

37057

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

STALE NABOROWYWANE
(cementowane borem).

Nakładem Biblioteki Akademii Górniczej
KRAKÓW
1927

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademij Górniczej w Krakowie.

Stale naborowywane
(cementowane borem).

Nakładem Biblioteki Akademji Górniczej

K R A K Ó W

1 9 2 7



~~31227~~ a-b



II. 37057

NCB 10485

I

Jak dziś świat naukowy, techniczny i przemysłowy interesuje się teorią i praktyką lekkich stopów, tak na początku obecnego stulecia całą uwagę techników, przemysłowców i działaczy naukowych zajęły stale stopowe, które wtedy dopiero co wyszły z okresu doświadczeń i znalazły praktyczne zastosowanie na szeroką skalę. Wśród licznych domieszek, dodawanych do żelaza w celu uszlachetnienia, można było znaleźć również i bor. Składało się na to wiele przyczyn. Wśród tych niemal pierwsze miejsce zajmowały właściwości fizyczne i chemiczne samego boru, znajdującego się w układzie perjodycznym obok węgla, przez co chemiczne właściwości obu tych pierwiastków są bardzo podobne. Stąd można było zgóry przypuszczać, że stopy Fe-B będą podobne do stopów Fe-C pod względem swych właściwości mechanicznych ¹⁾

Pierwsi H. Moissan i Charpy zauważyli w r. 1890, że miękka stal, zawierająca 0,17% węgla i 0,58% boru, posiadająca w stanie kuty i wyżarzonym $R = 46 \text{ kg/mm}^2$ i $A = 11\%$, ma po zahartowaniu przy 900° $R = 120 \text{ kg/mm}^2$ i $A = 2,7\%$, a pomimo tego posiada zdolność obróbki mechanicznej. W 1907 r. badał L. Guillet stale zawierające C od 0,2 do 0,6% i B od 0,2 do 1,5% i określił między innymi, że stal zawierająca 0,22% węgla i 0,46% boru, wyża-

¹⁾ Patrz moja prace: „Cementacja borem żelaza, niklu i kobaltu”. Prace Akad. Górń. w Krakowie, zeszyt 15. 1925.

rzona w 900° i zahartowana w 850°, wykazała następujące właściwości mechaniczne, w zależności od zastosowanej obróbki termicznej:

<i>W stanie wyżarzonym</i>	<i>W stanie hartowym</i>
$P = 20,2 \text{ kg/mm}^2$	100 kg/mm^2
$R = 39,6 \text{ „}$	$147,5 \text{ „}$
$A = 27 \text{ \%}$	$6,5 \text{ \%}$
$C = 55 \text{ \%}$	$30,6 \text{ \%}$
$H = 105 \text{ kg/mm}^2$	311 kg/mm^2

Nieco później porównywali prof. M. C z y ż e w s k i i I. M i c h a ł o w s k i twardość (według Brinell'a) stopów żelaza z węglem z twardością stopów żelazo-bor w stanie niezahartowanym i otrzymali następujące wyniki:

<i>Stale Fe-B</i>		<i>Stale Fe-C</i>	
prawie czyste żelazo	86 kg/mm^2	prawie czyste żelazo	86 kg/mm^2
to samo + 0,40% B	108,5 „	to samo + 0,2 % C	108,5 „
„ „ + 0,73 „	175,0 „	„ „ + 0,6 „	175 „
„ „ + 1,21 „	227,0 „	„ „ + 0,91 „	227 „
„ „ + 1,93 „	242,5 „	„ „ + 1,25 „	286 „
„ „ + 3,26 „	318,0 „	„ „ + 1,73 „	271 „
„ „ + 4,32 „	510,0 „	„ „ + 1,90 „	239 „
		+ 2,27 „	184 „

Jak wiadomo, można osiągnąć większą twardość w stopach Fe-C jedynie zapomocą hartowania (idealne maximum około 740 kg/mm^2 przy zawartości węgla około 0,8%). Co się tyczy możliwości zwiększenia twardości stopów Fe-B, zapomocą hartowania to, o ile nam wiadomo, mało to było dotychczas zbadane. Atoli perspektywy w tym kierunku, o ile to można sądzić z wyżej przytoczonych badań Moissan'a, Charpy i Guillet'a, mogłyby być bardzo złudne.

Przeciw zbyt niemu optymizmowi przewidywać w tym kierunku przemawiają pewne fakty, np. wiadomo z praktyki metalurgicznej, że stopy Fe-B wykazują właściwości stali tylko do pewnego stopnia, ściślej mówiąc mają one cechy raczej surowców niż stali. Stopy Fe-B zawierające większą ilość boru posiadają twardość większą niż zwykle surowce, lecz zato mają większą kruchość. Z drugiej strony wiadomo, że stale borowe posiadają mniejszą skłonność do tworzenia jam usadowych. Również wiadomo, że bor łatwo stapia się z żelazem i łatwo redukuje tlenki żelaza jeszcze w stanie płynnym. Dlatego bor, albo stopy Fe-B, podobnie jak krzem albo stopy Fe-Si, może być stosowany jako środek odtleniający przy wytapianiu żelaza. Bor, podobnie jak krzem, wydzieła w stanie wolnym węgiel ze stopów Fe-C. Już stąd można byłoby wnioskować, że bor nie może nadać żelazu jakichkolwiek szlachetnych właściwości, chociaż L. Guillet twierdzi przeciwnie, że w surowcach bor pomaga do zatrzymania węgla w stanie związanym. Stale borowe zawsze wykazują pod mikroskopem mniej perlitu, niżby się tego należało spodziewać z analizy chemicznej. Kowalność stali borowych obniża się znacznie już przy zawartości 0,2% boru i często zwykle uderzenie młotem podczas obróbki na zimno powoduje w tych stalach powstanie rys i pęknięć.

