству оцѣнить результаты сдѣланныхъ въ ней открытій, многіе могли придти къ ложному заключенію, что дѣло идетъ о чемъ-то слишкомъ отвлеченномъ, безъ чего, безъ всякаго вреда для себя, можетъ обойтись человѣкъ, опирающійся постоянно на опытъ, добытый изъ практики.

Цѣль этой небольшой книжки помочь выйти изъ такого неблагоприятнаго положенія вещей. Она должна дать возможность читателю сдѣлать экскурсію въ самую чуждую для непосвященнаго область металлографіи, съ цѣлью убѣдиться, что эта новая наука не блуждаетъ гдѣ-то въ заоблачныхъ странахъ, но что она работаетъ при помощи самыхъ простыхъ вспомогательныхъ средствъ и что она занимается изученіемъ вещей, которыя очень важны для практики, и относительно природы которыхъ онъ до сихъ поръ не освѣдомленъ или освѣдомленъ въ недостаточной мѣрѣ. Содержаніе этой книжки было предметомъ доклада, сдѣланнаго авторомъ въ виду выше указанной цѣли

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

въ Берлинѣ на V международномъ съѣздѣ прикладной химіи, по секціи металлургіи. Благопріятный пріемъ, оказанный докладу, побудилъ меня сдѣлать его доступнымъ въ формѣ книги для болѣе широкихъ круговъ, чтобы такимъ образомъ ближе достигнуть намѣченной цѣли.

Авторъ надѣется, что эта книжка будетъ полезной и при преподаваніи въ высшихъ техническихъ училищахъ, и послужитъ для учащихся основаніемъ для дальнѣйшаго изученія, для учащихъ же, не спеціалистовъ въ этой области, она можетъ дать нѣкоторыя руководящія указанія.

Эта книжка нисколько не претендуетъ на то, чтобы дать полный обзоръ металлографіи; она должна только пробудить интересъ къ ней и извѣстное пониманіе дѣла.

Авторъ будетъ вполне удовлетворенъ, если читатель, просмотрѣвъ его книжку, отложить ее въ сторону съ сознаніемъ, что съ пользою затратилъ время на ея чтеніе.

*Авторъ.*

Шарлоттенбургъ,  
8 Юля 1903 г.

Цѣнные результаты, достигаемые теоретической металлургіей, еще недавно получались исключительно при помощи методовъ аналитической химіи. Въ всякаго сомнѣнія, эти чисто аналитическія изслѣдованія и впослѣдствіи будутъ весьма плодотворны для изученія вопросовъ металлургіи. Съ другой стороны, несомнѣнно, что эта область изслѣдованій, какъ и всякая иная, имѣетъ свои границы и не въ состояніи привести къ научному объясненію всѣхъ вопросовъ металлургіи. Болѣе того, можно даже утверждать, что пользованіе исключительно методами аналитической химіи привело къ застою въ дальнѣйшемъ развитіи металлургическихъ знаній.

При взглядѣ на такое положеніе вещей, можно было бы предположить, что ограниченіе этими методами вызывается недостаткомъ иныхъ. Но это неправильно, по крайней мѣрѣ для настоящаго времени, когда многочисленные изслѣдователи заняты разработкой пограничной области между химіей и физикой и объясненіемъ химическихъ явленій не только съ чисто аналитической точки зрѣнія, но и съ физико-химической.

Использованіе физико-химическихъ методовъ, кромѣ аналитическихъ, для изученія вопросовъ металлургіи и составляетъ цѣль «Металлографіи». Примѣненіе металлографическихъ работъ довольно обширно.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Между прочимъ, металлографическіе методы оказываютъ неоцѣнимыя услуги при испытаніи матеріаловъ, что и положило начало металлографическимъ изслѣдованіямъ.

Плодотворность металлографическихъ методовъ изслѣдованія уже не можетъ оспариваться лицами, знакомыми съ испытаніемъ матеріаловъ. Наоборотъ, значеніе металлографическихъ изслѣдованій для теоретической металлургіи еще не достаточно понято. Въ общемъ, эта молодая отрасль науки не встрѣчаетъ противниковъ, но за то къ ней относятся съ слишкомъ большимъ душевнымъ спокойствіемъ.

Случалось, что промахи призванныхъ и непризванныхъ изслѣдователей по металлографіи возбуждали недовѣріе сотоварищей по работѣ—металлурговъ. Это недовѣріе во многихъ случаяхъ вполнѣ обосновано. Однако, нѣтъ ничего необыкновеннаго, что эта отрасль науки, находящаяся въ быстромъ развитіи, привлекаетъ къ себѣ такихъ ярыхъ сторонниковъ, что они въ своемъ увлеченіи заходятъ далѣе намѣченной цѣли. Если порой паровозъ и влетитъ въ залъ для пассажировъ и тамъ натворитъ разныхъ бѣдъ, то поэтому еще нельзя возымѣть недовѣрія къ полезности паровоза. — Съ другой стороны, быть можетъ та, нѣсколько необычная форма, въ которую облакаются металлографическія представленія, заключаетъ въ себѣ нѣчто отталкивающее, мало привлекательное для тѣхъ лицъ, которыя не освоились съ этими представленіями путемъ самостоятельной работы.

Мнѣ доставило-бы величайшее удовольствіе, если бы удалось при помощи нижеслѣдующихъ поясненій помочь этому горю. Изложеніе, которое нисколько не претендуетъ на полноту, также основывается на этой точкѣ зрѣнія. Я долженъ прежде всего просить чи-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

тателя заpastись нѣкоторымъ терпѣніемъ, необходимымъ для того, чтобы преодолѣть небольшія трудности предварительныхъ поясненій. Но я надѣюсь, что послѣ этого онъ будетъ порадованъ тѣми горизонтами, которые для него откроются.

Чтобы избѣжать описанія сложной постановки опытовъ, необходимыхъ при изученіи растворовъ металловъ (сплавовъ), вслѣдствіе высокой температуры плавленія послѣднихъ, мы будемъ исходить изъ простаго примѣра, а именно изъ растворовъ хлористаго натрія въ водѣ. Этотъ примѣръ въ особенности поучителенъ по той причинѣ, что ниже приводимые выводы могутъ быть провѣрены каждымъ безъ труда при помощи самыхъ простыхъ вспомогательныхъ средствъ.

Мы начнемъ съ воднаго раствора, содержащаго 3,84% хлористаго натрія и находящагося при постоянной температурѣ —  $3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. Когда растворъ принялъ эту температуру, начинаютъ выдѣляться кристаллы льда. Помѣшиваніемъ надо препятствовать осажденію льда на стѣнкахъ сосуда. Черезъ нѣсколько часовъ, смотря по количеству взятаго раствора, выдѣленіе льда прекращается. Тогда отфильтровывается маточный растворъ отъ кристалловъ льда<sup>1)</sup>, конечно все время при постоянной температурѣ —  $3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. Было найдено, что отвѣщенное количество маточнаго раствора содержитъ 5,49% хлористаго натрія. Опытъ учить такимъ образомъ, что при температурѣ —  $3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. находятся въ равновѣсіи ледъ и маточный растворъ, содержащій 5,49% хлористаго натрія. Это равновѣсіе сохраняется до тѣхъ поръ, пока не измѣнится тем-

---

<sup>1)</sup> Отфильтрованный ледъ сильно проникнутъ маточнымъ растворомъ. Несмотря на это онъ содержалъ при этомъ опытѣ только 0,84% хлористаго натрія. Послѣ двукратнаго таянія и послѣдующей частичной кристаллизаціи при —  $3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. содержаніе хлористаго натрія было всего 0,01 ÷ 0,03%.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)



родной; она распадается на кристаллы льда А и покрывающій ихъ маточный растворъ С съ 5,49<sup>0</sup>/о хлористаго натрія.

Простое вычисленіе даетъ намъ указаніе на количественное отношеніе между кристаллами льда А и маточнымъ растворомъ (съ 5,49<sup>0</sup>/о)<sup>1)</sup>. 100 гр. первоначальнаго раствора съ 3,84<sup>0</sup>/о хлористаго натрія распадаются на m граммъ маточнаго раствора С и 100 — m граммъ кристалловъ льда А. Такъ какъ содержаніе хлористаго натрія въ системѣ должно оставаться неизмѣннымъ и послѣ ея распаденія на другія формы А и С, то мы имѣемъ

$$3,84 = m \cdot \frac{5,49}{100} + (100 - m) \cdot 0.$$

Отсюда слѣдуетъ:

$$m = 3,84 \cdot \frac{100}{5,49} \text{ и } 100 - m = \frac{100}{5,49} (5,49 - 3,84).$$

Такимъ образомъ, отношеніе между вѣсомъ кристалловъ и маточнаго раствора:

$$\mu = \frac{\text{Кристаллы льда А}}{\text{Маточный растворъ С}} = \frac{100 - m}{m} = \frac{5,49 - 3,84}{3,84}.$$

По отношенію къ фиг. 1 мы получаемъ:

$$\mu = \frac{\text{Кристаллы льда А}}{\text{Маточный растворъ С}} = \frac{AC - AB}{AB} = \frac{BC}{AB}.$$

Такимъ образомъ изъ простаго чертежа фиг. 1 мы можемъ вывести всѣ соотношенія, отвѣчающія равновѣсію системы при — 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup> С.

Фиг. 1 построена на основаніи наблюденій надъ одной системой изъ 3,84<sup>0</sup>/о хлористаго натрія и 96,16<sup>0</sup>/о воды при — 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup> С. Если мы возьмемъ другую систему, напримѣръ, съ 2<sup>0</sup>/о хлористаго натрія, отвѣчающую вертикали, проходящей черезъ точку D<sup>1</sup>, и оставимъ этотъ растворъ при температурѣ — 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup> С. до тѣхъ

<sup>1)</sup> Переводя на языкъ ученія о фазахъ, надо сказать: « . . . количественное отношеніе между твердой фазой А и жидкой фазой С».

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

поръ, пока не прекратится выдѣленіе кристалловъ льда, т. е. до наступленія равновѣсія, то мы получимъ послѣ фильтрованія опять маточный растворъ съ 5,49<sup>0</sup>/о хлористаго натрія, точно такъ-же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ. Здѣсь, слѣдовательно, опять кристаллы льда находятся въ равновѣсіи съ тѣмъ-же маточнымъ растворомъ съ 5,49<sup>0</sup>/о хлористаго натрія. Измѣнилось только количественное отношеніе между кристаллами льда А и маточнымъ растворомъ С, т. е. величина  $\mu$ ; она равна теперь

$$\mu^1 = \frac{B^1 C}{A B^1}$$

слѣдовательно  $\mu^1 > \mu$ .

Если мы будемъ брать различныя системы, иными словами, если будемъ измѣнять положеніе точки  $B^1$  на прямой АС, то

$\mu^1$  будетъ тѣмъ больше, чѣмъ ближе подвинется  $B^1$  къ точкѣ А, т. е., чѣмъ меньше содержанія хлористаго натрія въ первоначальной системѣ.

$\mu^1$  будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ ближе подвинется точка  $B^1$  къ С, т. е., чѣмъ ближе будетъ содержаніе хлористаго натрія въ первоначальной системѣ къ 5,49<sup>0</sup>/о.

Если мы охладимъ систему съ 0<sup>0</sup>/о хлористаго натрія до  $-3\frac{1}{4}$ <sup>0</sup> С, то получимъ  $\mu^1 = \infty$ , т. е. образуются только кристаллы льда, количество же маточнаго раствора равно нулю. Если содержаніе хлористаго натрія въ системѣ равно 5,49<sup>0</sup>/о, то  $\mu^1$  равно 0 для температуры  $-3\frac{1}{4}$ <sup>0</sup> С., т. е. не происходитъ выдѣленія льда, а остается одинъ маточный растворъ. Система и при  $-3\frac{1}{4}$ <sup>0</sup> С. остается однородной и жидкой. Это относится также и къ системамъ, содержащимъ больше 5,49<sup>0</sup>/о. Такія системы остаются еще

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

жидкими при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С., и не происходит выдѣленія льда. Такимъ образомъ, точка С представляетъ изъ себя границу между остающимися неизмѣненными жидкими и однородными при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. системами (съ болѣе, чѣмъ 5,49% хлористаго натрія) и системами, выдѣляющими ледъ при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. (съ менѣе, чѣмъ 5,49% хлористаго натрія).

Если увеличить содержаніе хлористаго натрія въ первоначальной системѣ значительно свыше 5,49%, то мы достигнемъ въ точкѣ  $\text{E}$  новой границы. Абсцисса точки  $\text{E}$  отвѣчаетъ содержанію хлористаго натрія въ 25,6%. Если мы увеличимъ содержаніе соли, то система болѣе не останется жидкой и однородной при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С., но снова выдѣлятся кристаллы, однако уже не льда, а хлористаго натрія. Надъ кристаллами будетъ маточный растворъ, который будетъ содержать, соотвѣтственно абсциссѣ  $\text{E}$ , 25,6% хлористаго натрія. Если охладить систему съ содержаніемъ хлористаго натрія, отвѣчающимъ абсциссѣ точки  $\text{B}$ , до температуры  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С., то по наступленіи равновѣсія, мы получимъ совершенно аналогичное прежнему выраженіе:

$$\mu = \frac{\text{Вѣсь кристалловъ хлористаго натрія (A)}}{\text{Вѣсь маточнаго раствора (E)}} = \frac{\text{B E}}{\text{B A}}$$

Значеніе точки  $\text{E}$  намъ легче понять, чѣмъ таковое же точки С при прежнемъ разсужденіи. Именно, абсцисса точки  $\text{E}$  (25,6% хлористаго натрія) обозначаетъ, что растворъ съ содержаніемъ хлористаго натрія въ 25,6% при температурѣ  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. насыщенъ по отношенію къ хлористому натрію. Такой растворъ можетъ оставаться въ соприкосновеніи съ кристаллами хлористаго натрія, не растворяя ихъ при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С., а также не выдѣляя кристалловъ. Растворъ съ болѣе высокимъ содержаніемъ хлористаго натрія не можетъ существовать при этой температурѣ. Избытокъ будетъ

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

выдѣляться вплоть до наступленія равновѣсія, т. е. до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится столько хлористаго натрія, что маточный растворъ будетъ содержать только 25,6% хлористаго натрія.

Совершенно аналогично надо разсматривать и прежнюю точку С, какъ точку насыщенія. Она обозначаетъ, что при  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. растворъ съ содержаніемъ хлористаго натрія въ 5,49% насыщенъ по отношенію къ льду. При этой температурѣ не можетъ существовать системы съ большимъ содержаніемъ льда въ растворѣ. Избытокъ выдѣляется въ видѣ кристалловъ льда до тѣхъ поръ, пока маточный растворъ не будетъ содержать только  $100 - 5,49 = 94,51\%$  льда (воды).

Такимъ образомъ, не существуетъ коренной разницы между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ. Хлористый натрій можетъ при опредѣленной температурѣ съ равнымъ успѣхомъ служить растворителемъ для льда, какъ и ледъ растворителемъ для хлористаго натрія. Оказалось болѣе плодотворнымъ для изслѣдованій отбросить различіе между растворителемъ и растворяемымъ тѣломъ.

