13. Pracę niniejszą zamykam uwagą, że zjawiska, których teoretycznemu rozbiorowi była poświęconą, nastręczają wdzięczne a niezmierzone pole do badań doświadczalnych; widzieliśmy, że aż do chwili obecnéj zjawiska te nie są dokładnie poznane, chociaż dla teoryi gazów posiadają istotną doniosłość.

O HARTOWANIU SZKŁA.

PRZEZ

J. KOWALSKIEGO.

Od roku 1873, w którym de la Bastie wynalazł tak zwane szkło hartowane (hartglas, verre trempé), wprowadzono wiele w tym kierunku ulepszeń technicznych; o ile mi jednak wiadomo, nie zbadano dotychczas racyonalnie własności molekularnych szkła tego rodzaju. W pracy niniejszéj postaram się przedstawić, jak według mego przekonania można zapatrywać się z punktu widzenia czysto teoretycznego na proces hartowania, a nadto opisać niektóre doświadczenia, jakie ze szkłem hartowaném wykonałem.

1. Hartowanie polega na tém, że szkło, ogrzane do temperatury, w któréj zaczyna być ciągliwém, prędko się ochładza do pewnéj, ściśle oznaczonéj temperatury. Szkło takie odznacza się wielką sprężystością i wytrzymałością. Nabycie tych własności jest niewątpliwie następstwem pewnych wewnętrznych odkształceń, pozostających po odkształceniach, które przeszły granicę sprężystości, ponieważ, jak wiadomo, przejście tych granic nie dozwala ciału, zostającemu pod działaniem tylko sił sprężystych, powrócić do stanu pierwotnego. Mamy więc przypadek, do którego można zastosować zasady, wyłożone przez F. Neumanna w pracy o podwójném załamaniu światła. Zauważę tylko, że zasady te wobec dzisiejszego stanu nauki muszą uledz zmianie, ponieważ F. Neumann, podobnie jak wszyscy ówcześni fizycy, wprowadzał do równań swoich tylko jedną stałą sprężystości, co się późniéj fałszywém okazało.

Wprowadzając więc dwie stałe do równań Neumanna i używając znakowania Kirchhoff'a, otrzymamy następujące równania:

$$2k(1+3\vartheta)\frac{\partial\eta}{\partial x}=\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}$$
$$2k(1+3\vartheta)\frac{\partial\eta}{\partial y}=\frac{\partial Y_x}{\partial x}+\frac{\partial Y_y}{\partial y}+\frac{\partial Y_z}{\partial z} \qquad \text{(I)}$$
$$2k(1+3\vartheta)\frac{\partial\eta}{\partial z}=\frac{\partial Z_x}{\partial x}+\frac{\partial Z_y}{\partial y}+\frac{\partial Z_z}{\partial z};$$

dla wolnéj zaś powierzchni równania:

$$\begin{aligned}2k(1+3\vartheta)\eta\cos\alpha&=X_x\cos\alpha+X_y\cos\beta+X_z\cos\gamma\\ 2k(1+3\vartheta)\eta\cos\beta&=Y_x\cos\alpha+Y_y\cos\beta+Y_z\cos\gamma\\ 2k(1+3\vartheta)\eta\cos\gamma&=Z_x\cos\alpha+Z_y\cos\beta+Z_z\cos\gamma.\end{aligned} \qquad \text{(II)}$$

Przez η oznaczamy wydłużenie trwałe jakiéjkolwiek linii ciała, mającéj długość równą jedności.