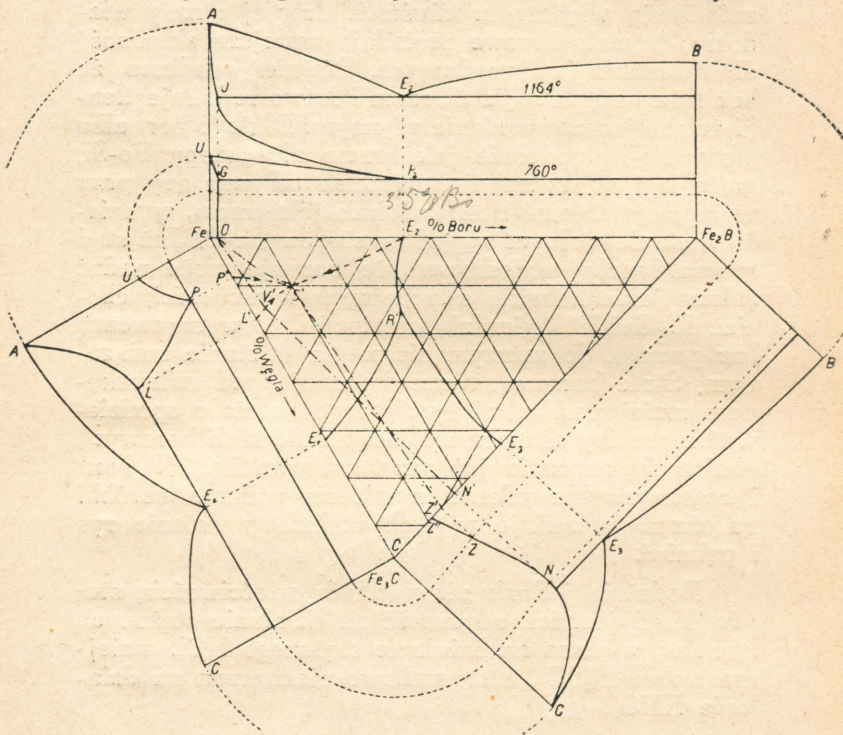
Dodatnią jednak niewątpliwie właściwością stopów Fe-B jest ich odporność na działanie stężonych kwasów, większa na działanie stężonego HCl, mniejsza wobec H_2SO_4 , a stosunkowo nieznaczna na działanie HNO_3 .

Co się tyczy właściwości mechanicznych, to wiadomo, że małe dodatki boru do zwykłego żelaza choć i zwiększają znacznie jego wytrzymałość na rozciąganie, a w jeszcze większym stopniu twardość, lecz równocześnie wzmagają jego kruchość i to znacznie prędzej, niż to zachodzi pod wpływem zwiększania zawartości węgla. Wyniki natomiast hartowania stali

borowych są niewątpliwie znacznie wyższe, niż zwyczajnych stali węglistych.

II

Nad określeniem układu Fe-B i Fe-B-C pracował cały szereg badaczy, jednak nie można dotych-



Rys. 1. Wykres potrójnego układu Fe-B-C.

czas uważać kwestji tej za ostatecznie rozwiązaną. Posiadamy obecnie wykres części potrójnego układu Fe-B-C z obszaru w pobliżu czystego żelaza, najbardziej prawidłowo ułożony przez R. Vogel'a

i G. Tammann'a w r. 1922, jako układ Fe-Fe₃C-Fe₂B. Obaj oni wyszli z prac poprzednich autorów, a głównie G. Hannesena (1914) oraz M. Czyżewskiego i A. Gerdt'a (1915).

Potrójny układ Fe-Fe₃C-Fe₂B przedstawia się według Vogel'a i G. Tammann'a tak, jak to zaznaczono na wykresie 1, gdzie punkt R' jest punktem potrójnej eutektyki, odpowiadającej składowi: 95,8% Fe, 1,5% C i 2,7% B i posiada temperaturę topliwości 1100°. Do tego punktu tej potrójnej eutektyki zbiegają się linie mieszanin podwójnych:

1) E_1R' — wzdłuż której wydziela się podwójna eutektyka, składająca się z kryształów roztworu stałego boru i węgla w „ γ ”-Fe i z roztworu stałego związku chemicznego Fe₂B w węglu żelaza (podwójnych karbidów Fe-B-C);

2) E_2R' — odpowiadająca mieszaninie składającej się z kryształów roztworu stałego boru i węgla w „ γ ”-Fe i związku chemicznego Fe₂B ;

3) E_3R' — dla mieszaniny składającej się z kryształów roztworu stałego związku chemicznego Fe₂B w węglu żelaza i związku chemicznego Fe₂B.

Pierwsza krzywa posiada najwyższy punkt krzepnięcia $E_1=1145^\circ$, druga $E_2=1165^\circ$, a trzecia $E_3=1155^\circ$.

Przy dalszym ochładzaniu stopów bogatych w roztwory stałe: 1) boru węgla „ γ ”-Fe i 2) borku żelaza w węglu żelaza, zachodzi już w stanie stałym wydzielenie kryształów nadmiernych ilości Fe₂B, względnie Fe₃C dopóty, dopóki pozostały roztwór stały nie osiągnie składu potrójnej mieszaniny pseudoeutektycznej (bor-perlit), odpowiadającej punktowi S' o składzie chemicznym: 1,0 C%, 1,0% B, 98,0% Fe. Wtedy przy stałej temperaturze 690° tworzy się potrójny perlit, składający się z 8 części granicznego roztworu stałego boru w „ α ”-Fe (zawierającego 0,08% B), z 3-ch części granicznego roztworu stałego Fe₂B w węglu żelaza, zawierającego odpowiednio do składu punktu Z': 5,5% C, 1,4% B, 93,1% Fe i z jednej części borku żelaza (Fe₂B), któremu odpowiada 8,8% B.

Układ podwójny Fe-B wykazuje istnienie dość szerokiego zakresu roztworów stałych boru w „ γ ”-Fe, który rozszerza się w miarę obniżania temperatury i osiąga swoje graniczne maximum przy temperaturze 760° , odpowiadające punktowi P_2 . Z tego już możnaby było wywnioskować, że ten podwójny układ posiada sprzyjające warunki dla zjawisk dyfuzji boru w żelazie przy temperaturach istnienia allotropowej odmiany „ γ ”-Fe. Stąd wypływa przypuszczenie, że tak zwany proces naborowywania, to jest cementacji borem, może być praktycznie wykonalny.

W skład roztworów stałych wchodzić mogą, według W. Rosenhain'a, Z. Jeffries'a, S. U. Hoyt'a i innych, jedynie czyste pierwiastki, a nie związki chemiczne. Dlatego przyjmować będziemy, że proces naborowywania, odbywający się w temperaturach określonych punktami J (1165°) i U (906°), t. j. w obszarze istnienia „ γ ”-Fe — polega na rozpuszczaniu boru w „ γ ”-Fe. Mechanizm tego rozpuszczania przedstawiamy w sposób następujący: atomy żelaza znajdujące się na samej powierzchni nie są tak sztywnie związane wiązami międzyatomowymi, jak atomy w środku danego kryształu. Wiadomo, że każdy atom należący do siatki przestrzennej w środku kryształu jest związany zapomocą międzyatomowych sił przyciągających ze wszystkimi atomami sąsiednimi. Natomiast atomy znajdujące się na wolnej powierzchni podlegają wpływom przyciągającym atomów sąsiednich z boków, z dołu, lecz nie z góry, i z tego powodu posiadają one część wolnych łączy. Dlatego jeśli tylko zewnętrzne warunki będą sprzyjać temu, aby (w naszym konkretnym wypadku) atom boru znalazł się w najbliższym sąsiedztwie wolnej powierzchni żelaza, to międzyatomowe siły przyciągające zaczną działać pomiędzy atomem boru a atomem żelaza, a siły te są większe pomiędzy różnorodnymi atomami, niż pomiędzy jednorodnymi (prawo kontrastu, lub jak się w życiu codziennem mówi: przeciwności schodzą się) i atom boru stanie się nierozdzielną częścią danej siatki przestrzennej. I jak tylko ukształ-