До сихъ поръ пограничныя точки С и С' были опредѣлены только для одной опредѣленной температуры, именно  $-3\frac{1}{4}^{\circ}$  С. Если мы опредѣлимъ соотвѣтствующія точки С и С' для различныхъ температуръ, то получимъ кривую, изображенную на фиг. 2<sup>1)</sup>. Здѣсь ОР представляетъ геометрическое мѣсто всѣхъ точекъ С при измѣняющейся температурѣ, также какъ QR геометрическое мѣсто всѣхъ точекъ С' для различныхъ температуръ. Точки, лежащія на ОР, отвѣчаютъ растворамъ, насыщеннымъ по отношенію къ льду, точки на QR растворамъ, насыщеннымъ по отношенію

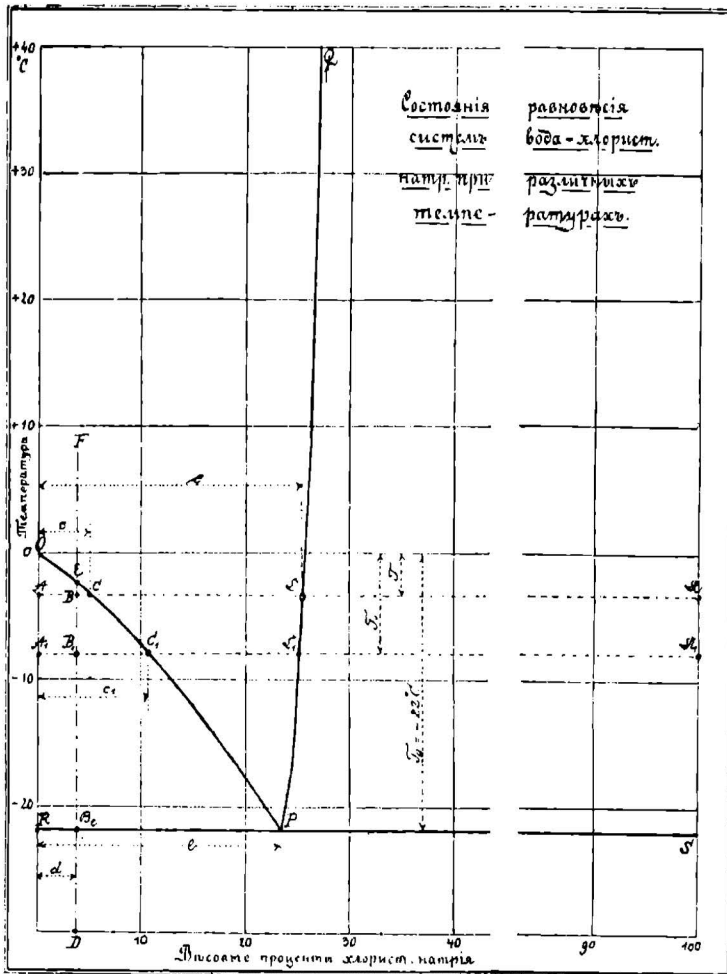
<sup>1)</sup> Guthrie. Philos. Mag. 1876, стр. 359.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

къ хлористому натрію. Точка Р указываетъ на то, что система съ 23,5% хлористаго натрія при  $-22^{\circ}$  С. насыщена какъ по отношенію къ льду, такъ и по отношенію къ хлористому натрію. Изъ фиг. 2 можно тотчасъ видѣть, каковъ составъ маточнаго раствора, находящагося въ равновѣсїи съ льдомъ или, соотвѣтственно, съ кристаллами хлористаго натрія при опредѣленной температурѣ Т. Для этого надо только провести линію Аѣ параллельно абсциссѣ на разстояніи Т отъ послѣдней. Точки А, С, ѡ, Ѣ этой горизонтали указываютъ на то, что при температурѣ Т могутъ совмѣстно существовать въ состояніи равновѣсія ледъ (точка А) и маточный растворъ съ  $c^{\circ}/_{\circ}$  хлористаго натрія (точка С), или при той же температурѣ хлористый натрій (точка ѡ) и маточный растворъ съ  $c^{\circ}/_{\circ}$  хлористаго натрія. Любая система D съ  $d^{\circ}/_{\circ}$  хлористаго натрія можетъ быть представлена перпендикуляромъ DF. Точка В представляетъ эту систему при температурѣ Т. При этой температурѣ она не можетъ быть жидкой и однородной, такъ какъ она пересыщена по отношенію къ льду. Поэтому происходитъ выдѣленіе кристалловъ льда А до тѣхъ поръ, пока маточный растворъ не будетъ содержать отвѣчающее точкѣ С количество хлористаго натрія. Такимъ образомъ, система распадается на твердую часть А и жидкую С. Если понизить температуру съ Т до  $T_1$ , то должно произойти измѣненіе въ состояніи равновѣсія, такъ какъ при температурѣ  $T_1$  кристаллы льда могутъ быть въ равновѣсїи только съ маточнымъ растворомъ, содержащимъ  $c_1^{\circ}/_{\circ}$  хлористаго натрія (точка  $C_1$ ). Долженъ выдѣлиться ледъ, такъ какъ  $\frac{B_1C_1}{A_1B_1} > \frac{BC}{AB}$ . Согласно этому, количество маточнаго раствора должно уменьшиться, процентное же содержаніе хлористаго натрія

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

въ немъ увеличиться. Оно возростеть съ  $c$  до  $c_1$ %. При дальнѣйшемъ пониженіи температуры количество маточнаго раствора уменьшается, пока наконецъ при температурѣ  $-22^{\circ}$  С. система не распадется на части, отвѣчающія точкамъ R и P. Маточный раствор со-



Фиг. 2.

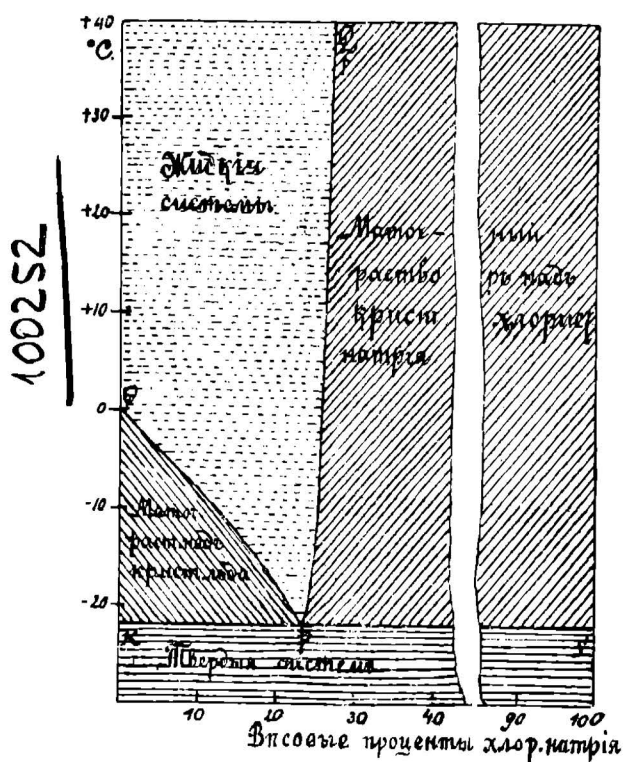
держитъ теперь  $e$ % хлористаго натрія, соотвѣтственно абсциссѣ P. Выдѣленіе кристалловъ льда далѣе не можетъ продолжаться, такъ какъ это вызвало бы пере-  
 сыщеніе маточнаго раствора по отношенію къ хлористому натрію и выдѣленіе этой соли (вслѣдствіе того, что маточный растворъ, отвѣчающій точкѣ P, насы-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

щенъ какъ по отношенію къ льду, такъ и по отношенію къ хлористому натрію).

При дальнѣйшемъ охлажденіи ледъ и хлористый натрій начинаютъ выдѣляться одновременно, и притомъ въ томъ же количественномъ отношеніи, въ которомъ они содержатся въ маточномъ растворѣ.

Слѣдовательно, при этомъ маточный растворъ сохраняетъ свой первоначальный составъ неизмѣннымъ



Фиг. 3.

до тѣхъ поръ, пока онъ весь не перейдетъ въ твердое агрегатное состояніе. Въ твердомъ состояніи онъ представляетъ изъ себя смѣсь льда и хлористаго натрія (23,5% хлористаго натрія и 76,5% льда). Все это подтверждено опытомъ <sup>1)</sup>. Опытъ указываетъ также на то, что при застываніи этого маточнаго раствора, отвѣчающаго точкѣ P, температура ( $-22^{\circ}$  C.) все

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

время остается постоянной и падает только тогда, когда застынет весь маточный растворъ.

Такимъ образомъ прямая  $RPS$  образуетъ границу, ниже которой всѣ системы, независимо отъ содержанія хлористаго натрія, находятся въ твердомъ агрегатномъ состояніи. Согласно предыдущему, каждая точка  $S$  образуетъ границу между жидкой и смѣшанной системой (т. е. системой, состоящей изъ жидкой и твердой фазы). Выше  $OPQ$  всѣ системы находятся, независимо отъ содержанія хлористаго натрія въ жидкомъ состояніи и вполнѣ однородны. Части  $OPR$  и  $QPS$ , наоборотъ, представляютъ изъ себя области системъ, распавшихся на твердую и жидкую часть.

Возьмемъ какую-нибудь опредѣленную систему, напр., систему  $D$  съ  $d\%$  хлористаго натрія (фиг. 2). Для ней точки  $E$  и  $V_e$  будутъ пограничными. Выше  $E$  система однородна и жидка. Ниже  $V_e$  она въ твердомъ состояніи и состоитъ изъ двухъ частей, именно изъ кристалловъ льда  $R$  и затвердѣвшаго маточнаго раствора  $P$ , который въ свою очередь представляетъ смѣсь кристалловъ льда и хлористаго натрія въ отношеніи  $\frac{100-e}{e}$ . Количественное отношеніе между кристаллами льда  $R$  и затвердѣвшимъ маточнымъ растворомъ  $P$  въ данномъ случаѣ  $\frac{V_e P}{R V_e}$ . Ордината точки  $V_e$  даетъ температуру, при которой начинаютъ затвердѣвать первыя частицы системы, т. е. температуру начала застыванія. Ордината точки  $E$  даетъ намъ температуру, при которой переходятъ въ твердое состояніе послѣднія частицы маточнаго раствора (соотвѣтственно точкѣ  $P$ ), т. е. конецъ застыванія. При температурахъ, лежащихъ между  $E$  и  $V_e$ , система находится частью въ твердомъ состояніи (выдѣлившійся ледъ), частью въ жидкомъ (маточный растворъ). Съ

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

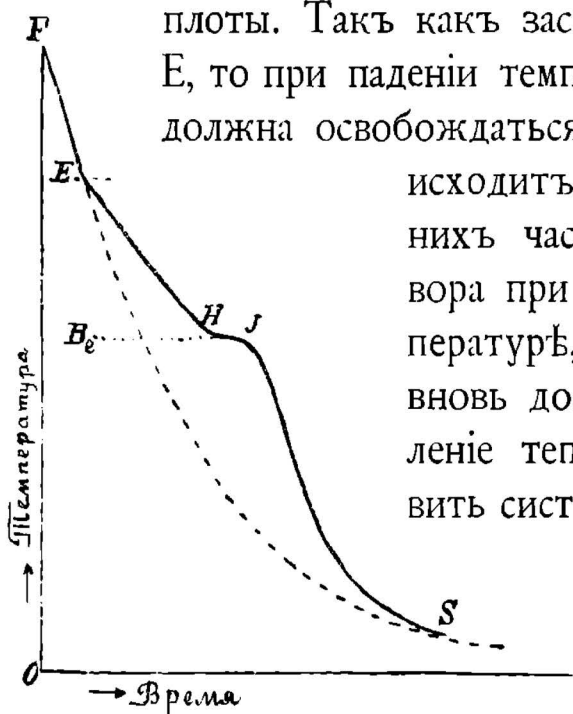
пониженіемъ температуры количество твердой части увеличивается, жидкой же уменьшается.  $E_6$  можно разсматривать, такимъ образомъ, какъ температурный интервалъ, въ которомъ происходитъ застываніе системы.

Вмѣсто того, чтобы наблюдать систему при понижающейся температурѣ, можно прослѣдить происходящія въ ней измѣненія и при повышающейся температурѣ. До тѣхъ поръ, пока температура ниже  $E_6$ , система находится въ твердомъ агрегатномъ состояніи. Какъ только температура достигнетъ  $E_6$ , застывшій маточный растворъ  $R$  начинаетъ переходить въ жидкое состояніе, тогда какъ кристаллы  $R$  остаются еще твердыми. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры, количество кристалловъ льда  $R$  измѣняется согласно діаграммѣ: они растворяются въ образовавшемся жидкомъ маточномъ растворѣ, который такимъ образомъ становится болѣе разбавленнымъ; слѣдовательно, процентное содержаніе хлористаго натрія въ растворѣ уменьшается, количество же раствора увеличивается. При температурѣ, отвѣчающей точкѣ  $E$ , кристаллы льда вполнѣ растворяются, маточный растворъ содержитъ  $d\%$  хлористаго натрія и система становится жидкой.

Ясно, что, какъ въ случаѣ понижающейся, такъ и повышающейся температуры, скорость ея измѣненія не должна быть очень велика, такъ какъ въ противномъ случаѣ, за недостаткомъ времени, не будетъ достигаться состояніе равновѣсія, которое устанавливается болѣе или менѣе быстро въ зависимости отъ взятаго количества раствора системы. Въ особенности замѣчаніе это относится къ переходу изъ твердаго агрегатнаго состоянія въ жидкое, при которомъ раствореніе кристалловъ въ маточномъ растворѣ требуетъ

довольно значительнаго времени. При очень быстромъ веденіи этого опыта температура, при которой должна расплавиться вся масса, можетъ быть найдена выше, чѣмъ  $E$ .

Изъ значенія точекъ  $E$  и  $B_e$ , какъ начала и конца застыванія, можно вывести фиг. 2 и инымъ путемъ, чѣмъ тотъ, которымъ мы пользовались до сихъ поръ. Застываніе жидкаго тѣла связано съ выдѣленіемъ те-



Фиг. 4.

плоты. Такъ какъ застываніе начинается при  $E$ , то при паденіи температуры отъ  $E$  до  $B_e$  должна освободиться теплота. При  $B_e$  про-

исходитъ затвердѣваніе послѣднихъ частицъ маточнаго раствора при неизмѣняющейся температурѣ, слѣдовательно при  $B_e$  вновь должно наступить выдѣленіе теплоты. Если предоста-

вить системѣ  $D$  свободно охлаждаться отъ температуры, превосходящей  $E$ , то паденіе температуры отъ  $E$  до  $B_e$  будетъ замедляться,

вслѣдствіе отдачи теплоты постепенно выдѣляющимся льдомъ. При  $B_e$  термометръ долженъ стоять на одной точкѣ, потому что застываніе жидкаго маточнаго раствора происходитъ при постоянной температурѣ. Можно было бы выполнить этотъ опытъ слѣдующимъ образомъ: система  $D$  находится въ жидкомъ состояніи при температурѣ  $E$ . Растворъ, находящійся въ стаканѣ, помѣщается въ пространство съ постоянной температурой, лежащей ниже  $-22^{\circ} C$ . Растворъ въ стаканѣ охлаждается. Температура измѣряется термометромъ, погруженнымъ въ жидкость, причемъ онъ одно-

КЪ  
ИДУНТ  
(ИПЪТ)

менно служить и для помѣшиванія, во избѣжаніе того, чтобы вслѣдствіе дурной теплопроводности не произошло различія въ температурахъ въ разныхъ частяхъ жидкости. Наблюдаются промежутки времени, протекающіе отъ начала охлажденія. Они наносятся на чертежъ, какъ абсциссы (фиг. 4). Отсчеты температуры, дѣлаемые въ концѣ каждого промежутка, наносятся какъ ординаты. Если бы во время охлажденія въ системѣ не выдѣлялось тепла, то мы получили бы линію, подобную линіи FG, обозначенной пунктиромъ на фиг. 4. Но, вслѣдствіе выдѣленія теплоты въ интервалѣ между температурами E и  $V_0$ , истинная кривая охлажденія отклонится отъ пунктирной линіи, начиная отъ E до H, т. е. охлажденіе будетъ замедлено. При температурѣ  $V_0$  кривая охлажденія пойдетъ на известномъ разстояніи HJ почти горизонтально, вслѣдствіе застыванія маточнаго раствора. Начиная отъ J она понижается и постепенно вновь соединяется съ пунктирной линіей. Изъ кривой охлажденія (фиг. 4), такимъ образомъ, можно опытнымъ путемъ опредѣлить положеніе температуръ E и  $V_0$ . Итакъ, на чертежѣ (фиг. 2) опредѣлены двѣ точки E и  $V_0$  для системы D, содержащей d% хлористаго натрія. Изучая подобнымъ образомъ различныя системы, и измѣняя только d отъ 0 до 100%, можно получить отличнымъ отъ прежняго способомъ точно такую же кривую, какъ на фиг. 2,

Для контроля можно пользоваться обоими путями для построенія этой кривой. Для системъ, которыя можно фильтровать при температурахъ застыванія, проще первый изъ указанныхъ путей I. Наоборотъ, для системъ, находящихся въ жидкомъ состояніи только при высокихъ температурахъ, этотъ путь практически трудно выполнимъ, а потому для построенія кривой

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

подобно изображенной на фиг. 2, приближаются ко второму изъ указанныхъ способовъ II. Такая кривая носить по большей части названіе «кривой точекъ замерзанія» или «кривой точекъ плавленія». Выраженіе «точка замерзанія» или «точка плавленія» надо признать, согласно предыдущему, неудачнымъ, такъ какъ застываніе большинства растворовъ происходитъ не при какой либо опредѣленной температурной точкѣ, а въ извѣстномъ температурномъ интервалѣ (напр.  $EB_0$ ). Въ дальнѣйшемъ кривыя, подобныя изображенной на фиг. 2, будутъ носить названіе «кривыхъ застыванія».