Zastosujmy teraz równania I i II do przypadku szczególnego, a mianowicie do zbadania odkształceń trwałych, wytwarzających się przy hartowaniu walca kołowego, którego długość jest tak wielką w porównaniu z grubością, że działanie końców w zjawisku hartowania można zaniedbać, a tém samém wszelkie odkształcenia, przytém zachodzące, uważać tylko za funkcye odległości punktu od osi walca. Niech tą osią będzie oś z, a r — odległością pewnego punktu od niéj; oznaczając przez δr wydłużenie linii r, będziemy mieli dla składowych odkształceń w punkcie x, y, z:

$$u=\frac{\delta r}{r}x \qquad v=\frac{\delta r}{r}y \qquad w=\gamma z;$$

przytém:

$$r^2=x^2+y^2.$$

Równania I dadzą teraz, jeżeli dla skrócenia oznaczymy przez α wyraz $\delta r/r$:

$$(1+3\vartheta)\frac{d\eta}{dr}=(1+\vartheta)r\frac{d^2\alpha}{dr^2}+3(1+\vartheta)\frac{d\alpha}{dr}. \qquad (1)$$

Oznaczmy przez ρ promień podstawy cylindra, przez $2c$ wysokość jego i pomieśćmy początek współrzędnych w środku osi z. Wówczas równania warunkowe II dadzą dla:

$$\left.\begin{aligned}r&=\rho\\ r&=0\end{aligned}\right\} \qquad (1+3\vartheta)\eta=(1+2\vartheta)\alpha+(1+\vartheta)r\frac{d\alpha}{dr}+\gamma \qquad (2)$$

a dla

$$z=\pm c \qquad (1+3\vartheta)\int_0^\rho r\eta\,dr=\vartheta\int_0^\rho r\,dr\left(2\alpha+r\frac{d\alpha}{dr}\right)+\frac{1+\vartheta}{2}\gamma\rho^2. \qquad (3)$$

Ostatnie to równanie otrzymuje się, mnożąc obie strony ostatniego z pomiędzy równań II przez $r\,dr$ i całkując między granicami 0 i ρ.

Z równania (1) otrzymujemy, całkując:

$$\alpha=A-\frac{1}{2}\frac{B}{r^2}+m\frac{1}{r^2}\int_0^r r\,dr.\eta. \qquad (4)$$

gdzie dla skrócenia kładziemy:

$$m=\frac{1+3\vartheta}{1+\vartheta}.$$

Stałe A i B oznaczamy z równania (2) i otrzymujemy:

$$B=\frac{\gamma}{v}$$

$$A=\frac{1}{2(1+2\vartheta)}\frac{\gamma}{\rho^2}-\frac{\vartheta}{1+2\vartheta}\frac{m}{\rho^2}\int_0^\rho \eta r\,dr.$$

Przytém $\gamma=dw/dz$ łatwo otrzymać jako funkcyą ρ z równania (3).

Rozpatrując równania otrzymane, widzimy, że, oprócz stałych A, B, γ, które są zależne tylko od promienia ρ, wchodzi do nich pewna nieznana funkcya η. Wiemy o niéj tylko, że jest funkcyą promienia walca i temperatury, przy któréj ogrzany walec ochładzamy. Ta funkcya η wchodzi więc i do wyrażenia dla rozszerzenia objętościowego:

$$\sigma=\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}$$

a więc to ostatnie musi téż być funkcyą temperatury ochładzania. Jeżeli więc, nie zmieniając innych warunków, będziemy zmieniali temperaturę ochładzania, to możemy zbadać doświadczalnie wpływ jéj na rozszerzenie hartowanego ciała, przeprowadzając poniżéj opisane doświadczenia.

2. Do doświadczeń tych wybrałem z wielkiéj ilości sztabek cylindrycznych takie, które formą najwięcéj się zbliżały do cylindrów kołowych i w których podstawy posiadały prawie równe promienie, tak że największy z nich równał się 0,8729 *mm.* a najmniejszy 0,8635 *mm.* O ile się zdaje, miałem przeto prawo uważać promień cylindra za stały.

Tak wybrane cylindry badałem za pomocą aparatu polaryzacyjnego i kompensatora Babinet'a dla przekonania się, czy i jak silnie są one podwójnie łamiące. Pokazało się jednak, że większość cylindrów można było uznać za zwyczajnie łamiące, gdyż największa różnica pomiędzy największém a najmniejszém załamaniem nie wynosiła 0,01. Cylindry, które okazywały większe podwójne załamanie, odrzucałem.