tuje się jej geometryczna budowa, dzięki wprowadzeniu jednego, dwóch lub kilku atomów boru na wolne miejsca nowoodbudowanej siatki przestrzennej tych składników budowy krystalicznej „ γ ”-Fe, które znajdują się na wolnej powierzchni naborowywanego przedmiotu, to zgodnie z twierdzeniem Z. Jeffries'a (1924) zaczną działać siły przenikania (siły dyfuzji), uwarunkowane ilościowo różnicą koncentracji w zewnętrznych i głębiej leżących warstwach. Pod działaniem sił dyfuzji, występuje proces przenikania boru wgłąb. Rozumiemy go, idąc po myśli Langmuir'a, tak, jak to opisaliśmy w jednym z naszych poprzednich artykułów (patrz Przegląd Gór.-Hut. 1925, str. 222, rys. Nr. 14), t. j. jako obrotowe ślizganie się atomów boru wgłąb dotychczas nieruchomo ułożonych atomów „ γ ”-Fe. Jest to, według naszego zdania, jedyna możliwość wyjaśnienia takiego kolejnego posuwania się obcych atomów wgłąb twardej gromady atomów sztywno ułożonych obok siebie, przy bardzo nieznacznej zmienności parametrów siatki przestrzennej i jej wielkiej odporności przeciw wszelkiego rodzaju działaniom odkształcającym. Obrotowe poruszanie się atomów, odbywające się równocześnie we wszystkich miejscach metalu, wymaga najmniejszej straty sił, koniecznych dla zmiany położenia atomów w sztywnej siatce przestrzennej roztworu stałego. Zupełnie zrozumiałe jest, że w miarę wzrostu temperatury, t. j. w miarę wzrostu ruchliwości atomów, proces tego ślizgania nabiera coraz większej siły. Siła (intensywność) ślizgania (dyfuzji) zależy w znacznej mierze od stopnia plastyczności metalu, t. j. od krystalograficznego ułożenia siatki przestrzennej i od stopnia różnorodności (kontrastowości) samych atomów. Im bardziej są atomy do siebie podobne, tem mniejszą jest możliwość przenikania jednych w drugie; atomy-izotopy, jako bardzo podobne jeden do drugiego, nie wywołują żadnej zmiany w siatce przestrzennej, ponieważ brak pomiędzy nimi różnorodności (kontrastowości), któraby mogła spowodować ślizganie kolumn, t. j. przenikanie.

Charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne boru, węgla i żelaza są następujące:

Wynika stąd, że stopień różnorodności (kontrastowości) pomiędzy atomami boru i żelaza jest znaczny

	B	C		Fe
		diament	grafit	
ciężar właściwy	2,5	2,12	3,52	7,1
ciężar atomowy	10,9	12,0		55,84
objętość atomowa	4,4	3,42		7,1
temperatura topnienia	2400	ok. 3600		1528

i dlatego należy spodziewać się znacznej intensywności w występowaniu sił przenikania przy obrotem poruszaniu się kolumn atomów, i to bardziej w „ γ ”-Fe niż w „ α ”-Fe, ponieważ rozpuszczalność boru w „ γ ”-Fe jest znaczna, podczas gdy rozpuszczalność boru w „ α ”-Fe jest bardzo mała, jak to najoczywiściej wynika z podwójnego układu żelazo-bor.

Powstaje zapytanie, jakich postaci strukturalnych należy się spodziewać, jako wyniku większego lub mniejszego stopnia naborowania?

Z kierunku linii JP_2 wnioskujemy, że rozpuszczalność boru w γ -Fe wzrasta w miarę obniżania temperatury (odwrotnie do tego co zachodzi w układzie Fe-C). Kierunek zaś linii UP_2 wskazuje, że przemiana allotropowa „ γ ”-Fe odbywa się przy coraz to niższych temperaturach w miarę wzrostu ilości rozpuszczonego w „ γ ”-Fe boru i to aż do temperatury 760° przy zawartości boru 3,5%, t. j. do chwili, kiedy przy ochładzaniu tworzy się przy stałej temperaturze perlit borowy.

Mechanizm przenikania boru w żelazo jest następujący: przy temperaturach około 900° do 1100° bor dość łatwo „rozpuszcza się” w „ γ ”-Fe. W miarę obniżania temperatury, wydzielają się wzdłuż linii UP_2 kryształy roztworu stałego boru w „ α ”-Fe o zmiennej zawartości boru — od 0,00% przy 906° do 0,08% przy 760° . Nadmiar roztworu boru w „ γ ”-Fe

tworzy przy tej temperaturze (760°) eutoktoid (perlit borowy) z kryształów granicznego roztworu stałego boru (0,08%) w „ α ”-Fe i ze związku chemicznego Fe₂B.

Na tej podstawie wnioskujemy, że żelazo naborowane w temperaturach od 900° i wyżej i następnie zwolna chłodzone do temperatur zwyczajnych będzie się składać z następujących warstw: 1) eutektycznej (eutektoidalnej) o stałej zawartości boru 3,5%, a przy nieco większych stopniach naborowania powinna wystąpić warstwa nadeutektyczna, składająca się z kryształów Fe₂B, otoczonych mieszaniną eutektyczną; 2) podeutektycznej, w której na tle mieszaniny eutektycznej (eutektoidalnej) są wtopione ziarna granicznego roztworu stałego „ α ”-Fe. Ilość i wielkość ziaren tego ostatniego składnika będzie się zwiększać coraz bardziej w miarę oddalania się od zewnętrznej eutektycznej warstwy ku środkowi; 3) warstwy składającej się wyłącznie z kryształów granicznego roztworu stałego boru w „ α ”-Fe i mieszanych kryształów granicznego roztworu stałego boru w „ α ”-Fe i 4) czystego „ α ”-Fe.

W zależności od temperatury i czasu trwania procesu, czyli w zależności od tego, jaką ilość boru udało się rozpuścić w zewnętrznej warstwie „ γ ”-Fe, mogą powstać kolejno albo wszystkie warstwy, albo — co bywa najczęściej — warstwa podeutektyczna z następującym ciągiem przejściem do warstw czystego żelaza.