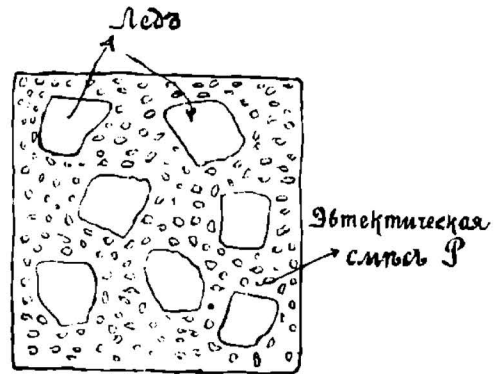
Изъ фиг. 2 можно вывести еще дальнѣйшее слѣдствіе. Застываніе чистой воды, согласно чертежу, происходитъ между  $0^0$  и  $-22^0$  С., что противорѣчитъ опыту. Но это разногласіе только кажущееся. Количество замерзающаго послѣднимъ при  $-22^0$  С. маточнаго раствора, напр., въ системѣ D относится къ количеству уже выдѣлившихся кристалловъ льда, какъ  $\frac{R B_0}{B_0 P}$ . Если  $B_0$  станетъ на мѣсто точки R, т. е. если мы будемъ наблюдать застываніе чистой воды, то получимъ  $RB_0 = 0$ . Отсюда слѣдуетъ, что количественное отношеніе  $\frac{\text{маточный растворъ } P}{\text{кристаллы льда } R} = 0$ , иными словами, количество маточнаго раствора равно нулю. Такое же отношеніе получается для всѣхъ температуръ между 0 и  $-22^0$  С. Во всѣхъ случаяхъ образуется только ледъ, количество же жидкости равно нулю. Отсюда слѣдуетъ, что вода замерзаетъ при  $0^0$  безъ пониженія температуры, чему насъ учитъ также и опытъ. Интервалъ OR указываетъ только на то, что въ немъ застываетъ нуль граммъ маточнаго раствора, а это значитъ, что ниже нуля не происходитъ застыванія. Если  $B_0$  лежитъ на очень небольшомъ разстояніи отъ R, то количество застывающаго при  $-22^0$  С. маточнаго

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

раствора уже болѣе не равно нулю, но все еще крайне незначительно. Отсюда слѣдуетъ, что количество выделяющейся теплоты очень мало. Поэтому участок НJ (фиг. 4) такъ невеликъ, что онъ ускользаетъ отъ наблюденія. Изъ этого можно заключить, что путь II для построения кривой застыванія не даетъ точекъ  $V_0$  вблизи R.

Какъ вода застываетъ при постоянной температурѣ  $0^{\circ}$ , т. е. имѣетъ истинную точку застыванія, точно также и хлористый натрій обладаетъ определенной точкой застыванія, а не интерваломъ. На фиг. 2 мы

не прослѣдили системъ до чистаго хлористаго натрія, такъ какъ онѣ, при атмосферномъ давленіи, находились бы въ жидкомъ состояніи при столь высокихъ температурахъ, что вода должна была бы испариться. Такимъ образомъ,



Фиг. 5

при атмосферномъ давленіи эти богатые хлористымъ натріемъ системы не могутъ быть осуществлены на опытѣ<sup>1)</sup>.

Кромѣ обоихъ конечныхъ членовъ системы (воды и хлористаго натрія) истинную точку, а не интервалъ застыванія, имѣетъ также система P съ 23,5% хлористаго натрія. Эта система занимаетъ особое положеніе во всемъ ряду. Она отличается еще тѣмъ, что можетъ оставаться жидкой и однородной до  $-22^{\circ}$  C., т. е. до такой температуры, при которой всѣ остальные члены ряда уже перешли частью или вполнѣ въ твердое состояніе. (Ср. также фиг. 3). Эта система съ

<sup>1)</sup> Всѣ приводимыя разсужденія касаются опытовъ при атмосферномъ давленіи.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

23,5% хлористаго натрія получила названіе «эвтектической системы». Температура, отвѣчающая точкѣ Р называется «эвтектической температурой», точка Р — «эвтектической точкой», линія RPS — «эвтектической линіей».

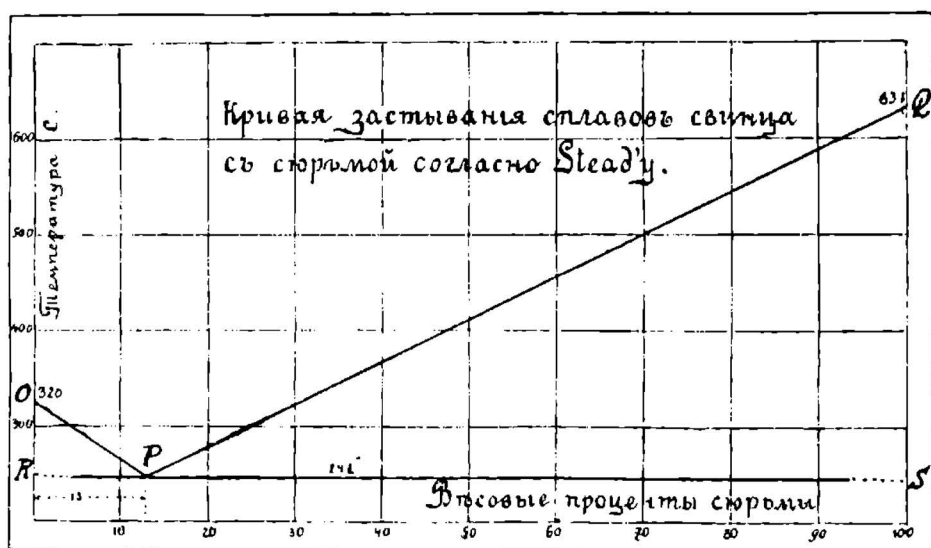
Изъ всего предыдущаго мы видимъ, что только конечные члены ряда растворовъ хлористаго натрія въ водѣ остаются послѣ застыванія настолько же однородными, какъ и въ жидкомъ состояніи. Всѣ же остальные члены ряда распадаются во время застыванія на ледъ и хлористый натрій, т. е. получаютъ смѣси. На основаніи фиг. 2 мы можемъ напередъ сказать, каково должно быть внутреннее строеніе застывшихъ смѣсей. Изъ смѣси съ содержаніемъ менѣе чѣмъ въ 23,5% хлористаго натрія сперва выдѣляются кристаллы льда, которые потомъ спаиваются между собой застывающимъ маточнымъ растворомъ Р. Но этотъ застывшій маточный растворъ въ свою очередь состоитъ изъ кристалловъ льда и хлористаго натрія, по большей части очень мелкихъ, какъ указываетъ опытъ. Внутреннее строеніе приблизительно соотвѣтствуетъ схемѣ, изображенной на фиг. 5 (истинное строеніе кристалловъ не принято во вниманіе). Такого рода строеніе можно назвать порфиридовиднымъ. Кристаллы льда заключены въ эвтектическую смѣсь (порфиридовидную основную массу), которая въ свою очередь представляетъ тѣсную смѣсь мелкихъ кристалловъ льда и хлористаго натрія.

Системы съ бóльшимъ, чѣмъ 23,5% содержаніемъ хлористаго натрія состоятъ изъ той же порфиридовидной основной массы, съ тою разницею, что въ ней залегаютъ не кристаллы льда, а кристаллы хлористаго натрія. Растворъ съ 23,5% хлористаго натрія, т. е. эвтектической растворъ, состоитъ послѣ застыванія

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

исключительно изъ порфировидной основной массы, безъ включеній льда или хлористаго натрія.

Послѣ того, какъ мы преодолѣли всѣ трудности, касающіяся системъ ледъ — хлористый натрій, мы стараемся приложить добытые результаты къ ряду системъ, состоящихъ изъ металловъ. Не требуетъ поясненія, что наши сплавы <sup>1)</sup> въ жидкомъ состояніи представляютъ изъ себя растворы. Между этими растворами металловъ и обыкновенными соляными ра-



Фиг. 6.

створами не существуетъ коренной разницы. Поэтому не слѣдуетъ удивляться, что многіе изъ растворовъ металловъ даютъ кривыя застыванія, подобныя изображенной на фиг. 2.

Кривая застыванія для ряда сплавовъ свинецъ — сурьма дана на фиг. 6 <sup>2)</sup>. Она обладаетъ тѣми-же отличительными признаками какъ и фиг. 2, именно двумя пересѣкающимися линиями ОР, РQ и проходящей черезъ ихъ точку пересѣченія горизонтальной

<sup>1)</sup> Также шлаки, горныя породы.

<sup>2)</sup> Roland Gosselin. Bull. de la soc. d'encour. 1896. стр. 1301. Stead, Soc. of Chem. Ind. 31 Марта. Charpy, Metallographist. 1898. стр. 87.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

линей RPS. Эвтектическая смѣсь содержитъ, соответственно абсциссѣ эвтектической точки, 13% сурьмы. Эвтектическая температура 247°. Если кромѣ того извѣстны точки застыванія O и Q конечныхъ членовъ ряда сплавовъ, т. е. чистыхъ свинца и сурьмы, то можно уже сдѣлать приблизительный обзоръ условій застыванія всего ряда сплавовъ свинца и сурьмы. Точки на линияхъ OP и PQ отвѣчаютъ началу застыванія различныхъ сплавовъ. Въ обыденной жизни называютъ эту температуру начала застыванія точкой застыванія или точкой плавленія. Мы видѣли уже при изученіи растворовъ хлористаго натрія въ водѣ, что это неправильно. За исключеніемъ чистыхъ свинца и сурьмы и эвтектическаго сплава, состояще изъ свинца и сурьмы сплавы застываютъ въ температурныхъ интервалахъ, которые измѣряются перпендикулярами, опущенными изъ точекъ кривой OPQ на соответствующія точки линіи RPS. Выше OPQ мы имѣемъ область температуръ жидкихъ сплавовъ, ниже—твердыхъ сплавовъ. Треугольники OPR и QPS представляютъ изъ себя области температуръ сплавовъ, находящихся частью въ жидкомъ, частью въ твердомъ состояніи. Точки линій OP и PQ соответствуютъ началу застыванія, точки линіи RPS—концу застыванія. Выводы, сдѣланные нами изъ разсмотрѣнія фиг. 2, мы можемъ непосредственно перенести и на фиг. 6. Для этого достаточно въ нашихъ разсужденіяхъ поставить на мѣсто воды (льда) свинецъ, а на мѣсто хлористаго натрія сурьму. Такимъ образомъ всѣ сплавы съ содержаніемъ сурьмы менѣе, чѣмъ въ 13%, будутъ прежде всего выдѣлять кристаллы свинца (вполнѣ свободные отъ сурьмы или съ очень незначительнымъ ся содержаніемъ<sup>1)</sup>). Благодаря этому маточный раст-

<sup>1)</sup> Ср. далѣе: типъ затвердѣванія I.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

воръ обогащается сурьмой. Выдѣленіе кристалловъ свинца и обогащеніе маточнаго раствора сурьмой въ связи съ паденіемъ температуры продолжается до тѣхъ поръ, пока послѣдняя не достигнетъ  $247^{\circ}$ . При этой температурѣ содержаніе сурьмы жидкаго маточнаго раствора достигаетъ  $13\%$ , и онъ застываетъ при постоянной температурѣ, распадаясь на тѣсную смѣсь мелкихъ кристалловъ свинца и сурьмы. Наоборотъ, сплавы съ большимъ, чѣмъ  $13\%$  содержаніемъ сурьмы выдѣляютъ сперва при точкахъ линіи PQ кристаллы сурьмы. Слѣдствіемъ этого происходитъ обѣднѣніе маточнаго раствора сурьмой. При пониженіи температуры количество кристалловъ сурьмы все растетъ, содержаніе же сурьмы въ маточномъ растворѣ уменьшается, пока вновь не достигнетъ  $13\%$  при эвтектической температурѣ  $247^{\circ}$ . При этомъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, маточный растворъ застываетъ въ тѣсную смѣсь мелкихъ кристалловъ свинца и сурьмы. Эвтектической сплавъ содержитъ  $13\%$  сурьмы и застываетъ при постоянной температурѣ  $247^{\circ}$  С. въ тѣсную смѣсь мелкихъ кристалловъ свинца и сурьмы, безъ ихъ предварительнаго выдѣленія. Всѣ эти явленія можно обобщить слѣдующимъ образомъ: каждый членъ ряда сплавовъ свинца и сурьмы стремится при застываніи къ тому, чтобы его жидкая часть достигла состава эвтектической смѣси съ  $13\%$  сурьмы. Сплавы, содержащіе менѣе  $13\%$  сурьмы, должны выдѣлить для этого столько свинца, чтобы содержаніе сурьмы въ маточномъ растворѣ достигло  $13\%$ . Болѣе богатые сурьмой сплавы должны для этой цѣли выдѣлять сурьму. Соотвѣтственно прежнимъ нашимъ разсужденіямъ о строеніи застывшихъ растворовъ хлористаго натрія въ водѣ, мы можемъ сдѣлать слѣдующія заключенія относительно строенія застывшихъ сплавовъ свинца и сурьмы:

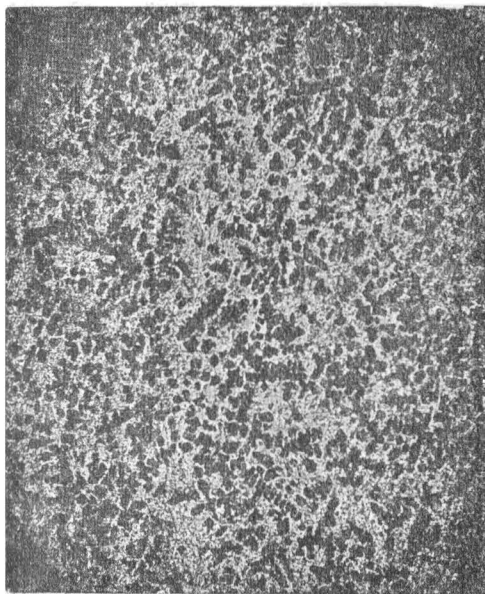
КНИЖНИЦА  
УДМУНТ  
(ИПБТ)

Сплавы, содержащіе менѣе 13<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сурьмы: кристаллы свинца, заключенные въ порфириовидную основную массу.

Сплавы, содержащіе 13<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сурьмы: порфириовидная основная масса.

Сплавы, содержащіе болѣе 13<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сурьмы: кри-

Лин. увелич. 29.



Фиг. 7.

сталлы сурьмы, заключенные въ порфириовидную основную массу.

Порфириовидная основная масса или эвтектическая смѣсь представляетъ изъ себя во всѣхъ трехъ случаяхъ тѣсную смѣсь мелкихъ кристалловъ свинца и сурьмы въ количественномъ отношеніи 87 : 13

Микроскопическое изслѣдованіе <sup>1)</sup> подтверждаетъ наши разсужденія. Фиг. 7 изображаетъ шлифъ сплава, состоящаго изъ 8<sup>0</sup>/<sub>100</sub> свинца и 92<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сурьмы, вытравленнаго азотной кислотой состава 1 : 5 (увеличеніе 29 разъ). При вытравленіи свинецъ окрашивается въ черный цвѣтъ, сурьма же остается свѣтлой и блестящей. Ясно видны темные кристаллы свинца, заключенные въ сѣрой основной массѣ. При болѣе сильномъ увеличеніи (напр.

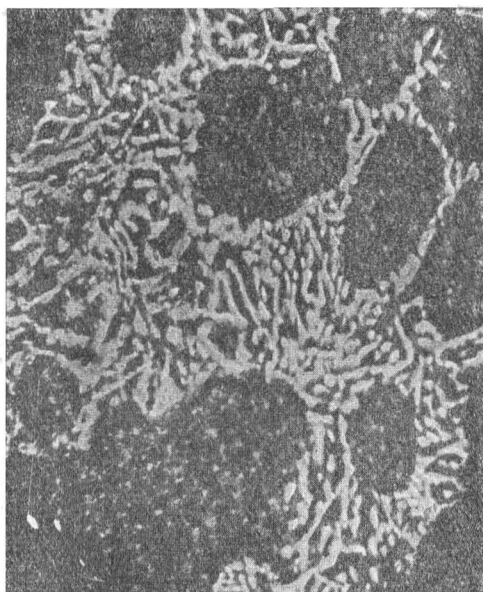
<sup>1)</sup> Фотографическіе снимки изготовлены Королевскимъ механически-техническимъ испытательнымъ учрежденіемъ въ Шарлоттенбургѣ, руководителемъ котораго А. Мартенсъ занятъ съ 1870 года глубокимъ изученіемъ металлографіи.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

365 разъ) можно видѣть (фиг. 8), что основная масса состоитъ изъ очень мелкихъ свѣтлыхъ кристалловъ

Лин. увел. 365.