Następnie oznaczałem ciężar gatunkowy wybranych w powyższy sposób sztabek. Stosowałem metodę zwyczajną, t. j. ważyłem sztabki w powietrzu i w wodzie, posiłkując się przytém doskonałą, bo wykazującą różnice 0,1 *mg.* z wszelką dokładnością, wagą hydrostatyczną, któréj mi prof. W. Meyer ze swego laboratoryum użyczył, a na któréj odczytywanie odbywa się przy pomocy lusterka i skali. Jak wiadomo, przy oznaczaniu gęstości ciała za pomocą wagi hydrostatycznéj, źródłem błędów staje się napięcie powierzchniowe cieczy, w któréj ważymy dane ciało w styczności z zawieszeniem ciała. Ażeby więc działanie tego napięcia do minimum zredukować, użyłem jako zawieszenia umyślnie na ten cel przygotowanego drutu platynowego, mającego tylko 0,07 *mm.* średnicy, tak iż ciśnienie, wywierane przez napięcie powierzchniowe wody, wynosiło zaledwie 1,6 *mg.* Pracując więc przy téj saméj temperaturze i dbając o to, by drucik za każdym razem był jednakowo w wodzie pogrążony, błąd, powstający ze zmiany napięcia, zupełnie pomijać można, jak sądzę. Wyniki z oznaczeń gęstości pomieszczam w następujących tablicach, w których kolumna pierwsza wykazuje wagę sztabki szklanéj w powietrzu przy ciśnieniu barometrycznem 760 *mm.* i temperaturze 4°C.; kolumna druga daje wagę ciała w wodzie destylowanéj przy téj saméj temperaturze, a trzecia kolumna — ciężar gatunkowy sztabki.

I.

№ 1.	0,8121 gr.	0,4850	2,482
№ 2.	0,7703 gr.	0,4601	2,483
№ 3.	1,2726 gr.	0,7601	2,483
№ 4.	1,3657 gr.	0,8151	2,480
№ 5.	1,3982 gr.	0,8351	2,483
		średnia arytmetyczna:	2,482

II.

№ 1.	0,8038	0,4803	2,484
№ 2.	0,3853	0,2302	2,485
№ 3.	0,7500	0,4481	2,484
№ 4.	0,4806	0,2872	2,483
		średnia arytmetyczna:	2,484

W tablicach tych umieszczone są tylko ciężary gatunkowe tych sztabek, które się okazały zdatnemi do doświadczeń po hartowaniu. Oznaczywszy ciężar gatunkowy nie hartowanych sztabek, przystąpiłem do hartowania. Proces hartowania prowadziłem w następujący sposób: sztabkę ogrzaną w roztopionym ołowiu do temperatury 410° C., to jest do temperatury, przy któréj szkło zaczyna być miękkiém, wyjmowałem przy pomocy szczypców i szybko pogrążałem w oleju parafinowym, ogrzanym w pierwszéj seryi doświadczeń do 100° C., a w drugiéj do 200°C. Pogrążone w parafinie sztabki wraz z nią ochładzały się zwolna do zwyczajnéj temperatury. W ten sposób zahartowane sztabki badałem powtórnie w aparacie polaryzacyjnym za pomocą kompensatora; przekonałem się, że teraz silnie występowała własność podwójnego załamania. Ze wszystkich sztabek wybierałem te tylko, które w całéj swojéj długości przedstawiały jednakowo silnie rozwiniętą własność podwójnego załamania, o których więc mogłem przypuszczać, że są zupełnie równomiernie zahartowane; poczém przystępowałem do oznaczenia ciężaru gatunkowego tychże sztabek. Otrzymane rezultaty przedstawiają tablice III i IV. Sztabki tablicy III odpowiadają sztabkom tablicy I; mamy w pierwszéj kolumnie ciężar sztabek w wodzie przy tych samych jak powyżéj warunkach, a w drugiéj—ciężar gatunkowy sztabek, hartowanych przy 100°C.; tablica IV wykazuje ciężary gatunkowe sztabek, hartowanych przy 200° C. i odpowiada tablicy II.