Prof. M. Czyżewski opublikował w 1915 r. ciekawą pracę o cementowaniu żelaza zapomocą boru. Miękkie żelazo (0,12% C), w którym wywiercono otwór, napełniono bezpostaciowym borem lub zmielonym na proszek stopem Fe-B (z 19% B). Otwór ten następnie zatknięto czopem żelaznym w celu uniknięcia wpływu atmosfery. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w rurze kwarcowej, z której wypompowano powietrze. Proces prażenia trwał 2 godziny w 950°, co wystarczało, aby otrzymać warstwę naborowaną grubości 1 mm. Badania mikroskopowe wyka-

zały, że pierwsza powierzchniowa warstwa naborowanej części żelaza składała się z samego perlitu borowego o charakterystycznej budowie „choinki”, następna warstwa — podeutektyczna — składała się z perlitu borowego i ferrytu, który zawierał w sobie 0,08% B w stanie rozpuszczonym. Podobnie postąpili T. P. Campbell i H. Fay, naborowując miękkie żelazo ferroborem. Włosi Parravano i Mazzetti naborowali żelazo zapomocą BCl_3 w atmosferze wodoru. W wyniku tych ostatnich prac, otrzymali po jednogodzinnem naborowywaniu w 900° warstewkę o grubości 0,3 mm, która — według ich zdania — cięła szkło.

Autor przeprowadzał swoje badania nad naborowywaniem miękkiego żelaza otaczając je borem, który otrzymał sam przy pomocy klasycznej metody H. Moissan'a, t. j. przez działanie magnezu na bezwodnik borowy. Taki bor bezpostaciowy, możliwie oczyszczony, zawierał niewielkie ilości SiO_2 i TiO_2 , około 1,6% wilgoci i części lotnych (trwałych nawet przy suszeniu do 250°), a prócz tego pewne, stosunkowo niewielkie, ilości nadboranów magnezu.

Powinowactwo boru do tlenu jest ogromne w wysokich temperaturach, w których normalnie proces naborowywania jest jedynie możliwy. W istocie, pierwsze nasze próby, dokonane w atmosferze zwyczajnej bez wolnego przepływu powietrza, wykazały, że już w temperaturze 750° bor pali się spokojnym, ciemnoniebieskim płomieniem pirofosforycznym. Próbnego doświadczenia, robione przy temperaturze do 950° włącznie, nie dawały żadnego skutku borowania. Dopiero po 4 godzinnym procesie w 1000° , gdy przedmiot żelazny był głęboko zanurzony w proszku boru, zauważyliśmy w dolnej części ślady naborowywania na głębokości około 0,025 mm. Stwierdziliśmy w tym wypadku, że bor, spalając się początkowo na powierzchni, dawał grubą warstwę zlepionych tlenków boru, która zapobiegała automatycznie dostępowi tlenu wgłąb i dlatego — kosztem dolnej nieutlenionej części boru — odbywało się zauważone naborowywanie.

W poszukiwaniu odpowiedniej atmosfery, próbowaliśmy oprócz powietrza jeszcze tlenku węgłowego, dwutlenku węgla, gazu świetlnego, metanu, azotu, wodoru i wreszcie próżni.

Okazało się przytem, że praktycznie naborowywanie zachodzi tylko w atmosferze wodoru, a jeszcze lepiej w próżni. W wypadku zastosowania w charakterze atmosfery gazów zawierających węgiel, rozwijają się równocześnie oba procesy: nawęglanie i naborowywanie, co może mieć praktyczne znaczenie w niektórych wypadkach technologicznych. Jednakże należy przytem zaznaczyć, że proces cementacji odbywa się znacznie szybciej i idzie dalej wgląb, niż naborowywanie.

W następującej tabeli zestawiono wpływ otoczenia na wynik naborowywania żelaza w temperaturze 1000° w przeciągu 4 godzin.

Kontrolę procesu przeprowadzaliśmy metalograficznie, t.j. przygotowaliśmy próbkę z przekroju porzeczowego, badaliśmy i mierzyliśmy głębokość warstwy naborowywania pod mikroskopem na matówce aparatu fotograficznego przy powiększeniu 100 *). Wyniki pomiarów przedstawiają subiektywne, średnie wartości z wielu pomiarów. Różnica pomiędzy minimum i maximum głębokości naborowywania bywała bardzo znaczną i w następujących tabelkach podajemy granice tych wahań.

Pierwsze widoczne pod mikroskopem ślady rzeczywistego procesu naborowywania zaznaczyły się występowaniem nowego składnika metalograficznego w postaci klinów, posiadających kierunek od powierzchni żelaza do wewnątrz. Kliny te miały zabarwienie żółtawe i były znacznie twardsze od samego żelaza. Przy polerowaniu, kliny te dały relief podobny do wtrąceń cementytowych, lecz barwa ich była znacznie ciemniejsza od barwy cementytu. Kwas pikrynowy w roztworze alkoholowym (odczynnik prof.

*) Jednak wtedy rachunek nie uwzględnia warstwy roztworu stałego boru w „ α ”-Fe.

TABELA I.

Otoczenie	Średnia głębokość naborowyw. w mm.	U W A G I
Powietrze .	0,025	Powierzchniowa część boru była utleniona na dość znaczną głębokość.
Para wodna	—	Przy wylocie z pieca, wodór zapalał się, bor w łódce był silnie utleniony.
CO	0,019	Równocześnie odbywała się dość głęboko przenikająca, choć słaba, cementacja, występowała warstwa podeutektyczna z zawartością węgla coraz bardziej zmniejszająca się ku środkowi na głębokość 1,260 mm.
CO ₂	0,025	To samo, na głębokość 1,390 mm., Chemiczną stronę tego procesu objaśniamy w sposób następujący:
Gaz świetlny	0,031	I) $CO_3 + C = 2 CO$ $3 CO_2 + 2B = B_2O_3 + 3 CO$
Metan . .	0,038	II) $2CO + n \text{ „}\gamma\text{”} - Fe = \text{roztwór stały } C \text{ w „}\gamma\text{”} - Fe + CO_2$
Azot. . .	0,050	Słabe cementowanie węglem na głębokość 0,756 mm.
Wodór . .	0,114	Słaba, lecz głęboka cementacja do 0,945 mm.
Próżnia. .	0,260	Patrz rys. 2 niewytrawiony, pow. 150X.