Эвтектиче-  
ская смѣсь.  
(Основная  
масса).



Крист.  
свинца.

Фиг. 8.

сурьмы и темныхъ свинца, т. е. что она представляетъ изъ себя эвтектическую смѣсь. Фиг. 9

изображаетъ при увеличеніи въ 29 разъ сплавъ, содержащій 12% сурьмы, весьма, слѣдовательно, близкій по составу къ эвтектическому сплаву съ 13% сурьмы. Здѣсь мы видимъ, почти исключительно, сѣрую основную массу, строеніе которой при большемъ

Лин. увелич. 29.



Фиг. 9.

увеличеніи оказывается такимъ же, какъ и на фиг. 8

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Кое гдѣ только видны темные кристаллики свинца. Фиг. 10 даетъ изображеніе сплава съ 16% сурьмы при увеличеніи въ 29 разъ. Опять имѣется эвтек-

Лин. увел. 29.

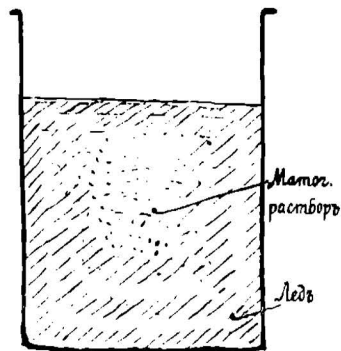


Фиг. 10.

тическая сѣрая основная масса, при большемъ увеличеніи обнаруживающая приблизительно то же строеніе, какъ и на фиг. 8. Но въ ней заключены свѣтлые кристаллы сурьмы. Микроскопическія данныя подтверждаютъ такимъ образомъ наши разсужденія.

Строеніе застывшихъ сплавовъ свинца

и сурьмы, равно какъ и водныхъ растворовъ хлористаго натрія, не всегда такъ правильно, какъ мы это описывали до сихъ поръ. Прослѣдимъ застываніе большого количества, напр., десяти процентнаго воднаго раствора хлористаго натрія при слѣдующихъ условіяхъ: Растворъ находится въ сосудѣ (фиг. 11). Охлажденіе до температуры низшей, чѣмъ  $-22^{\circ}$  С. происходитъ сравнительно очень медленно, безъ постоянного помѣшиванія, которымъ бы вызывалось смѣшиваніе выдѣлишагося льда и находящагося еще въ жидкомъ состояніи маточнаго раствора.



Фиг. 11.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

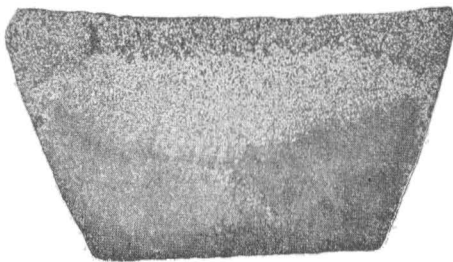
Оно постепенно распространяется внутрь съ поверхности и отъ стѣнокъ сосуда. Кристаллы льда осаждаются преимущественно на стѣнкахъ сосуда, а также плаваютъ на поверхности, благодаря меньшему удѣльному вѣсу. Такимъ образомъ, на стѣнкахъ и на поверхности образуется слой льда, который съ пониженіемъ температуры все утолщается, вслѣдствіе выдѣленія льда (см. на фиг. 11 заштрихованную плоскость). Постоянно обогащающійся содержаніемъ хлористаго натрія маточный растворъ все болѣе отдѣсняется отъ стѣнокъ внутрь. При температурѣ немного выше —  $22^{\circ}$  С. отдѣсненный внутрь растворъ почти достигаетъ состава эвтектическаго раствора съ  $23,5\%$  хлористаго натрія, въ чемъ можно убѣдиться, если пробить верхнюю ледяную корку и взять пробу. При —  $22^{\circ}$  С. этотъ маточный растворъ застываетъ въ эвтектическую смѣсь мелкихъ кристалловъ льда и хлористаго натрія. При разсматриваемомъ процессѣ произошло, значитъ, мѣстное отдѣленіе кристалловъ льда отъ эвтектической смѣси. Кристаллы льда болѣе не включены порфириовидно въ основную массу; застывшій растворъ состоитъ изъ оболочки почти чистаго льда съ небольшимъ количествомъ эвтектической основной массы; количество послѣдней къ серединѣ увеличивается, и центральная часть состоитъ почти исключительно изъ нея безъ включеній льда.

Это явленіе извѣстно подъ именемъ «ликваціи». Она проявляется тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше охлаждающаяся масса. Чистая вода и чистый хлористый натрій не могутъ обнаружить явленія ликваціи равнымъ образомъ, какъ и эвтектическій растворъ, содержащій  $23,5\%$  хлористаго натрія, потому что во всѣхъ этихъ случаяхъ затвердѣвающая часть имѣетъ точно такой же составъ, какъ и жидкая

НИИ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Здѣсь мы познакомились съ новымъ важнымъ свойствомъ эвтектическаго раствора — съ отсутствіемъ способности къ ликваціи. Растворы, составъ которыхъ весьма близокъ къ эвтектическому, обнаруживаютъ правда явленія ликваціи, но только въ ограниченной степени, такъ какъ количество выдѣлившихся кристалловъ очень незначительно. Наклонность къ ликваціи тѣмъ болѣе выражена, чѣмъ болѣе составъ раствора отклоняется отъ эвтектическаго. Какъ и слѣдовало ожидать, явленія ликваціи наблюдаются, и притомъ очень ясно, и въ ряду сплавовъ свинца съ сурьмой. По большей части для избѣжанія ликваціи

Натуральн. величина.



Фиг. 12.

приходится искусственно ускорять застываніе. Фиг. 12 представляетъ въ натуральную величину болванку сплава свинца съ 20% сурьмы, которая была сплавлена и охлаждена въ желѣзномъ тигелькѣ. Во

время затвердѣванія болѣе легкіе кристаллы сурьмы всплыли кверху и скопились надъ образовавшейся на поверхности коркой. Болѣе тяжелый жидкій маточный растворъ остался и застылъ на днѣ тигля. Тогда какъ нижняя часть болванки содержитъ около 13% сурьмы, въ верхней части ея содержаніе около 40%. Болѣе высокое содержаніе сурьмы въ этихъ частяхъ обнаруживается многочисленными свѣтлыми вкрапленіями (фиг. 12).

Растворъ, принявшій строеніе подобное изображенному на фиг. 12, долженъ будетъ необходимо проявить при повторномъ плавленіи нѣкоторыя отклоненія отъ хода плавленія, какъ онъ представленъ на фиг.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Согласно этой кривой, въ сплавѣ, содержащемъ 20% сурьмы, при 247° С. должна была бы расплавиться эвтектическая основная масса. При повышеніи температуры должны были бы растворяться въ расплавившейся основной массѣ выдѣленные кристаллы сурьмы. При 325° исчезли бы послѣдніе слѣды кристалловъ сурьмы, и вся масса перешла бы въ жидкое состояніе. Въ дѣйствительности же при 247° расплавится основная масса въ нижней части болванки. Однако плавающіе на ней кристаллы сурьмы не могутъ растворяться въ ней достаточно быстро, вслѣдствіе неполнаго соприкосновенія. Вслѣдствіе этого температура основной массы можетъ повышаться, количественное же отношеніе между кристаллами сурьмы и жидкой основной массой можетъ не соответствовать состоянію равновѣсія, отвѣчающему кривой на фиг. 6. По этой причинѣ можетъ случиться, что жидкая часть сплава достигнетъ уже температуры много выше 325°, кристаллы же сурьмы все еще не вполнѣ расплавятся. Такимъ образомъ, на первый взглядъ точка, при которой весь сплавъ переходитъ въ жидкое состояніе и которую обыкновенно называютъ «точкой плавленія», лежитъ выше 325°, т. е. выше температуры начала застыванія называемой обыкновенно «температурой застыванія».

Разница въ температурахъ будетъ тѣмъ больше, чѣмъ значительнѣе ликвація сплава и чѣмъ быстрѣе ведется нагрѣваніе <sup>1)</sup>).

Типъ кривыхъ застыванія, изображенныхъ на фиг. 2 и 6, характеризуется двумя, пересѣкающимися въ эвтектической точкѣ Р, линиями ОР и PQ и горизонтально идущей черезъ точку Р линіей RPS. Этотъ

<sup>1)</sup> Подобнымъ же образомъ возможно объяснить, почему «температура образованія (сплава)» искусственной смѣси свинца и сурьмы лежитъ выше «точки застыванія».

типъ мы будемъ обозначать въ дальнѣйшемъ изложеніи знакомъ I<sup>a</sup>. Для всѣхъ сплавовъ, кривая застыванія которыхъ имѣетъ такой видъ, приложимы сдѣланные выводы. Но не всѣ сплавы, состоящіе изъ двухъ металловъ, обнаруживаютъ такую кривую застыванія. Различные возможные виды кривыхъ застыванія бинарныхъ сплавовъ были выведены теоретическимъ путемъ Bakhuis Roozeboom'омъ <sup>1)</sup> и въ большинствѣ случаевъ подтверждены экспериментально имъ самимъ или его учениками.

Изъ многихъ сплавовъ, кривая застыванія которыхъ относится къ типу I<sup>a</sup>, упомянемъ еще сплавы мѣди съ серебромъ <sup>2)</sup>, свинца съ оловомъ <sup>3)</sup>, мѣди съ закисью мѣди <sup>4)</sup>.

Важный рядъ сплавовъ свинца съ серебромъ также принадлежитъ, по крайней мѣрѣ отчасти, къ типу I<sup>a</sup>. Кривая застыванія установлена Heusock и Neville <sup>1)</sup>, но не вполнѣ удовлетворительнымъ образомъ. Часть ея представлена на фиг. 13, гдѣ мы видимъ двѣ пересѣкающіяся линіи OP и PQ. Черезъ ихъ точку пересѣченія P проходитъ горизонтальная линія RS. Слѣдовательно, въ этой части кривая отвѣчаетъ типу I<sup>a</sup>. O отвѣчаетъ точкѣ застыванія чистаго свинца, часть кривой PQ стремится къ точкѣ застыванія серебра. Эвтектическая температура 303°, слѣдовательно на 23° ниже температуры застыванія свинца. Явленія застыванія этого ряда сплавовъ, въ особенности богатыхъ

<sup>1)</sup> A. C. van Rijn. van Alkemade, Z. phys. Ch. 1893, XI, стр. 289.—Bakhuis Roozeboom, Z. ph. Ch. 1899, 30, стр. 385, 413.—Van Eyk: Z. ph. Ch. 1899, 30, стр. 430.—Rinders, Z. ph. Ch. 1900, 32, стр. 494.—Hissink, тамъ же, стр. 537.

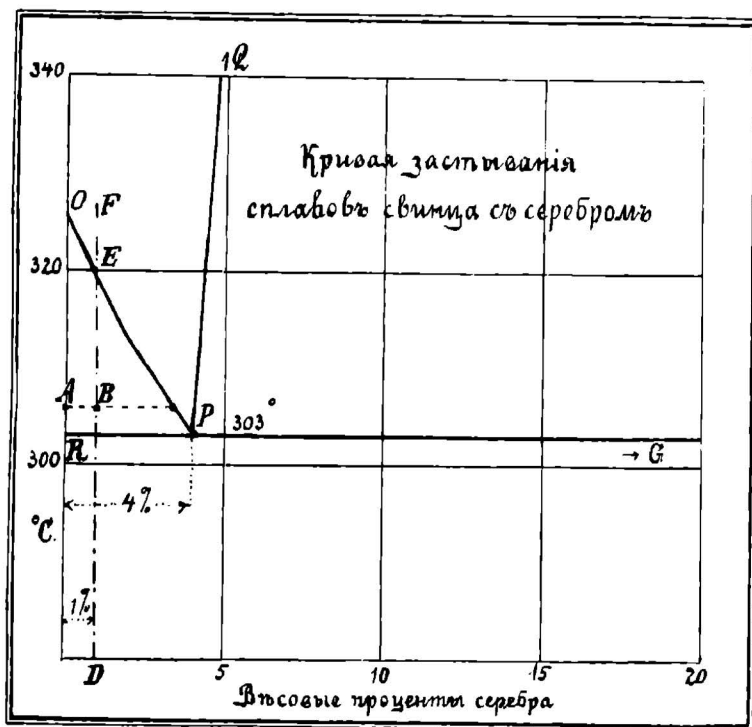
<sup>2)</sup> Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng. 1891, 555. Proc. Roy. Soc. 1875, стр. 481. Engineering 1897, 12 февр. стр. 223.

<sup>3)</sup> E. Heyn, Mitt. Techn. Versuchsanst. Charlottenburg., 1900, стр. 315.

<sup>4)</sup> Trans. Roy. Soc. 1897. стр. 25.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

серебромъ, еще до сихъ поръ недостаточно изучены. Но уже и въ настоящее время изъ фиг. 13 можно видѣть, что сплавы серебра съ свинцомъ, содержащіе менѣе 4% серебра, выдѣляютъ при застываніи въ началѣ чистый (или очень бѣдный серебромъ) свинецъ, сплавы же, содержащіе болѣе 4% серебра, чистое (или очень бѣдное свинцомъ) серебро. Разсмотримъ, напримеръ, сплавъ, содержащій 1% серебра и отвѣчающій



Фиг. 13.

перпендикуляру FD (фиг. 13). Точка В указываетъ намъ на состояніе этого сплава при 303° С. В лежитъ внутри треугольника OPR, т. е. въ области смѣшанныхъ системъ (частью жидкихъ, частью твердыхъ); согласно этому, сплавъ долженъ распастись на маточный растворъ съ 3,5% серебра и на кристаллы изъ чистаго (или только съ небольшимъ содержаніемъ серебра) свинца. Количественное отношеніе

$$\frac{\text{кристаллы}}{\text{маточный раствор}} \text{ равно } \frac{BC}{BA} \text{ } ^1)$$

При болѣе низкой, чѣмъ  $306^{\circ}$  С. температурѣ, это отношеніе увеличивается, такъ какъ растетъ числитель. Это значитъ, что тѣмъ ближе къ эвтектической температурѣ  $303^{\circ}$  С., чѣмъ больше получается бѣдныхъ серебромъ кристалловъ, тѣмъ богаче серебромъ маточный растворъ. Если вычерпать продыравленной ложкой образовавшіеся кристаллы и отдѣлить ихъ такимъ образомъ отъ маточнаго раствора, то мы получимъ бѣдные серебромъ кристаллы, понятно сильно пропитанные маточнымъ растворомъ, и богатый серебромъ маточный растворъ. Этотъ методъ примѣняется при Паттинсоновскомъ процессѣ. При помощи повторнаго сплавленія бѣдныхъ серебромъ кристалловъ свинца и послѣдующей кристаллизациі уменьшается содержаніе маточнаго раствора въ послѣднихъ, и, наконецъ, получается почти чистый свинецъ. Само собой понятно, что при кристаллизациі надо поддерживать температуру въ границахъ между  $326^{\circ}$  и  $303^{\circ}$ , т. е. надо не выходить изъ треугольника OPR. Выше ОР сплавы жидки, и не происходитъ выдѣленія кристалловъ. Ниже RP сплавы тверды, и раздѣленіе твердыхъ составныхъ частей невозможно. Поддерживать требуемую температуру тѣмъ труднѣе, чѣмъ больше содержаніе серебра въ свинцѣ приближается къ 4%, потому что линіи ОР и RP все болѣе сходятся; такимъ образомъ, становится все труднѣе держаться въ узкихъ границахъ температуръ (при 3% серебра эта граница немногимъ болѣе  $3^{\circ}$  С.). вмѣстѣ съ тѣмъ, съ приближеніемъ содержанія серебра въ свинцѣ къ 4%, коли-

<sup>1)</sup> Если кристаллы не чистый свинецъ, то мы имѣемъ  $\frac{BC}{BA}$ , гдѣ A<sup>1</sup> точка лежитъ немного правѣе А на горизонтальной АС. См. далѣе типъ I.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

чество образующихся бѣдныхъ серебромъ кристалловъ становится все меньше. Отсюда ясно, что Паттинсоновскій процессъ тѣмъ менѣе пригоденъ для обработки свинца, чѣмъ ближе содержаніе серебра въ послѣднемъ къ 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Для свинца съ содержаніемъ серебра въ 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, или болѣе, этотъ методъ вообще не примѣнимъ, потому что при 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> серебра, даже при низшей возможной температурѣ 303° С., количество кристалловъ бѣдныхъ серебромъ равно нулю; при большемъ, чѣмъ 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> содержаніи серебра процессъ направляется совсѣмъ въ противоположную сторону, и выдѣляются кристаллы серебра (богатаго серебромъ сплава).