III.

№ 1.	0,4868	2,496
№ 3.	0,7628	2,495
№ 4.	0,8181	2,493
№ 5.	0,8382	2,496
№ 2.	0,4617	2,495
	średnia arytmetyczna =	2,495

IV.

№ 1.	0,4816	2,494
№ 2.	0,2309	2,495
№ 3.	0,4493	2,495
№ 4.	0,2880	2,495
	średnia arytmetyczna =	2,495

Z powyższych danych okazuje się:

1) Że założenie, zrobione w części teoretycznéj, iż wpływ końców cylindra może pozostać nieuwzględnionym w formułach, jest usprawiedliwioném przez wyniki doświadczeń, albowiem sztabki różnéj długości, ale tego samego promienia, przy jednakowéj temperaturze hartowania jednakowo zmieniają ciężar gatunkowy. 2) Jeżeli przez $\overline{\sigma}$ oznaczamy średnie rozszerzenie objętościowe, to będzie ono przy hartowaniu odjemném, a mianowicie przy temperaturze hartowania 100° C. $\overline{\sigma} = -0{,}52$; przy temperaturze hartowania 200°C. $\overline{\sigma} = -0{,}48$.

A więc 3) im niższa temperatura hartowania, tém większe ściśnięcie sztabki.

Można by przeto proces hartowania objaśnić może w następujący sposób: Powierzchnia sztabki, szybko ochłodzona, wywiera ciśnienie na wewnętrzne, jeszcze miękkie jądro; to ostatnie przy swojéj wyższéj temperaturze obdarzone jest większą ściśliwością, aniżeli powierzchnia sztabki [1]) a więc ściska się pod naciskiem téj ostatniéj i przechodzi w modyfikacyą allotropiczną, odpowiadającą danemu ściśnięciu przy danéj temperaturze, a odznaczającą się większą sprężystością i wytrzymałością. O ile zmienia się sprężystość, można przekonać się z następującéj tablicy, w któréj pomieszczono wyniki pomiarów wielkości E dla sztabek niehartowanych i hartowanych.

V.

niehartowane	hartowane przy 100°C.
6 729 000	6 609 000
6 669 000	6 573 000
6 755 000	6 641 000
6 731 000	6 612 000
6 718 000	6 592 000
6 723 000	6 603 000

Co do wytrzymałości, to zwiększa się ona prawie o $^1/_3$.

W końcu uważam za właściwe zwrócić uwagę na to, iż z formuł, na początku pracy przytoczonych, okazuje się, iż zmiany molekularne, zachodzące wewnątrz ciała przy hartowaniu go opisanym sposobem, są różne od środka ku powierzchni, czyli że szkło traci swoją jednorodność. Temu więc niewątpliwie przypisać należy, że szkło, hartowane przez de la Bastie'go, chociaż w zwyczajnych wypadkach odznaczało się wielką wytrzymałością, rozpryskiwało się jednak na drobne kawałeczki, gdy uderzało z siłą o ostre a twardsze od siebie ciało. W obec tego, że zmiany molekularne, zachodzące przy hartowaniu wewnątrz ciała, poddanego temu procesowi, postępują równolegle ze ściśnięciem, dochodzimy do przypuszczenia, iż prawdopodobnie, wprowadzając mechaniczne ściskanie szkła, ogrzanego do wysokiéj temperatury i następnie powolnie je ochładzając, możnaby otrzymać szkło, posiadające zalety szkła, hartowanego według sposobu de la Bastie'go, a nie mające wad jego.

[1]) Że ściśliwość szkła zwiększa się w miarę podnoszenia się temperatury, wynika z mojéj niezadługo ukazać się mającéj pracy: Ueber die Elasticität des Glases bei höheren Temperaturen.

Getynga, gabinet fizyczny uniwersytetu;
w Lutym 1889.