W. Iżewskiego) zabarwiał je na ciemno. Te twarde kliny, w postaci „gwoździ kowalskich“, pojawiające się w zewnętrznej warstwie, jako oznaka należytego odbywania się procesu naborowywania żelaza, są to borki — „roztwór stały boru w „ α -Fe” o zawartości granicznej 0,08% B, patrz rys. 2, pow. 150.

Jako skutek poprzedniej serii badań, wynika konieczność prowadzenia procesu naborowywania w atmosferze albo wodoru, albo próżni. I stąd wynika cały szereg trudności praktycznych nie tylko charakteru czysto technicznego, lecz również i ekonomicznego. Można zresztą pokonać jedne i drugie, jeśliby tylko otrzymany przytem produkt rzeczywiście posiadał te

cenne właściwości, o których często i wiele obiecującego mówią w swych pracach poprzedni badacze. W celu wyjaśnienia tychże, przedsięwzięliśmy dalsze badania.

Przy porównywaniu umieszczonych w tabeli II wartości minimum i maximum, rzuca się w oczy ogromna niekiedy różnica pomiędzy nimi. Należy ją w pewnym stopniu przypisać niejednorodności warstw naborowywania. Główna zaś przyczyna, występująca zwłaszcza w wyższych temperaturach, leży w nadzwyczajnej kruchości tych obszarów, które czy to w części, czy też w całości składają się z eutoktoidu. Ponadto obecność samych borków również zwiększa w znacznym stopniu kruchość materiału, chociaż nie tak dalece, jak eutektyka: roztwór stały boru w „ α ”-Fe + Fe₂B.

Rys. 3 (pow. 150 \times) przedstawia dalsze stadium naborowywania powierzchniowego (4 godz. 1020°). Naborowywana warstwa dzieli się na dwie części: zewnętrzną, składającą się ze zwartych krystalicznych konglomeratów borków, i wewnętrzną, składającą się z kryształów tychże borków, wtłoczonych w „ α ”-Fe (porównaj z rys. 2). Wyższe stadium naborowywania przedstawiono na rys. 4 (pow. 50 \times), gdzie widać kolejność warstw: eutektycznej, podeutektycznej i t. d. Podobnie pełnej gamy składników nie spotykałem często w moich badaniach. Na rys. 5 (pow. 450 \times) przedstawiono budowę eutektycznej warstwy. Aby otrzymać podobny obraz, trzeba było zachować wielką ostrożność przy mechanicznym przyrządzaniu próbki przez zalewanie szlakiem lub ołowiem, ostrożne rozpiłowanie, szlifowanie i t. d. W wypadku przeciwnym otrzymujemy powierzchnię bez warstwy eutektycznej, która łatwo odpada podczas przygotowywania (mechanicznego) próbki. Z powodu tej kruchości warstwy naborowanej, powierzchnia naborowanych próbek posiada w większości wypadków postać nierówną, jakby nadgryzioną. Na rys. 6 przedstawiono powierzchnię naborowaną z oderwaną już od ca-

*Wpływ temperatury na wynik naborowywania żelaza w atmosferze wodoru i w próżni
w jednakowym czasie, równym 4 godzinom.*

T A B E L A II.
(głębokość naborowywania w mm).

Temperatura °C.	Żelazo o zawartości 0,075 — 0,08% C.			Stal o zawartości 0,87 — 0,97% C.		
	minimum	maximum	prawdopod. średnia	minimum	maximum	prawdopodobna średnia
<i>a) w atmosferze wodoru</i>						
850	—	—	—	—	—	—
900	0,000	0,045	0,025	0,000	0,010	0,00
950	0,040	0,090	0,045	0,000	0,020	0,01
1000	0,070	0,146	0,114	0,025	0,050	0,04
1050	0,105	0,204	0,110	0,040	0,127	0,10
1100	0,080	0,210	0,140	0,060	0,440	0,22
<i>b) w próżni</i>						
950	0,00	0,05	0,03	0,00	0,04	0,02 ²⁾
975	0,10	0,20	0,12	0,06	0,10	0,06 ²⁾
1000	0,10	1,50	0,26	0,15	0,50	0,30 ²⁾
1020	0,30	1,00	0,60	0,30	1,20	0,80 ³⁾
1040	0,70	2,40	0,90	0,80	1,50	1,10 ²⁾
1060	0,60	1,00	1,60	na wylot ⁴⁾		
1080	0,60	1,60	1,00 ¹⁾	na wylot		
1100	0,40	1,00	0,80 ³⁾	na wylot; zwierzchu stopiło się.		

¹⁾ Rdzeń próbki zmniejszył się w przybliżeniu o 30%, patrz rys.

²⁾ Zauważyliśmy na obwodzie w warstwie naborowanej odtlnienie; ilość węglatego składnika zmniejszała się coraz bardziej.

³⁾ Próbki silnie nadtopiły się; pokrywa składająca się z grubych ziaren borków, słabo spojonych ze sobą, posiadała grubość 2—3 mm.

⁴⁾ Wyraźnie widoczne odwęglanie, idące od powierzchni ku środkowi (patrz rys.). Część środkowa składa się z bardzo grubych ziaren perlitowych, otoczonych jasną (ferrytową) siatką, w której widać biegnące wzdłuż granic kryształów krusze, cienkie żyłki potrójnej mieszaniny eutektycznej.

łości próbki górną warstwą. Poza nią idą dopiero kolejno konglomeraty odstających agregatów, warstwki eutektyki wciskają się głęboko do wnętrza żelaza i odwęglają je (patrz rys. 7, pow. $50\times$).

Naborowywanie nieodtlenionego żelaza (nazywamy go anormalnem, w naszym wypadku zawierało ono 0,197% tlenu) dawało zawsze słabsze skutki i na mniejszą głębokość, a to z tego powodu, że część boru zużyta została na odtlenienie, patrz rys. 8 (pow. $50\times$).