Такимъ образомъ, фиг. 13 ясно и наглядно даетъ теорію Паттинсоновскаго метода. Практическое установленіе чисто эмпирическимъ путемъ всѣхъ нами указанныхъ условій, конечно, потребовало отъ изобрѣтателя многихъ усилій.

Этотъ примѣръ очень поучителенъ въ томъ отношеніи, что онъ хорошо показываетъ, насколько теоретическая металлургія отстала отъ практики.

Примѣненіе Паттинсоновскаго метода, насколько мы можемъ видѣть изъ предыдущаго, не должно ограничиваться рядомъ сплавовъ серебра съ свинцомъ. Подобные методы раздѣленія примѣнимы къ всѣмъ сплавамъ, состоящимъ изъ двухъ металловъ, если только застываніе ихъ идетъ по типу I<sup>a</sup>. Если есть практическая надобность, они могутъ быть тотчасъ примѣнены къ сплавамъ свинца съ сурьмой, свинца съ оловомъ, мѣди съ серебромъ и т. д.

Такимъ образомъ, Паттинсоновскій методъ не представляетъ изъ себя единичнаго явленія въ ряду металлургическихъ методовъ, но является представителемъ цѣлой большой группы методовъ раздѣленія, при-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

мѣнимыхъ ко всѣмъ сплавамъ, застываніе которыхъ идетъ по типу I<sup>1)</sup>).

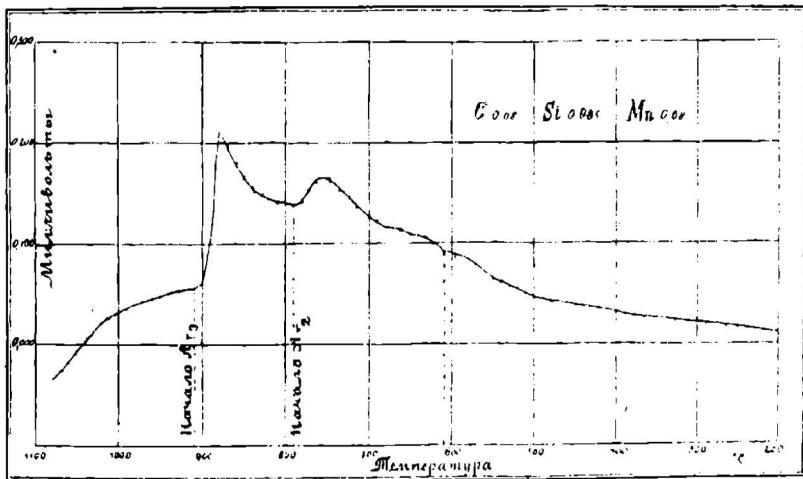
Важный рядъ сплавовъ желѣзо-углеродъ также принадлежитъ въ извѣстномъ смыслѣ къ типу I<sup>а</sup>. Этому типу слѣдуетъ однако не застываніе данныхъ сплавовъ, а явленіе, обнаруживаемое ими уже послѣ застыванія. Чтобы достигъ болѣе яснаго пониманія этого явленія, мы должны нѣсколько расширить кругъ нашихъ понятій. Прежде всего я задаю вопросъ: сколько имѣется агрегатныхъ состояній? Можно ли ограничиться признаніемъ трехъ агрегатныхъ состояній: твердаго, жидкаго и газообразнаго? Когда мы наблюдаемъ, что сѣра переходитъ съ выдѣленіемъ тепла при 95,6° С. изъ одноклиномерной въ ромбическую; что металлическое видоизмѣненіе олова переходитъ при 20° С. при извѣстныхъ условіяхъ въ аморфный сѣрый порошокъ<sup>2)</sup>), мы говоримъ, что вещество переходитъ изъ одного аллотропическаго состоянія въ другое. Намѣсто невыработавшагося еще понятія обыкновенно ставятъ слово. Таковы слова: «аллотропія, аллотропическое превращеніе». Они обозначаютъ только то, что химически простое тѣло, выдѣляя или поглощая тепло, переходитъ съ большей или меньшей скоростью, при опредѣленной температурѣ изъ одного твердаго состоянія въ другое, твердое-же. Хотя, быть можетъ, многіе химики и будутъ противъ этого, однако, обсудивъ вопросъ, можно сказать, не нарушая никакихъ основныхъ положеній, что сѣра переходитъ при 96,5° С. изъ твердаго агрегатнаго состоянія I (одноклиномернаго) въ твердое состояніе II (ромбическое). Это измѣ-

<sup>1)</sup> Какъ далѣе будетъ доказано, и такихъ, застываніе которыхъ идетъ по типу I. Также и большинство другихъ типовъ застыванія допускаютъ подобные методы раздѣленія.

<sup>2)</sup> Cohen и van Eyk. Z. phys. Ch. 30, 601; Cohen, тамъ же 33, 57, 35, 588.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

неніе агрегатнаго состоянія происходитъ съ выдѣленіемъ тепла, подобно переходу изъ жидкаго состоянія въ твердое. До тѣхъ поръ, пока не будетъ доказано, что возможно одно только твердое агрегатное состояніе, мы будемъ, не боясь упрековъ, придерживаться хода разсужденій, который кажется намъ удобнѣе. Существуетъ цѣлый рядъ тѣлъ, которыя въ твердомъ агрегатномъ состояніи обнаруживаютъ переходы, подобные переходамъ свѣры, олова. Сюда же принадлежитъ и желѣзо. Только желѣзу долгое время отка-



Фиг. 14.

зывали въ признаніи этой способности. Поворотъ въ общепринятомъ мнѣніи наступилъ главнымъ образомъ благодаря усиліямъ Osmond. Желѣзо съ наименьшимъ достижимымъ содержаніемъ углерода, будучи, напр., нагрѣто до  $1,000^{\circ}$  С. и предоставлено свободному охлажденію, обнаруживаетъ при  $910^{\circ}$  С. ясно замѣтное выдѣленіе скрытой теплоты. При  $780^{\circ}$  С. вновь наблюдается подобное же выдѣленіе скрытой теплоты. Одновременно съ этимъ послѣднимъ выдѣленіемъ появляется отсутствовавшая въ началѣ способность притягиваться магнитомъ. Такимъ образомъ, мы наблю-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

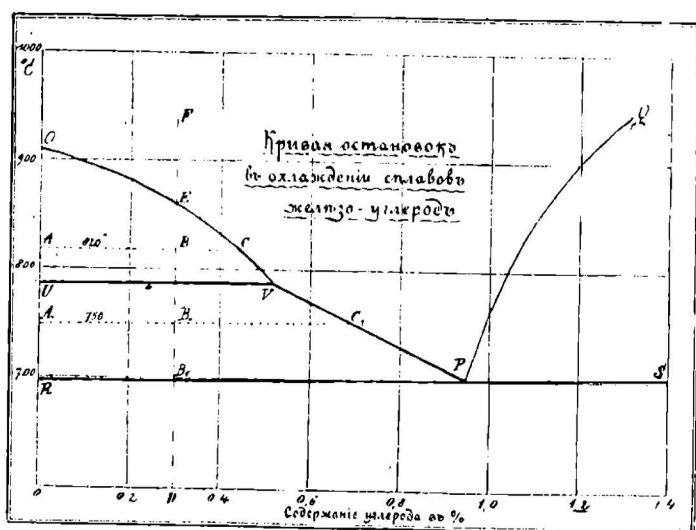
даемъ два аллотропическихъ превращенія. Это значитъ, что твердое желѣзо при охлажденіи отъ  $1,000^{\circ}$  С. испытываетъ два измѣненія агрегатнаго состоянія: одно— при  $910^{\circ}$ , другое при  $780^{\circ}$ . На фиг. 14 представленъ ходъ этихъ явленій. Я не буду распространяться о методѣ, при помощи котораго получена эта кривая. Каждая выпуклость этой кривой соотвѣтствуетъ выдѣленію скрытой теплоты во время охлажденія. Эта кривая относится къ желѣзу, содержащему только  $0,08\%$  С. Кромѣ того оно содержитъ еще слѣдующія незначительныя примѣси: Si  $0,005$ ; Mn  $0,08$ ; P  $0,021$ ; S  $0,014$ . Съ увеличеніемъ содержанія углерода верхняя точка превращенія постепенно подвигается ниже  $910^{\circ}$  С. Установивъ точки, при которой происходитъ выдѣленіе скрытой теплоты, для всего ряда сплавовъ углеродъ-желѣзо, мы получимъ кривую <sup>1)</sup> (фиг. 15) вполне отвѣчающую типу I<sup>a</sup>, если не обращать вниманія на линію UV. Чтобы не вдаваться въ подробности, выходящія изъ рамокъ этой работы, я не буду касаться въ дальнѣйшемъ изложеніи линіи UV и превращеній, отвѣчающихъ точкамъ, лежащимъ на этой линіи, что въ этомъ случаѣ, конечно случайно, не повлечетъ за собою существенныхъ ошибокъ. Кривая, изображенная на фиг. 15, отвѣчаетъ явленіямъ, которыя всѣ протекаютъ въ твердомъ состояніи.

Прежде всего посмотримъ, къ какимъ результатамъ мы придемъ, если слѣлаемъ изъ этой кривой тѣ-же выводы, какъ и изъ фиг. 2 и 6. Впослѣдствіи мы можемъ провѣрить правильность этихъ выводовъ при помощи микроскопа. Въ прежнихъ разсужденіяхъ для

<sup>1)</sup> Впервые построенную Osmond, которому металлургія обязана металлографическимъ изслѣдованіемъ сплавовъ углерода съ желѣзомъ. Фиг. 15 получена на основаніи ряда изслѣдованій Корол. мех.-техн. испытательнаго учрежденія въ Шарлоттенбургѣ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

этого надо замѣнить выраженіе жидкое состояніе выраженіемъ «твердое агрегатное состояніе I» (или согласно Osmond: аллотропическое состояніе  $\gamma$ ), выраженіе твердое состояніе выраженіемъ «твердое агрегатное состояніе II» (или согласно Osmond: аллотропическое состояніе  $\alpha$ ). Выше OPQ мы имѣемъ область, въ которой всѣ сплавы углеродъ-жельзо находятся вполнѣ въ твердомъ агрегатномъ состояніи I; ниже RS область, въ которой всѣ сплавы углеродъ-жельзо нахо-



Фиг. 15.

дятся въ твердомъ агрегатномъ состояніи II. Треугольники OPR и QPS отвѣчаютъ тѣмъ температурнымъ границамъ, въ которыхъ эти сплавы распадаются на двѣ части, одну принадлежащую къ твердому агрегатному состоянію I, другую къ твердому агрегатному состоянію II. Точки линіи OP и PQ образуютъ границу между твердымъ агрегатнымъ состояніемъ I и смѣшаннымъ состояніемъ I+II. Точки линіи RS образуютъ границу между смѣшаннымъ состояніемъ I+II и твердымъ агрегатнымъ состояніемъ II. Переходъ изъ состоянія I въ состояніе II, подобно переходу изъ жидкаго въ твердое состояніе, связанъ съ кристалли-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

запией (или съ перекристаллизаціей, какъ въ случаѣ сѣры). Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло не съ жидкимъ маточнымъ растворомъ, а съ «твердымъ маточнымъ растворомъ», находящимся въ агрегатномъ состояніи I.

Изслѣдованіями Abel, Müller, Ledebur, Foerster, Mylius и Schoene было установлено, что дѣйствіемъ разбавленной сѣрной или соляной кислоты при отсутствіи доступа воздуха можетъ быть выдѣленъ карбидъ ( $Fe_3 C$  (или  $Fe_{3n} C_n$ ) изъ сплавовъ желѣза съ углеродомъ, отвѣчающихъ кривой, изображенной на фиг. 15. Это говоритъ за то, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло не непосредственно со сплавами желѣза съ углеродомъ, а со сплавами желѣза съ карбидомъ желѣза.

Основываясь на этомъ, мы можемъ заключить аналогично предыдущему, что точки линіи ОР отвѣчаютъ началу выдѣленія кристалловъ желѣза въ состояніи II изъ твердаго маточнаго раствора въ состояніи I, и что сплавы, соотвѣтствующіе площади треугольника OPR, состоятъ частью изъ этихъ кристалловъ желѣза II, частью изъ твердаго маточнаго раствора въ агрегатномъ состояніи I. Количественное отношеніе этихъ частей мѣняется въ зависимости отъ содержанія карбида въ сплавѣ и отъ температуры. Напримѣръ, сплавъ, содержащій 3% углерода, распался бы при  $820^{\circ} C$ . на кристаллы желѣза въ агрегатномъ состояніи II, соотвѣтственно точкѣ А, и на твердый маточный растворъ въ агрегатномъ состояніи I, содержащій 0,44% углерода, соотвѣтственно точкѣ С (фиг. 15). Количественное отношеніе кристалловъ А къ маточному раствору С равно  $\frac{BC}{BA}$ . Если охладить сплавъ, напр., до температуры  $750^{\circ} C$ ., отвѣчающей точкѣ В<sub>1</sub>, то соотвѣтствующій точкѣ С твердый маточный растворъ въ

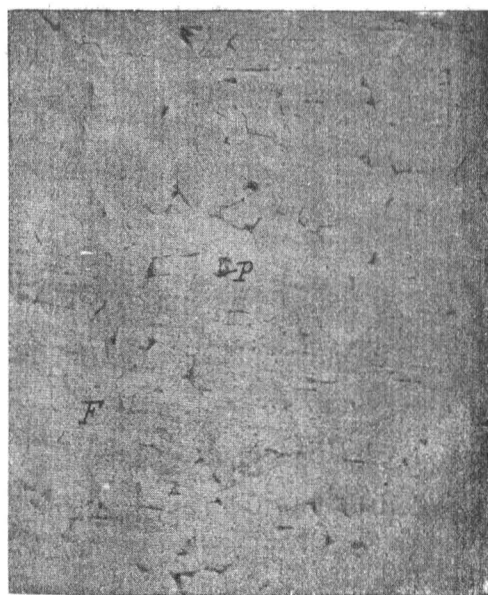
НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

агрегатномъ состояніи I будетъ богаче углеродомъ, количество же кристалловъ увеличится, такъ какъ  $\frac{B C}{B_1 A} > \frac{B C}{B A}$ . При температурѣ 700° С., т. е. эвтектической, твердый маточный растворъ достигаетъ эвтектическаго состава, соотвѣтственно точкѣ Р. Равнымъ образомъ, количество выдѣлившихся кристалловъ желѣза достигаетъ максимума, согласно отношенію  $\frac{B_e P}{B_e R}$ . При этой эвтектической температурѣ твердый маточный растворъ Р переходитъ изъ твердаго агрегатнаго состоянія I въ твердое агрегатное состояніе II.

При этомъ температура остается постоянной, и сплавъ принимаетъ, такъ называемое, эвтектическое строеніе, переходя въ тѣсную смѣсь обѣихъ его составныхъ частей (въ агрегатномъ состояніи II) и карбида.

Сплавы, содержащіе болѣе 0,95% углерода (болѣе 14,2% карбида), выдѣляютъ въ точкахъ линіи PQ, соотвѣтствующихъ началу перехода изъ твердаго агрегатнаго состоянія I въ твердое агрегатное состояніе II, кристаллы не желѣза, а карбида. При этомъ маточный растворъ становится все бѣднѣе углеродомъ, пока при 700° снова не достигнетъ состава эвтектическаго сплава Р (0,95% С.). Послѣдній же, въ свою очередь, распадается на желѣзо и карбидъ и переходитъ въ твердое агрегатное состояніе II.