Proces naborowywania wysokowęglistych stali jest bardziej zawily. Rys. 9 (pow. $500\times$) przedstawia naborowaną warstwę stali, zawierającej 0,87% C (w atmosferze wodoru przy 1000° przez 4 godz.), wytrawioną roztworem Cu Cl_2 . Na rys. tym widzimy, że przenikanie boru do wnętrza nadeutektycznej stali odbywa się wzdłuż siatki cementytu. Tworzące się na powierzchni borki żelaza rozpuszczają się w żyłkach cementytowych. W wysokich temperaturach tworzy się podczas procesu naborowywania potrójny żelazo-bor-karbid (roztwór stały boru i węgla w „ γ ”-Fe). Przy większych zawartościach boru, tworzą się pewne ilości potrójnej mieszaniny eutektycznej R (patrz wykres potrójny Fe-Fe₂B-Fe₃C). Podczas powolnego ochładzania nadeutektycznej stali naborowanej, wydziela się nadmiar Fe₂B z roztworu stałego (kryształów mieszanych) boru i węgla w żelazie (boru w karbidzie żelaza) i to tak z kryształów roztworu stałego boru i węgla w „ γ ”-Fe, jak i z odpowiednich składników potrójnej mieszaniny eutektycznej. Skład tych wydzielających się kryształów mieszanych jest zmienny, zawartość rozpuszczonych ilości boru zmniejsza się wraz z obniżeniem temperatury według linii NZ'Z". Przy obniżeniu temperatury do 690° tworzy się nowa mieszanina pseudoeutektyczna S — potrójny bor-perlit kosztem rozpadającej się mieszaniny eutektycznej R. W razie zawartości węgla ponad 1% i boru powyżej 1%, mieszanina ta otacza wtrącenia granicznego roztworu stałego borku żelaza i borków żelaza w żelazo-karbidzie (Z"). W razie zaś mniejszych za-



wartości węgla, pseudoeutektyczna mieszanina potrójna „bor-perlit“ otaczać będzie kryształy granicznego roztworu boru w „ α “-Fe, a przy nadmiarze boru (więcej niż 3,5%) będą widoczne wtrącenia Fe₂B.

Rys. 10 (pow. 50) przedstawia naborowaną warstwę nadeutektycznej stali (0,97% C) przy 1040° przez 4 godz. Widzimy na nim całą gamę zmian w budowie naborowanej warstwy. W lewym rogu powyższego rys. widać warstwę czysto eutektyczną (eutektoidalną); reszta tej stosunkowo grubej warstwy eutektycznej odpadła przy obróbce mechanicznej próbki. Dalej widać tu grubą warstwę podeutektyczną, która składa się początkowo z grubych pasemek roztworu stałego boru i węgla w „ α “-Fe, a dalej już — z wielkich konglomeratów pierwotnych ziaren perlitowych, mianowicie z konglomeratów kryształów roztworu stałego boru i węgla w „ α “-Fe z wtopionymi w nie wtrąceniami perlitowymi, których ilość wzrasta w miarę zbliżania się ku środkowi. Warstwa ta jest warstwą pozornej decementacji. W rzeczywistości węgiel z perlitu został użyty na utworzenie potrójnej pseudoeutektyki. Pojedyncze konglomeraty krystaliczne odgraniczone są od siebie cienką warstewką potrójnej eutektyki, która przenika w tych warunkach badania przez całą grubość próbki.

Rys. 11 (pow. 450 ×) przedstawia budowę potrójnej pseudoeutektyki (próbka niewytrawiona), a zarazem przejście od warstwy eutektycznej do budowy zwykłej nadeutektycznej stali.

Z powyższego wyciągamy następujące wnioski:

1) Proces naborowywania odbywa się normalnie jedynie w próżni, znacznie zaś słabiej w atmosferze wodoru, a nie odbywa się zupełnie w atmosferze powietrza. W atmosferze zawierającej węglowodory lub tlenek węgla zachodzi równocześnie i nawęglanie.

2) Skutki procesu naborowywania zależą od temperatury. Początek przenikania boru w „ γ “-Fe odpowiada praktycznie i teoretycznie temperaturze przemiany allotropowej „ α “ → „ γ “. Wzrost grubości warstwy naborowanej odbywa się mniej więcej prawi-

dłowo do temperatury około 1050° , przy wyższych temperaturach wzrost ten zachodzi coraz gwałtowniej. Zależność od czasu trwania procesu naborowywania nie jest również linjową; w miarę zwiększania czasu trwania procesu naborowywania, zmniejsza się szybkość przenikania boru w żelazo. Szybkość jest tem mniejszą, im niższa jest temperatura procesu.

3) Obecność węgla w żelazie stanowi jak gdyby opór dla przenikania boru w żelazo, i to tem większy, im większa jest zawartość węgla w stali. Opór ten — jak się zdaje — wzrasta wraz ze zwiększaniem czasu trwania procesu.

4) Energiczne naborowywanie, związane z występowaniem eutektycznego składnika (czy to podwójnego eutektoidu, czy też potrójnego), nietylko nie polepsza właściwości mechanicznych żelaza i stali, lecz przeciwnie, doprowadza do osłabienia warstw powierzchniowych, które łuszczą się i łatwo odpadają od całości. W wypadkach naborowywania w wysokich temperaturach (1040° — 1100°), cała próbka staje się kruchą, z powodu pojawienia się kruchych warstewek o budowie eutektoidalnej na granicach konglomeratów krystalicznych (patrz rys. 4, 5, 6 i 7). Naborowywanie stali wysokowęglistych daje wyniki podobne, w formie jeszcze ostrzejszej.

5) Bor nietylko odtlenia żelazo, lecz i odwęglia. Odwęglanie to jest tylko pozorne: węgiel w połączeniu z żelazem i borem tworzy nowe składniki metalograficzne.

W końcu musimy wspomnieć, że R. Vogel i G. Tamman spostrzegli w stopach potrójnych $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_2\text{B}$ wielki stopień bezwładności (małą ruchliwość atomową) przy ustalaniu równowagi przy pomocy wyżarzania, co wpływa ujemnie na tworzenie się i czystość składników metalograficznych, a z drugiej strony wpływa dodatnio na zdolność tych stopów do utwardzania przez hartowanie, zwłaszcza przy małych zawartościach boru (0,02 — 0,08%).

V.

Już przy obecności 0,005% B, zahartowany stop wykazuje według badań R. Vogel'a i G. Tammann'a znacznie większy przyrost twardości w porównaniu ze stałą węglistą. W wyżarzonych jednak stalach, nawet z dodatkami 0,08% B, nie zauważono zwiększenia twardości.

Nasze badania twardości naborowanego żelaza w stanie wyżarzonego i hartowanego doprowadziły do bardzo ciekawych wyników. Należy tu wspomnieć, że za temperaturę hartowania przyjęliśmy temperaturę o 30° wyższą od A_3 żelaza, czyli w danym wypadku 920—930°. W umieszczonej niżej tabeli III podano twardość w jednostkach Brinell'a, przy obciążeniu 750 kg kulki o średnicy 5 mm, w zależności od grubości naborowanej warstwy.