Лин. увелич. 123.

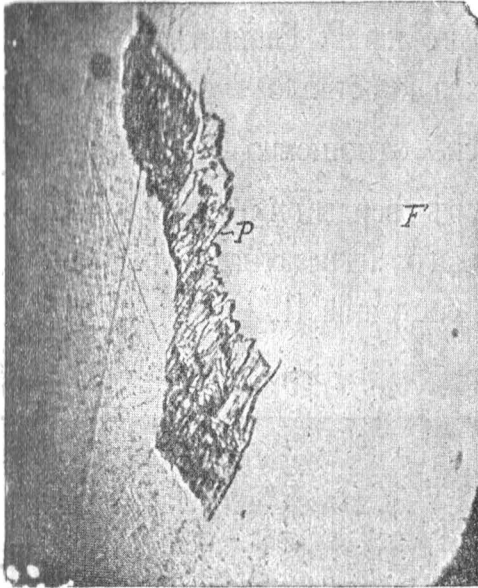


Фиг. 16.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

На основаніи всего вышесказаннаго относительно строения сплавовъ желѣзо-углеродъ, медленно охлажденныхъ до обыкновенной температуры, слѣдовало бы ожидать слѣдующаго <sup>1)</sup>:

Лин. увелич. 900.



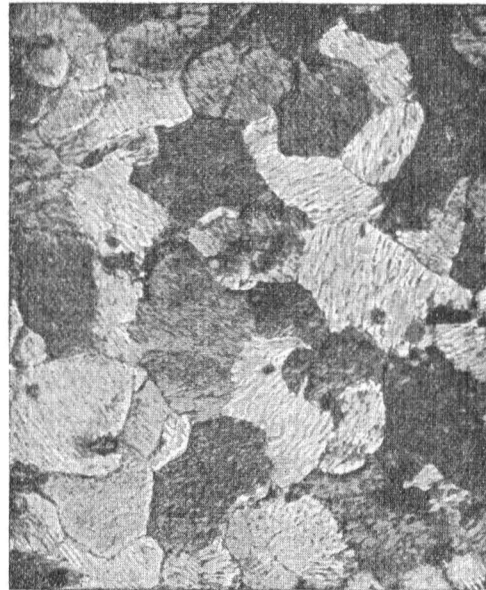
Фиг. 17.

а) Содержаніе углерода менѣе 0,95% (карбида менѣе 14,2%): Кристаллы желѣза вкраплены въ порфировидную основную массу, состоящую изъ тѣсной смѣси мелкихъ кристалловъ желѣза и карбида.

б) Содержаніе углерода 0,95% (карбида 14,2%): Только порфировидная основная масса безъ вкраплений.

в) Содержаніе углерода болѣе 0,95% (карбида болѣе 14,2%): Кристаллы карбида вкраплены въ порфировидную основную массу.

Лин. увел. 365.



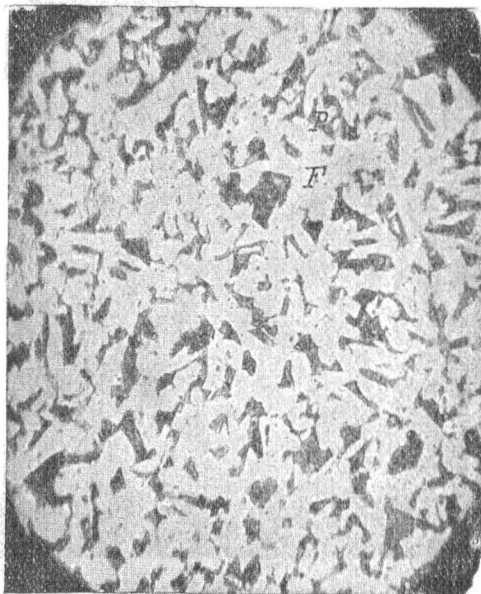
Фиг. 18.

<sup>1)</sup> Выводы могутъ быть подтверждены экспериментально только въ томъ случаѣ, если охлажденіе ведется настолько медленно, что можетъ быть достигнуто конечное состояніе равновѣсія. Въ противномъ случаѣ приходится имѣть дѣло съ переходными явленіями.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Далѣ мы можемъ заключить, что количество кристалловъ желѣза въ случаѣ а будетъ тѣмъ больше, чѣмъ бѣднѣе желѣзо углеродомъ. Чистое желѣзо состояло бы изъ однихъ кристалловъ желѣза безъ порфиридной основной массы. Чѣмъ болѣе приближается содержаніе углерода къ 0,95%, тѣмъ меньше становится количество кристалловъ желѣза, и тѣмъ больше количество порфиридной основной массы. Точно

Лин. увелич. 123.



Фиг. 19.

также, количество кристалловъ карбида въ сплавахъ, содержащихъ немного болѣе 0,95% углерода (случай с), должно быть очень незначительно и постепенно увеличиваться съ повышеніемъ содержанія углерода.

Эти выводы относительно строенія данныхъ сплавовъ могутъ быть провѣрены при помощи микроскопа <sup>1)</sup>. Все оказывается совершенно такъ, какъ мы и ожидали. Наши заключенія по аналогіи, слѣдовательно, нашли полное подтвержденіе.

Фиг. 20 представляетъ сплавъ, содержащій 0,5% С. при увеличеніи въ 123 раза. Здѣсь можно различить двѣ составныя части: одна—свѣтлая, углубленная <sup>2)</sup>, мягкія вкрапленія F, другая—болѣе темная основная

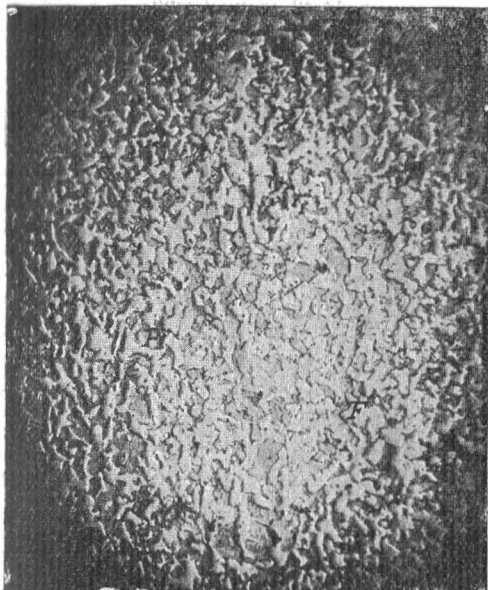
<sup>1)</sup> Въ дѣйствительности изученіе ихъ шло обратнымъ путемъ. (Osmond).

<sup>2)</sup> Простое разсматриваніе шлифа обманчиво. Углубленія и выступы должны быть установлены при помощи особыхъ вспомогательныхъ средствъ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

масса Р. При увеличении в 1,650 разъ можно различить, что основная масса состоитъ изъ тѣсной смѣси

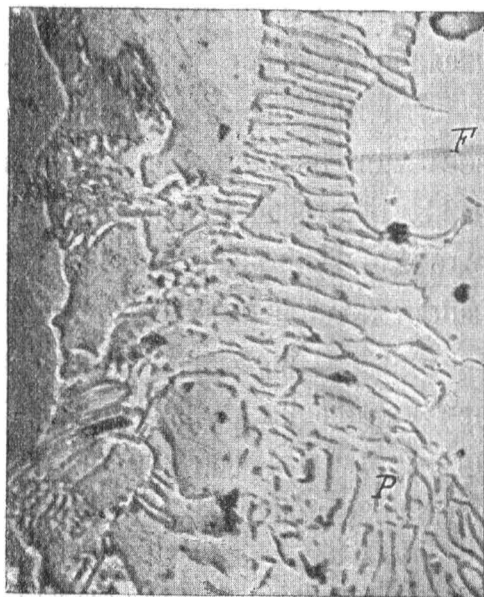
Лин. увелич. 123.



Фиг. 20.

двухъ тѣлъ, перемежающихся въ видѣ пластинокъ. Пластинки имѣютъ различную твердость. Мягкія, болѣе толстыя пластинки обладаютъ тѣми же отличительными признаками, какъ и вкрапления F. Болѣе тонкія пластинки очень тверды. Здѣсь, слѣдовательно, мягкія вкрапления F включены въ порфирированную основную массу Р. Количество основной массы Р зависитъ отъ содержания углерода въ сплавѣ. причемъ оно растетъ параллельно съ увеличениемъ содержания углерода, и когда послѣднее достигаетъ 0,95%, то основная масса занимаетъ все поле зрѣнія. Это видно на фиг. 16—23<sup>1)</sup>. Къ нимъ необходимы еще слѣдующія поясненія:

Лин. увелич. 1650.



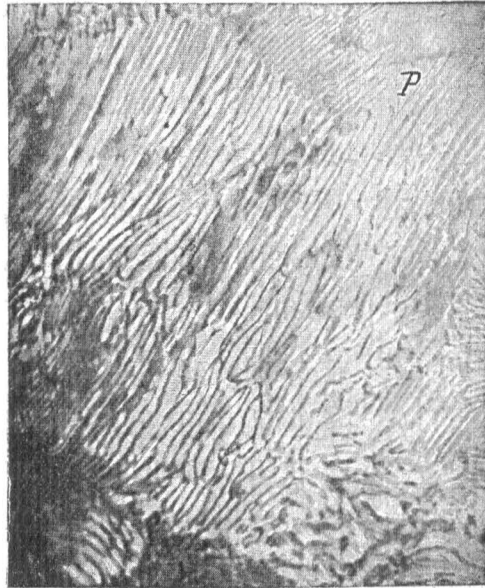
Фиг. 21.

<sup>1)</sup> Микрофотограммы изготовлены также Корол. механ.-технич. испыт. учреждениемъ въ Шарлоттенбургѣ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

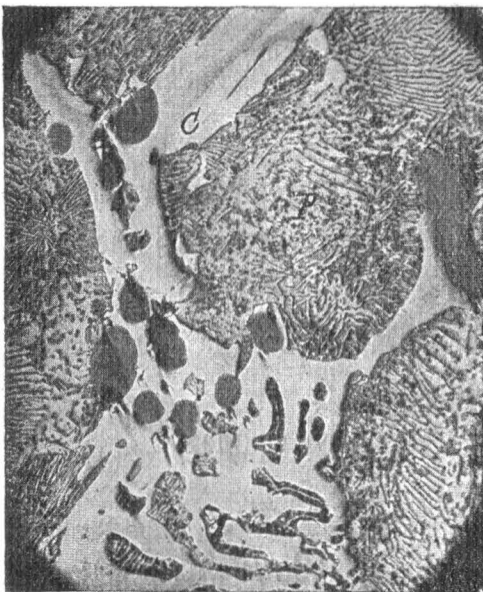
Фиг. 16. Желѣзо съ 0,05% С Преимущественно свѣт-  
лый мягкій элементъ структуры F. Въ немъ за-  
ключены слѣды  
на видъ темнѣ  
окрашенной мас-  
сы P. При болѣе  
сильномъ увели-  
ченіи она имѣетъ  
видъ, какъ на  
фиг. 17, слѣдо-  
вательно пред-  
ставляетъ, изъ  
себя порфиро-  
видную основ-  
ную массу. Пос-  
лѣ надлежащаго  
вытравленія эле-  
ментъ структуры F оказывается состоящимъ изъ  
одиночныхъ кристаллическихъ зеренъ, подобно

Лин. увелич. 1650.



Фиг. 22.

Лин. увелич. 365.



Фиг. 23.

Фиг. 19. Желѣзо съ  
0,30% С: свѣт-  
лый элементъ  
структуры F и  
болѣе темная  
масса. При бо-  
лѣе сильномъ  
увеличеніи мож-  
но видѣть, что  
последняя есть  
ничто иное, какъ  
порфиридная  
основная масса

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

- Р (какъ на фиг. 17). Площадь, занимаемая Р, составляетъ около 30% всего поля зрѣнія.
- Фиг. 20. Желѣзо съ 0,5% С: Свѣтлый элементъ структуры F и порфирированная основная масса Р. (Ср. болѣе сильное увеличеніе фиг. 21). Последняя занимаетъ около 50% всего поля зрѣнія.
- Фиг. 22. Желѣзо съ 0,95% С: только порфирированная основная масса Р. Занимаетъ 100% поля зрѣнія.
- Фиг. 23. Желѣзо съ 2,16% С: свѣтлые, твердые кристаллы С въ порфирированной основной массѣ Р. Эти свѣтлые кристаллы сильно отличаются, равнымъ образомъ, свѣтлаго элемента структуры F большою твердостью. Твердость кристалловъ С равна таковой же твердыхъ пластинокъ порфирированной основной массы Р.

Osmond назвалъ элементы структуры F, Р, С ферритомъ, перлитомъ и цементитомъ. Обнаруженное при помощи микроскопа строеніе оказывается вполнѣ такимъ, какъ мы и ожидали.

Желѣзо, содержащее менѣе 0,95% углерода:

F + Р.

При очень незначительномъ содержаніи углерода почти только F, откуда надо заключить, что элементъ структуры F представляетъ чистое желѣзо.

При повышеніи содержанія углерода количество F уменьшается, Р увеличивается.

Желѣзо, содержащее 0,95% углерода:

Только Р.

Желѣзо, содержащее болѣе 0,95% углерода:

Р + С.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Отсюда можно заключить, что твердый элементъ структуры С представляетъ карбидъ <sup>1)</sup>).

Чтобы слишкомъ не распространяться, я не могу болѣе останавливаться на другихъ интересныхъ и практически важныхъ явленіяхъ, происходящихъ въ сплавахъ желѣзо-углеродъ, хотя они и легко могутъ быть объяснены на основаніи предыдущихъ выводовъ.

Подобно Паттинсоновскому процессу можетъ быть, на основаніи прежнихъ разсужденій, объясненъ еще и другой процессъ—это пудлингованіе, при которомъ въ большомъ видѣ выполняется на практикѣ кристаллизація, схожая съ изученной нами изъ наблюденій надъ растворомъ хлористаго натрія въ водѣ. Но прежде чѣмъ переходить къ этому, надо сдѣлать нѣсколько предварительныхъ поясненій.

Растворы (сплавы), принадлежащіе къ типу I<sup>a</sup>. обладали тѣмъ свойствомъ, что обѣ ихъ составныя части были вполне взаимно растворимы въ жидкомъ состояніи. Въ твердомъ же состояніи, наоборотъ, онѣ были взаимно вполне нерастворимы, на что указываетъ распаденіе растворовъ на составныя части при застываніи.

Но такое свойство не является необходимостью. Можно представить себѣ случай, что полная взаимная растворимость сохранится и при переходѣ въ твердое состояніе. Этотъ случай былъ бы полной противоположностью случаю I<sup>a</sup>. Онъ осуществленъ, напр., въ сплавахъ золота съ серебромъ <sup>2)</sup>). Кривая застыванія имѣетъ совершенно иной видъ, чѣмъ отвѣчающая типу I<sup>a</sup>.

---

<sup>1)</sup> Непосредственное доказательство этого мы имѣемъ при раствореніи въ слабой соляной кислотѣ безъ доступа воздуха. Прожилки С остаются нерастворимыми. (См. Mylius, Foerster, Schone: Untersuchungen über den Stahl Z. anorg. Ch. 13 ст. 47.

<sup>2)</sup> Schertel... Roberts-Austen und Kirke-Rose: Chem. News Jan. 2, 1903 стр. 3.

Далѣе, мыслимъ случай, что въ жидкомъ состояніи взаимная растворимость совершенна, въ твердомъ же ограничена. И здѣсь, согласно Rooseboom'у, возможны два случая, но я остановлюсь только на одномъ изъ нихъ, представляющемъ частный случай типа I<sup>a</sup>. Обозначимъ его знакомъ I.

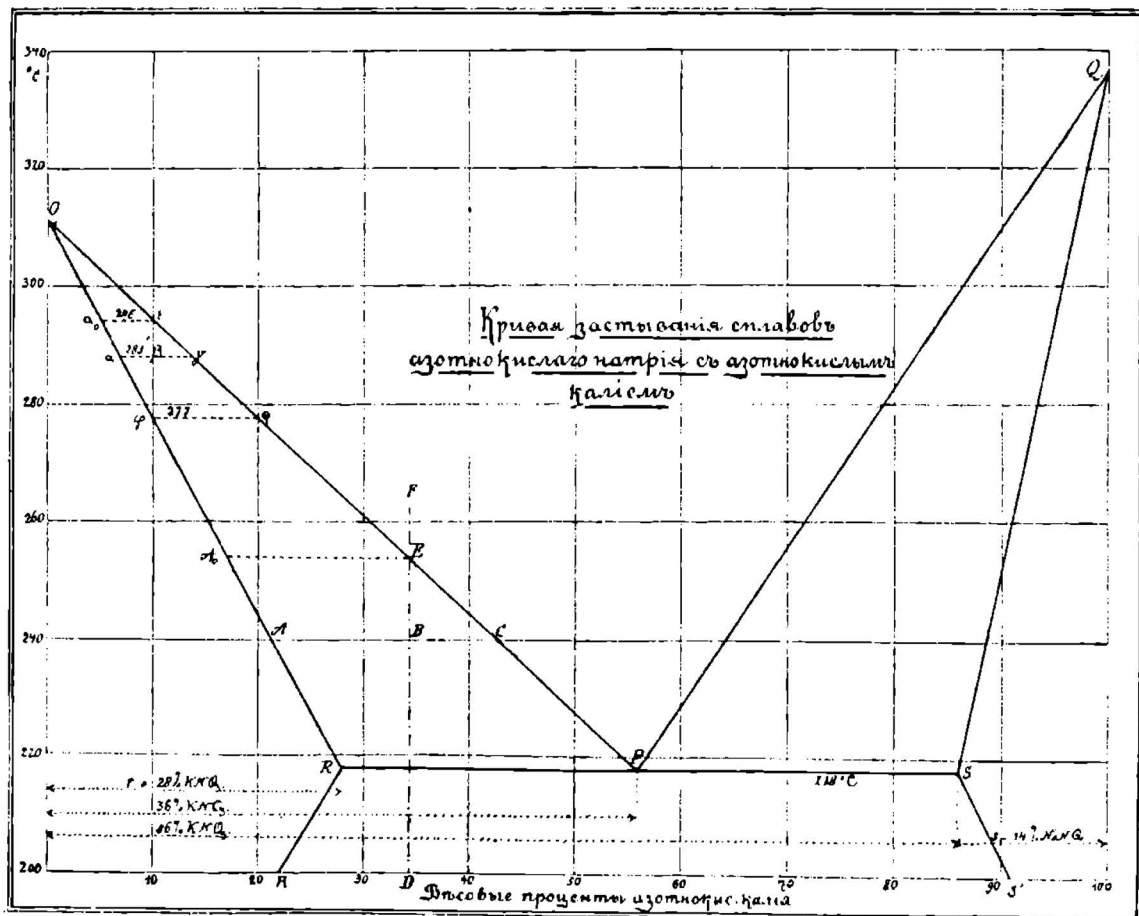
Къ типу I принадлежатъ сплавы азотнокислаго калия съ азотнокислымъ натріемъ. Кривая застыванія ихъ представлена на фиг. 24, на основаніи наблюденій Carveth и Hissink. Кривая доведена только до температуры около 200° С. Ниже этой температуры, въ твердомъ состояніи, происходятъ явленія, подобныя таковымъ же въ сплавахъ желѣза съ углеродомъ. Кривая отличается отъ кривыхъ, относящихся къ случаю I<sup>a</sup>, только тѣмъ, что абсциссы точекъ R и S равны не 0 и 100, а нѣкоторымъ величинамъ r и 100 — s.

Дадимъ сплаву, состоящему изъ 34% азотнокислаго калия и 66% азотнокислаго натрія (соотвѣтственно перпендикуляру FD) и находящемуся въ жидкомъ состояніи, охладить до 240°, и оставимъ его при этой температурѣ до тѣхъ поръ, пока онъ не придетъ въ состояніе равновѣсія. Затѣмъ профильтруемъ его, поддерживая постоянно вышеуказанную температуру, черезъ очень мелкую платиновую сѣтку<sup>1)</sup>. Затѣмъ изслѣдуются на содержаніе азотнокислаго серебра какъ прошедшій черезъ фильтръ сплавъ, такъ и оставшіеся на фильтрѣ кристаллы. (Конечно, этотъ методъ не обладаетъ точностью аналитическихъ методовъ, вслѣдствіе того, что черезъ фильтръ могутъ проскочить мелкіе кристаллы, а также вслѣдствіе того, что маточный раст-

<sup>1)</sup> На самомъ дѣлѣ опытъ ведется не такъ просто, какъ здѣсь сказано. Hissink примѣнялъ аппаратъ van Euk'a, построенный по этому принципу. Источники см. ранѣе.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

воръ пристаеъ къ кристалламъ, остающимся на филь-  
трѣ. Онъ даетъ только приблизительныя величины,  
но для нашихъ цѣлей онѣ вполне достаточны). Кри-  
сталлы содержатъ около 21%, фильтратъ около 42,5%  
азотнокислаго калия. Этимъ величинамъ соотвѣтствуютъ  
абсциссы точекъ А и С <sup>1)</sup>, лежащихъ на горизонталь-



Фиг. 24.

ной линіи, отвѣчающей температурѣ 240° С. При этой температурѣ, слѣдовательно, находятся въ равновѣсіи кристаллы, содержащіе 21% азотнокислаго калия съ маточнымъ растворомъ, содержащимъ 42,5% азотнокислаго калия. Отсюда видно, что кристаллы не со-

<sup>1)</sup> Точки С могутъ быть легче и точнѣе опредѣлены изъ опытовъ охлаждения; этотъ методъ былъ примененъ Carveth при построении Фиг. 24

стоятъ изъ чистаго азотнокислаго натрія, но изъ азотнокислаго натрія, въ которомъ растворены также и въ твердомъ состояніи еще 21% азотнокислаго калия. Эти кристаллы однородны (если не обращать вниманія на пристающій иногда къ нимъ маточный растворъ), подобно кристалламъ доломита, состоящаго изъ углекислыхъ магнія и кальція въ различныхъ отношеніяхъ. Roozeboom называетъ такіе кристаллы «смѣшанными кристаллами».

Всѣ сплавы, содержаніе азотнокислаго калия въ которыхъ колеблется въ границахъ между 21% и 42,5% даютъ постоянно кристаллы съ 21% азотнокислаго калия и маточный растворъ съ 42,5% азотнокислаго калия, будучи подвергнуты при 240° обработкѣ, подобной выше описанной. Совершенно аналогичное приведенному на стр. 9 арифметическое вычисленіе даетъ вѣсовое отношеніе  $\mu = \frac{\text{смѣшанные кристаллы}}{\text{маточный растворъ}} = \frac{BC}{AC}$  для сплава D, содержащаго 34% азотнокислаго калия. Если сплавъ содержитъ болѣе 34% азотнокислаго калия, то B приближается къ C, т. е.  $\mu$  уменьшается, равно какъ количество смѣшанныхъ кристалловъ. Когда первоначальный сплавъ содержитъ 42,5% азотнокислаго калия, количество смѣшанныхъ кристалловъ равно нулю. Точка C, такимъ образомъ, обозначаетъ, какъ и прежде, границу между вполнѣ жидкими однородными сплавами направо отъ C и смѣшанными сплавами (твердые смѣшанные кристаллы и жидкій маточный растворъ) налево отъ C. Если точка B станетъ ближе къ A, т. е. если содержаніе азотнокислаго калия въ первоначальномъ сплавѣ приближается къ 21%, то  $\mu$  увеличится; это значитъ, что увеличится количество смѣшанныхъ кристалловъ, количество же маточнаго раствора уменьшится. Сплавъ, содержащій 31%

ВЪ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

азотнокислаго калия, будетъ состоять при  $240^{\circ}$  С. изъ однихъ только смѣшанныхъ кристалловъ, такъ какъ  $\rho = \frac{B^1C}{0} = \infty$ . Количество маточнаго раствора равно нулю, т. е. такой сплавъ находится при  $240^{\circ}$  С. весь въ твердомъ состояніи. При застываніи онъ переходитъ въ однородные смѣшанные кристаллы. Такимъ образомъ, точка А образуетъ границу между сплавами, находящимися частью въ твердомъ, частью въ жидкомъ состояніи (направо отъ А до С) и сплавами вполнѣ твердыми и однородными (налѣво отъ А).

Если наблюдать выше описанныя явленія не при  $240^{\circ}$  С., а при различныхъ температурахъ, то для каждой температуры получаютъ точка  $A^1$  и точка  $C^1$ . Абсцисса первой указываетъ на содержаніе азотнокислаго калия въ смѣшанныхъ кристаллахъ, находящихся при температурѣ опыта въ равновѣсїи съ маточнымъ растворомъ, содержаніе азотнокислаго калия въ которомъ отвѣчаетъ абсциссѣ точки  $C^1$ . Геометрическимъ мѣстомъ точекъ  $AA^1\dots$  является линія  $OR$ , точекъ же  $CC^1\dots$ —линія  $OP$ . Слѣдовательно,  $OR$  обозначаетъ границу между твердыми и смѣшанными (частью твердыми, частью жидкими) системами;  $OP$ —границу между смѣшанными и вполнѣ жидкими системами.

Разсмотримъ сплавъ  $D$ , содержащій  $34\%$  азотнокислаго калия. При застываніи, этотъ сплавъ вступаетъ при температурѣ, отвѣчающей точкѣ  $E$  (около  $253^{\circ}$ ), изъ области жидкихъ сплавовъ въ область частью твердыхъ, частью жидкихъ сплавовъ. Такимъ образомъ при  $E$  начинается, выдѣленіе смѣшанныхъ кристалловъ, содержаніе азотнокислаго калия въ которыхъ даетъ абсцисса точки  $A_0$ . Въ началѣ количество кристалловъ равно нулю, такъ какъ  $\rho = \frac{EE}{EA_0} = 0$ . Съ пониженіемъ температуры количество кристалловъ увели-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

чивается, количество же остатка жидкого маточного раствора уменьшается. При  $240^{\circ}$  отношение  $\rho = \frac{\text{кристаллы}}{\text{маточный раствор}}$  достигает  $\frac{BC}{BA}$ . Содержаніе азотнокислаго калия въ смѣшанныхъ кристаллахъ увеличилось, такъ какъ абсцисса точки А больше, чѣмъ абсцисса точки  $A_0$ . Точно также увеличилось и содержаніе азотнокислаго калия въ маточномъ растворѣ, потому что абсцисса точки С больше абсциссы точки Е. Такимъ образомъ, при охлажденіи отъ  $253^{\circ}$  С. до  $240^{\circ}$  С. измѣнился составъ какъ смѣшанныхъ кристалловъ, такъ и маточного раствора <sup>1)</sup>.

Это измѣненіе въ составѣ продолжается и при дальнѣйшемъ охлажденіи, напримѣръ, до температуры только немного выше  $218^{\circ}$  С. При  $218^{\circ}$  содержаніе азотнокислаго калия достигаетъ въ смѣшанныхъ кристаллахъ  $28^{\circ}/_0$ , въ маточномъ растворѣ  $56^{\circ}/_0$ , соотвѣтственно абсциссамъ точекъ R и P. Точка P, какъ и прежде, является эвтектической точкой. Отвѣчающій этой точкѣ маточный растворъ насыщенъ, какъ по отношенію къ смѣшаннымъ кристалламъ R (содержащимъ  $28^{\circ}/_0$  азотнокислаго калия), такъ и по отношенію къ смѣшаннымъ кристалламъ S (содержащимъ  $86^{\circ}/_0$  азотнокислаго калия). Температура  $218^{\circ}$  остается постоянной, и маточный растворъ распадается на тѣсную смѣсь обоихъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ R и S. Ниже RP все находится въ твердомъ состояніи. Если содержаніе азотнокислаго калия въ сплавѣ превышаетъ  $56^{\circ}/_0$ , то всѣ явленія идутъ совершенно анало-

---

<sup>1)</sup> Это возможно только при достаточно продолжительномъ охлажденіи. Въ противномъ случаѣ не достигается состояніе равновѣсія, вслѣдствіе большой инертности, обнаруживаемой смѣшанными кристаллами по отношенію къ измѣненію состава, когда они находятся въ соприкосновеніи съ маточнымъ растворомъ. Достигается только переходное состояніе. Такія переходныя состоянія силавовъ требуютъ особаго изученія; часто они представляютъ очень важное практическое значеніе.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

гично. PQ образуетъ границу между жидкими сплавами и сплавами частью жидкими, частью твердыми. QS образуетъ границу между послѣдними и вполне твердыми сплавами. Граница QS идетъ далѣе по SP. Внутри треугольника PQS сплавы выдѣляютъ смѣшанные кристаллы, содержаніе азотнокислаго калия въ которыхъ дается абсциссами точекъ на QS. Это значитъ, что содержаніе азотнокислаго калия въ смѣшанныхъ кристаллахъ колеблется въ границахъ  $86 \div 100\%$ . Кристаллы состоятъ, слѣдовательно, главнымъ образомъ изъ азотнокислаго калия, въ которомъ, въ твердомъ состояніи, растворены отъ 0 до  $14\%$  азотнокислаго натрія. Напротивъ, смѣшанные кристаллы, выдѣляющіеся изъ сплавовъ, содержащихъ не свыше  $56\%$  азотнокислаго калия, состоятъ главнымъ образомъ изъ азотнокислаго натрія, въ которомъ, въ твердомъ состояніи, можетъ быть растворено отъ 0 до  $28\%$  азотнокислаго калия.

Какъ и прежде, мы имѣемъ:

Выше OPQ: Область жидкихъ сплавовъ.

Ниже ORPSQ: Область твердыхъ сплавовъ.

Внутри треугольниковъ ORP и QSP: Область частью твердыхъ, частью жидкихъ сплавовъ.

Особенно большой интересъ представляютъ явленія, происходящія при застываніи сплавовъ, содержащихъ менѣе  $28\%$  азотнокислаго калия; напр., сплава, содержащаго  $10\%$  (см. фиг. 24). При температурѣ, отвѣчающей точкѣ  $\epsilon$  ( $276^\circ \text{C.}$ ) сплавъ вступаетъ въ область частью твердыхъ, частью жидкихъ смѣсей; слѣдовательно, начинается застываніе, сопровождающееся выдѣленіемъ смѣшанныхъ кристалловъ, которые при этой температурѣ находятся въ равновѣсіи съ маточнымъ растворомъ и содержатъ соответствующее аб-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

циссѣ точки  $\alpha_0$  количество азотнокислаго калия. Первоначально количество кристалловъ еще равно нулю. При пониженіи температуры сплава до  $288^\circ$ , соотвѣтственно точкѣ  $\beta$ , отношеніе между кристаллами и маточнымъ растворомъ будетъ  $\mu = \frac{\beta\gamma}{\beta\alpha}$ ; слѣдовательно, уже образовалось довольно значительное количество кристалловъ, содержаніе азотнокислаго калия въ которыхъ отвѣчаетъ абсциссѣ точки  $\alpha$  (предполагая, что охлажденіе идетъ достаточно медленно, и что достигается конечное равновѣсіе, къ которому стремится система). Абсцисса точки  $\gamma$  даетъ содержаніе азотнокислаго калия въ маточномъ растворѣ. При дальнѣйшемъ пониженіи температуры  $\mu$  растеть, слѣдовательно, количество кристалловъ увеличивается, количество же маточнаго раствора уменьшается. Содержаніе азотнокислаго калия въ смѣшанныхъ кристаллахъ также растеть до тѣхъ поръ, пока при  $277^\circ$  С. не достигнетъ 10%, т. е. пока не сдѣлается равнымъ содержанію его въ первоначальномъ сплавѣ. (См. точку  $\varphi$  на фиг. 24).