Wyniki mówią same za siebie. Hartowanie naborowanej powierzchni daje nadzwyczajny przyrost twardości. Uważnemu czytelnikowi jedno tylko może wpaść tu w oczy, a to brak łączności pomiędzy oznaczoną głębokością naborowanej warstwy a wzrostem twardości. Że pomiary grubości naborowanej warstwy pod mikroskopem wykazują zmniejszenie naborowanej warstwy, pomimo zwiększania temperatury, to przypisujemy temu, że kruche warstwy górne (eutektyczne, a częściowo i roztworów stałych) odłupują się przy najostrożniejszym nawet mechanicznym przygotowywaniu próbki. Jasne jest, że pomiary twardości pozostałej podeutektycznej warstwy w stanie wyżarzonego wykazują prawie jednakowe wartości. Słaba dążność do zwiększenia twardości, niezależnie od zmniejszenia „pozornej” pozostałej grubości naborowanej warstwy, powinna już dać nam powód do przypuszczenia, że za widoczną pod mikroskopem warstwą naborowywania idzie jeszcze jedna warstwa roztworów stałych boru w „ α ”-Fe, nie dająca się zauważyć pod mikroskopem przy zwykłych obserwacjach. Gwałtowne wzrastanie twardości hartowanej warstwy

TABELA III.

T-ra (4 g.)	Głębokość naborowanej warstwy w mm.	Twardość w kg/mm^2 w stanie wyżarzonym	Nadwyżka w stos. do twardości wyżarzonego żelaza w kg/mm^2 .	Twardość żelaza w stanie hartowanym w kg/mm^2 .	Nadwyżka w stos. do twardości hartowanego żelaza w kg/mm^2 .
—	czyste żelazo	84	—	139	—
1960	0,05	106,5	22,5	171	32
1000	0,26	109	25	178	39
1040	0,90	109	25	228	89
1080	1,00	109	25	285	146
1120	0,80	113	29	321	182
1160	0,70	118	34	375	236

naborowanej potwierdza te wywody w doskonały sposób.

Porównamy teraz (tab. IV) wyniki naborowywania żelaza miękkiego i stali narzędziowej ($C = 0,9$; $Mn = 0,22$; $Si = 0,02$; $S + P = \text{ślady}$).

Przy naborowywaniu wysokowęglistej stali narzędziowej, należy zaznaczyć stosunkowo znacznie mniejszy wzrost twardości i w stanie wyżarzonym, i tem bardziej w stanie hartowanym, co zgadza się z przytoczonymi wyżej wywodami, że obecność węgla stanowi jak gdyby opór dla przenikania boru w żelazo.

Przejsięcie roztworu stałego boru w „ α ” -Fe w roztwór stały boru w „ γ ” -Fe i powstanie martenzytu z tego ostatniego podczas hartowania nie nasuwa większych trudności. Jednak eutektyka Fe-FeB₂ i, co prawidłowiej, związek chemiczny (FeB₂) w roztwór stały „ γ ” -Fe wogóle nie przechodzą i w stalach hartowanych pozostają w swych charakterystycznych postaciach metalograficznych (por. rys. 12 i 13 pow. 150 \times z rys. 4, 5 i 6). Ten składnik metalograficzny, nadający naborowanej powierzchni w stanie hartowanym nadzwyczajną kruchość, nie jest wcale pożądanym.

TABELA IV.

T-ra i czas naborowywania	Żelazo miękkie (C = 0,09%)		Stal (C = 0,9%)	
	stan wyżarzony	stan hartowany	stan wyżarzony	stan hartowany
Nienaborowane	84, t. j. 100 jednostek	139, t. j. 100 jednostek	241,5, t. j. 100 jednostek	600, t. j. 100 jednostek
1000 ^o — 4 godz.	109 „ 130 „	178 „ 122 „	285 „ 120 „	714 „ 119 „
1040 ^o „	109 „ 130 „	228 „ 164 „	285 „ 120 „	714 „ 119 „
1088 ^o „	109 „ 130 „	285 „ 205 „	301,5 „ 125 „	714 „ 119 „

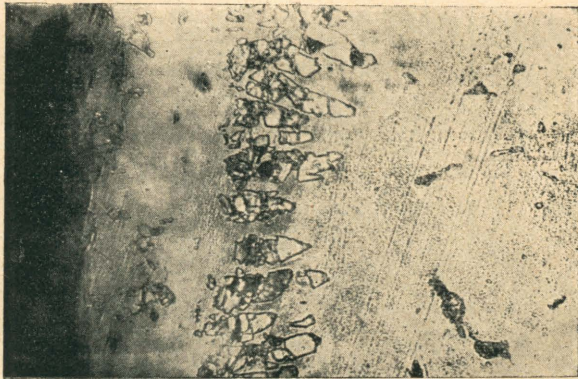
Naborowana warstwa w wysokowęglistej stali wykazuje coś podobnego. Wtrącenia roztworu stałego boru w karbidzie żelaza (boru i węgla w „ α ”-Fe) pozostają po zahartowaniu nienaruszone, pomimo że temperatura hartowania była dostatecznie wysoka (p. rys. 14, pow. 150 \times , próbka słabo wytrawiona kwasem pikrynowym). Te odporne na działanie wysokich temperatur wtrącenia powodują znaczną kruchość powierzchni naborowanej.

Racjonalny przebieg naborowywania, czy to miękkiego żelaza, czy też stali węglistej, powinien być taki, aby unikać tworzenia się na obwodzie tych kruchych składników. Jedyne uzasadnione zastosowanie procesu naborowywania może być w tych wypadkach, gdy zatrzymamy proces w chwili utworzenia się grubszej lub cieńszej warstwy borków (bez żyłek eutektycznych). To da nam żądane utwardzenie i nie spowoduje powstania tych fatalnych objawów kruchości i łuszczenia się, które niezmiennie towarzyszą powstawaniu na powierzchni eutektoidu, nawet w postaci warstwy podeutektycznej.



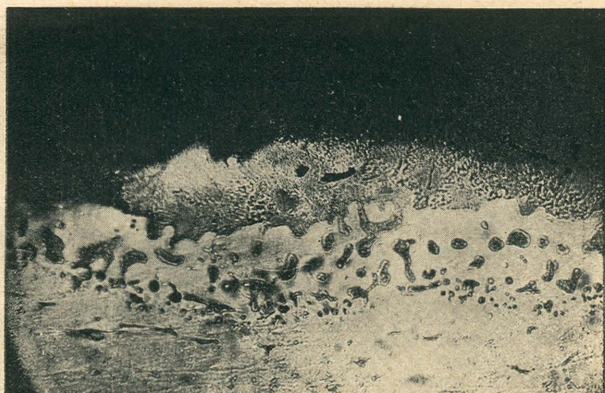
Rys. 2.

Pow. 150 — kr.