Содержаніе азотнокислаго калия въ маточномъ растворѣ также возрасло. Оно отвѣчаетъ при  $277^\circ$  абсциссѣ точки  $\rho$ . Количество же маточнаго раствора стало равнымъ нулю, такъ какъ  $\mu = \frac{\varphi\rho}{0}$ . При  $277^\circ$ , слѣдовательно, сплавъ совершенно перешель въ твердое состояніе; онъ состоитъ изъ смѣшанныхъ кристалловъ  $\varphi$ , содержащихъ въ видѣ твердаго раствора 10% азотнокислаго калия. Сплавъ перешель изъ однороднаго жидкаго состоянія (выше  $\epsilon$ ) въ, равнымъ образомъ, однородное твердое состояніе (ниже  $\varphi$ ). Этотъ переходъ совершается не сразу, а въ извѣстномъ температурномъ интервалѣ отъ  $\epsilon$  до  $\varphi$ , причемъ наблюдается временное нарушеніе однородности, состоящее въ вре-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

менномъ распаденіи на твердые кристаллы и жидкій маточный растворъ <sup>1)</sup>). Подобное явленіе обнаруживаютъ всѣ сплавы, содержащіе отъ 0 до 28<sup>o</sup>/о азотнокислаго калия, и, очевидно, всѣ сплавы, содержащіе отъ 86<sup>o</sup>/о до 100<sup>o</sup>/о азотнокислаго калия. Всѣ эти сплавы вполнѣ однородны послѣ застыванія. Всѣ остальные сплавы, содержаніе азотнокислаго калия въ которыхъ колеблется отъ 28<sup>o</sup>/о до 86<sup>o</sup>/о, распадаются при застываніи на двѣ составныя части — R (смѣшанные кристаллы, содержащіе 28<sup>o</sup>/о азотнокислаго калия) и S (смѣшанные кристаллы, содержащіе 86<sup>o</sup>/о азотнокислаго калия). Что касается до внутренняго строенія этихъ сплавовъ непосредственно ниже 218<sup>o</sup>, то оно можетъ быть пояснено слѣдующей таблицей:

Содержаніе азотнокислаго калия:

При температурѣ незначительно ниже 218 <sup>o</sup> С	}	а) 0 ÷ 28 <sup>o</sup> /о	1 элементъ структуры: Однородные смѣшанные кристаллы азотнокислаго натрія, содержащіе въ видѣ твердаго раствора отъ 0 до 28 <sup>o</sup> /о азотнокислаго калия.
		б) 28 ÷ 56 <sup>o</sup> /о	2 элемента структуры: Смѣшанные кристаллы азотнокислаго натрія, содержащіе 28 <sup>o</sup> /о азотнокислаго калия и заключенные въ порфиривидную основную массу. Послѣдняя состоитъ изъ тѣсной (эвтектической) смѣси кристалловъ — однихъ, содержащихъ 28 <sup>o</sup> /о, другихъ 86 <sup>o</sup> /о азотнокислаго калия.

<sup>1)</sup> Bakhuis-Rooseboom. (См. выше).

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

При температурѣ незначительно ниже 218° С.

- с) 56 86<sup>0</sup>/<sub>100</sub> 2 элемента структуры: Смѣшанные кристаллы, содержащіе 86<sup>0</sup>/<sub>100</sub> азотнокислаго калия (азотнокислаго калия съ 14<sup>0</sup>/<sub>100</sub> азотнокислаго натрія) и заключенные въ порфирированную основную массу того же состава, какъ и въ случаѣ в.
- д) 86 ÷ 100<sup>0</sup>/<sub>100</sub> 1 элементъ структуры: Однородные смѣшанные кристаллы съ 86 ÷ 100<sup>0</sup>/<sub>100</sub> азотнокислаго калия, т. е. кристаллы азотнокислаго калия, содержащіе въ видѣ твердаго раствора отъ 14 до 0<sup>0</sup>/<sub>100</sub> азотнокислаго натрія.

Кривую застыванія, изображенную на фиг. 24, обозначимъ знакомъ I. Типъ I\* представляетъ только частный случай типа I, именно, когда абсциссы точекъ R и S равны 0 и 100. При застываніи по типу I\* внутреннее строеніе представляетъ только случаи в и с, случаи же а и d отпадаютъ. Элементами структуры тогда уже являются не смѣшанные кристаллы, а чистые компоненты растворовъ; эти компоненты не обладаютъ способностью взаимно растворяться въ видѣ твердыхъ растворовъ.

На фиг. 24 RR<sup>1</sup> и SS<sup>1</sup> не идутъ перпендикулярно внизъ, Это значитъ, что растворимость азотнокислаго калия въ твердомъ азотнокисломъ натріѣ (или азотнок. натрія въ твердомъ азотнок. калиѣ) также и въ твердомъ состояніи зависитъ отъ температуры. Напримѣръ, при пониженіи температуры отъ 218° до 200° растворимость азотнокислаго калия падаетъ съ 28<sup>0</sup>/<sub>100</sub> до приблизительно 22<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, т. е. процессы въ сплавѣ не пре-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

кращаются еще и послѣ полного застыванія при  $218^{\circ}$ . Изъ однородныхъ при  $218^{\circ}$  смѣшанныхъ кристалловъ при пониженіи температуры на  $18^{\circ}$  будутъ стремиться выдѣлиться еще  $6\%$  азотнокислаго калия; благодаря этому, конечно, строеніе можетъ оказаться болѣе сложнымъ, чѣмъ представленное въ случаяхъ a, b, c, d, такъ какъ и здѣсь сильно приходится считаться съ явленіями переходныхъ состояній.

Въ заключеніе, снова обратимся къ сплавамъ желѣзо-углеродъ, но теперь уже будемъ ихъ изучать во время застыванія. Явленія застыванія были изучены Roberts-Austen'омъ <sup>1)</sup> и объяснены съ теоретической стороны Bakhuis-Roozeboom'омъ <sup>2)</sup>. Результаты, однако, не настолько неоспоримы, чтобы останавливаться здѣсь на ихъ разсмотрѣніи. Поэтому мы постараемся независимо отъ нихъ составить себѣ представленіе объ этихъ явленіяхъ. Непосредственно послѣ застыванія сплавовъ углеродъ — желѣзо съ не слишкомъ большимъ содержаніемъ углерода (напримѣръ до  $2\%$ ) нельзя обнаружить распаденія ихъ на двѣ или болѣе составныхъ части. Если, напримѣръ, закалить такіе сплавы тотчасъ послѣ застыванія, то, въ общемъ, можно различить только одинъ элементъ структуры. Это указываетъ на то, что такіе сплавы при застываніи образуютъ однородные смѣшанные кристаллы <sup>3)</sup>, подобно сплавамъ азотнокислаго натрія съ менѣе чѣмъ  $28\%$  азотнокислаго калия. Если далѣе принять во вниманіе, что, съ увеличеніемъ содержанія углерода въ сплавѣ, точка застыванія (вѣрнѣе, верхняя точка

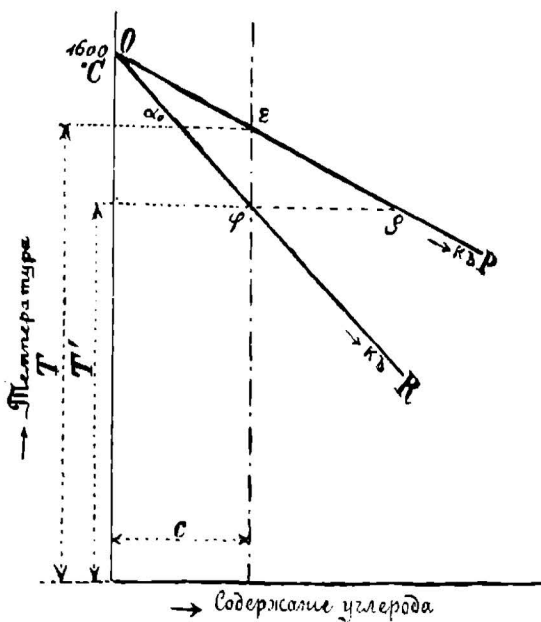
1) Roberts-Austen Engineering: 3. 3. 1899. стр. 295.

2) Bakhuis-Roozeboom. Z. phys. Chem. 34 стр. 437.

3) Эти однородные кристаллы не остаются безъ измѣненія при дальнѣйшемъ охлажденіи. Они соотвѣтствуютъ агрегатному состоянію I и испытываютъ ниже  $910^{\circ}$  распаденіе, обусловливаемое переходомъ въ агрегатное состояніе II, какъ это и видно на кривой фиг. 15.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

застыванія) понижается, то изъ аналогіи съ чертежомъ фиг. 24 можно получить картину явленій застыванія болѣе бѣдныхъ углеродомъ сплавовъ, представленную на фиг. 25. Мы имѣемъ двѣ выходящихъ изъ точки, соответствующей  $1600^{\circ}$  (точка застыванія чистаго желѣза), прямая. Объ углѣ, подѣ которымъ онѣ идутъ, мы не знаемъ ничего опредѣленнаго. Этотъ чертежъ соответствуетъ лѣвой части чертежа



Фиг. 25.

фиг. 24.

Жидкій сплавъ, содержащій  $s\%$  углерода (см. фиг. 25), начнетъ застывать при пониженіи температуры до  $T^0$ . Подобно какъ и въ случаѣ сплава азотнокислаго натрія съ  $10\%$  азотнокислаго калия (фиг. 24), съ дальнѣйшимъ пониженіемъ

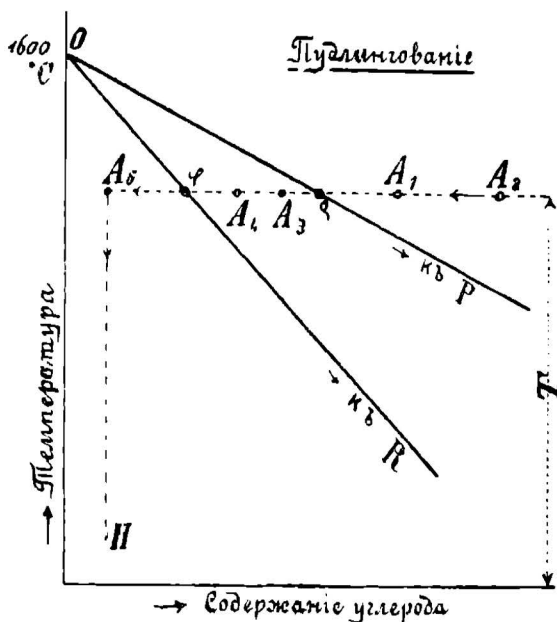
температуры связано временное распадение на смѣшанные кристаллы и жидкій маточный растворъ. Содержаніе углерода въ смѣшанныхъ кристаллахъ измѣняется соотвѣтственно увеличенію абсциссъ точекъ, лежащихъ отъ  $\alpha_0$  до  $\varphi$ . вмѣстѣ съ тѣмъ растетъ также и количество кристалловъ отъ нуля до тѣхъ поръ, пока при  $T^1$  (точка  $\varphi$ ) не сдѣлается равнымъ количеству всего сплава. Содержаніе углерода въ жидкомъ маточномъ растворѣ растетъ также соотвѣтственно увеличенію абсциссъ точекъ, лежащихъ отъ  $\varepsilon$  до  $\rho$ . При  $\varepsilon$  количество маточнаго раствора равно коли-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

честву всего сплава. Количество его съ пониженіемъ температуры уменьшается и при  $T^1$  дѣлается равнымъ нулю. При этой температурѣ временное распадѣніе сплава оканчивается, и вся масса вновь становится однородной.

Описанный выше процессъ затвердѣванія наблюдается при затвердѣваніи литого желѣза. Процессъ протекаетъ при постоянномъ содержаніи углерода въ сплавѣ (окислительный процессъ оканчивается уже гораздо выше температуры  $T$ ), но при понижающейся температурѣ.

Весьма поучителенъ процессъ, протекающій при изготовленіи сварочнаго желѣза въ пудлинговой печи и по изготовленіи крицы до ея охлажденія. Для простоты примемъ, что температура пудлинговой печи остается постоянной послѣ спла-



Фиг. 26.

вленія насадки. (Въ дѣйствительности это не такъ; отклоненія однако не имѣютъ вліянія на общую картину разсматриваемаго нами процесса. Ввести соотвѣтствующую поправку не представляетъ никакого труда).

Положимъ, что расплавленная насадка имѣетъ температуру  $T$ , содержаніе же углерода въ ней соотвѣтствуетъ абсциссѣ точки  $A$  (фиг. 26). Подъ вліяніемъ окислительнаго дѣйствія шлака и тока газовъ въ печи содержаніе углерода въ ваннѣ понижается.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Въ определенное время оно будетъ отвѣчать абсциссѣ точки  $A_1$ . Другихъ измѣненій еще не наступило, такъ какъ  $A_1$  лежитъ выше  $OP$ , слѣдовательно въ области жидкихъ сплавовъ. Когда содержаніе углерода понизилось уже на столько, что точка  $A$  совпадаетъ съ  $\rho$ , тогда сплавъ вступаетъ въ область частью жидкихъ, частью твердыхъ сплавовъ между  $POQ$ . Начинаютъ выдѣляться смѣшанные кристаллы, составъ которыхъ отвѣчаетъ абсциссѣ  $\varphi$  (короче называемые смѣшанные кристаллы  $\varphi$ ). Но ихъ количество въ началѣ еще близко къ нулю.

Когда вслѣдствіе дальнѣйшаго процесса окисленія содержаніе углерода понизится на столько, что  $A$  перемѣстится въ положеніе  $A_3$ , тогда образуются смѣшанные кристаллы  $\varphi$  наряду съ маточнымъ растворомъ, содержаніе углерода въ которомъ дается абсциссой точки  $\rho$  (короче называемый маточный растворъ  $\rho$ ). Отношеніе  $\mu$  между кристаллами  $\varphi$  и маточнымъ растворомъ  $\rho$  возрасло отъ нуля до величины  $\frac{A_3 \rho}{A_3 \varphi}$ . Выдѣленіе этихъ кристалловъ изъ жидкаго маточнаго раствора представляетъ извѣстное явленіе при пудлингованіи и можетъ быть наблюдаемо глазомъ. Общее содержаніе углерода въ системѣ (углеродъ въ кристаллахъ + углеродъ въ маточномъ растворѣ) понижается далѣе. Точка  $A$  достигаетъ  $A_4$ . При этомъ составъ выдѣлившихся кристалловъ не измѣняется, содержаніе углерода все еще отвѣчаетъ абсциссѣ  $\varphi$ ; точно также не измѣняется и содержаніе углерода въ маточномъ растворѣ. Измѣнилось одно только отношеніе между кристаллами и маточнымъ растворомъ, и притомъ въ пользу кристалловъ; оно равно теперь  $\mu = \frac{A_4 \rho}{A_4 \varphi}$ . При дальнѣйшемъ окисленіи  $A$  достигаетъ  $\varphi$ , т. е. весь сплавъ превратился въ смѣшанные кристаллы.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Количество жидкаго маточнаго раствора стало равнымъ нулю. Отдѣльные смѣшанные кристаллы не образуютъ сплошной массы; они раздѣлены между собой частичками шлака и образуютъ съ ними тѣсто. Окислительный процессъ идетъ дальше. Содержаніе углерода въ кристаллахъ падаетъ, напримѣръ, до величины, соотвѣтствующей абсциссѣ точки  $A_5$ . Конечно, теперь уже можно говорить только о среднемъ содержаніи углерода, такъ какъ отдѣльные кристаллы подвергаются неодинаково окисленію и содержатъ различное количество углерода. Крицы вынимаются изъ печи, когда среднее содержаніе углерода достигнетъ желаемой величины, напримѣръ, соотвѣтствующей  $A_5$ . При послѣдующей обработкѣ криць температура понижается, такъ что дальнѣйшее измѣненіе системы можетъ быть представлено линіей  $A_5 X$ .

Процессъ пудлингованія въ особенности поучителенъ потому, что можно непосредственно наблюдать глазомъ расщепленіе жидкой системы на кристаллы и маточный растворъ въ промежуткѣ между линіями  $OP$  и  $OR$ .

Я надѣюсь, что мнѣ удалось показать на приведенныхъ примѣрахъ, взятыхъ изъ обширной области металлургіи, насколько могутъ быть плодотворны металлографическія изслѣдованія для теоретической металлургіи. Едва-ли нужно указывать, насколько полезны для учебныхъ цѣлей основныя понятія, являющіяся результатомъ металлографическихъ изслѣдованій. Они представляютъ собою связующее звено для массы явленій и даютъ научную основу для преподаванія. Но и для практической металлургіи они, безъ сомнѣнія, принесутъ пользу, какъ всякое расширеніе научныхъ знаній. Для этого знаніе металлографіи должно сдѣлаться общимъ достояніемъ всѣхъ металлурговъ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Дѣйствовать въ этомъ направленіи составляетъ обязанность нашихъ высшихъ школъ. Отказывающаяся отъ этого высшая школа, отказывается тѣмъ самымъ отъ дальнѣйшаго прогресса. Я вполне увѣренъ въ томъ, что такое требованіе необходимо, и настаивать надо на немъ до тѣхъ поръ, пока оно не будетъ услышано.



НБ  
УДУНТ  
(ПБТ)

НБ  
УДУНТ  
(ПБТ)

Сканувала Верещак Т.Б.

НБ  
УДУНТ  
(ІПБТ)