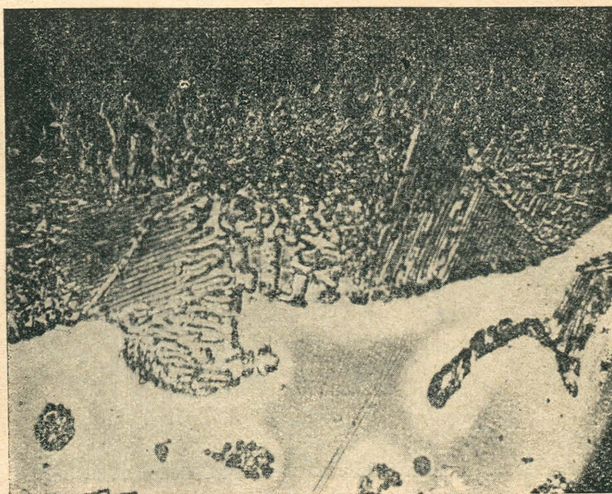
Rys. 3.

Pow. 150 — kr.



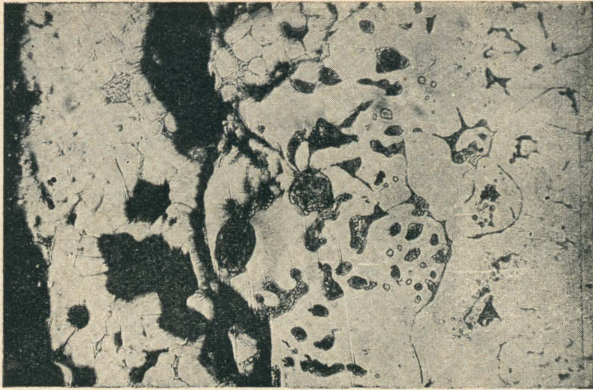
Rys. 4.

Pow. 50 — kr.



Rys. 5.

Pow. 450. — kr.



Rys. 6.



Rys. 7.

Pow. 50 — kr.



Rys. 8. Pow. 50 — kr.

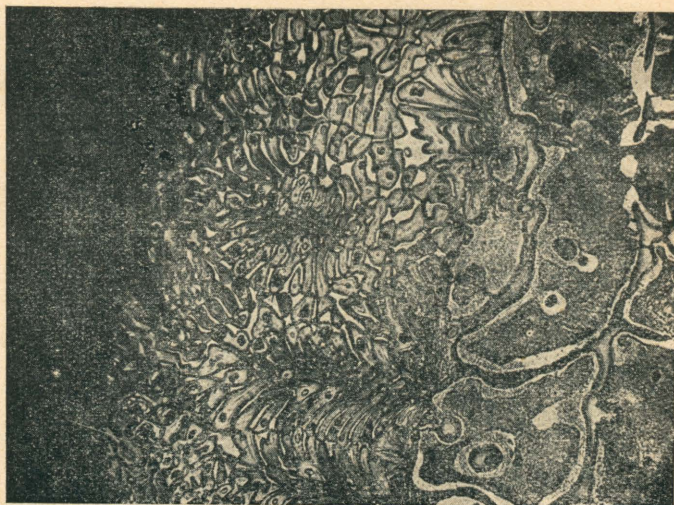


Rys. 9. Pow. 500 — kr.



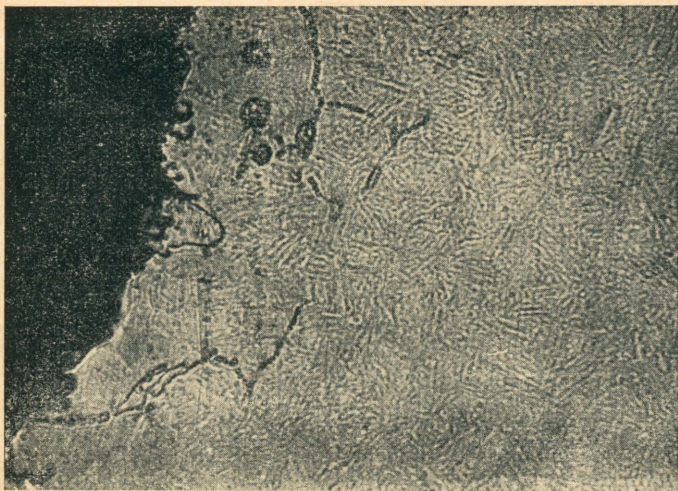
Rys. 10.]

Pow. — 50 kr.



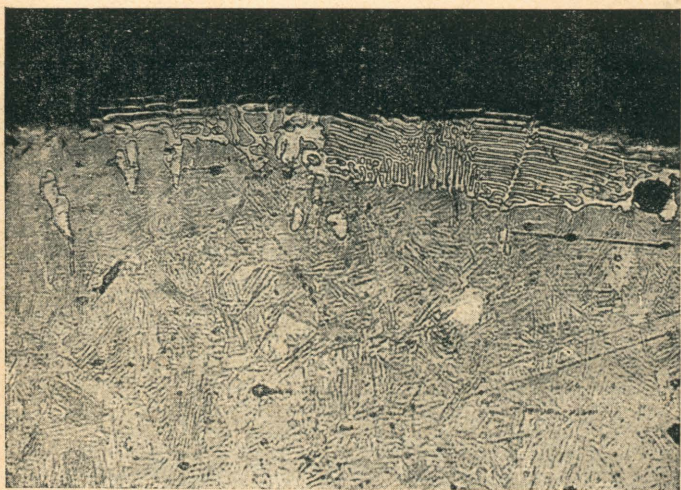
Rys. 11.

Pow. 450 — kr.



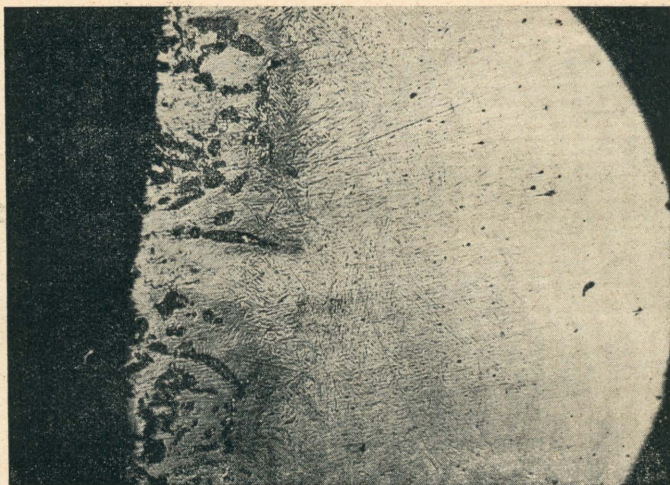
Rys. 12.

Pow. 150 — kr.



Rys. 13.

Pow. 150 — kr.

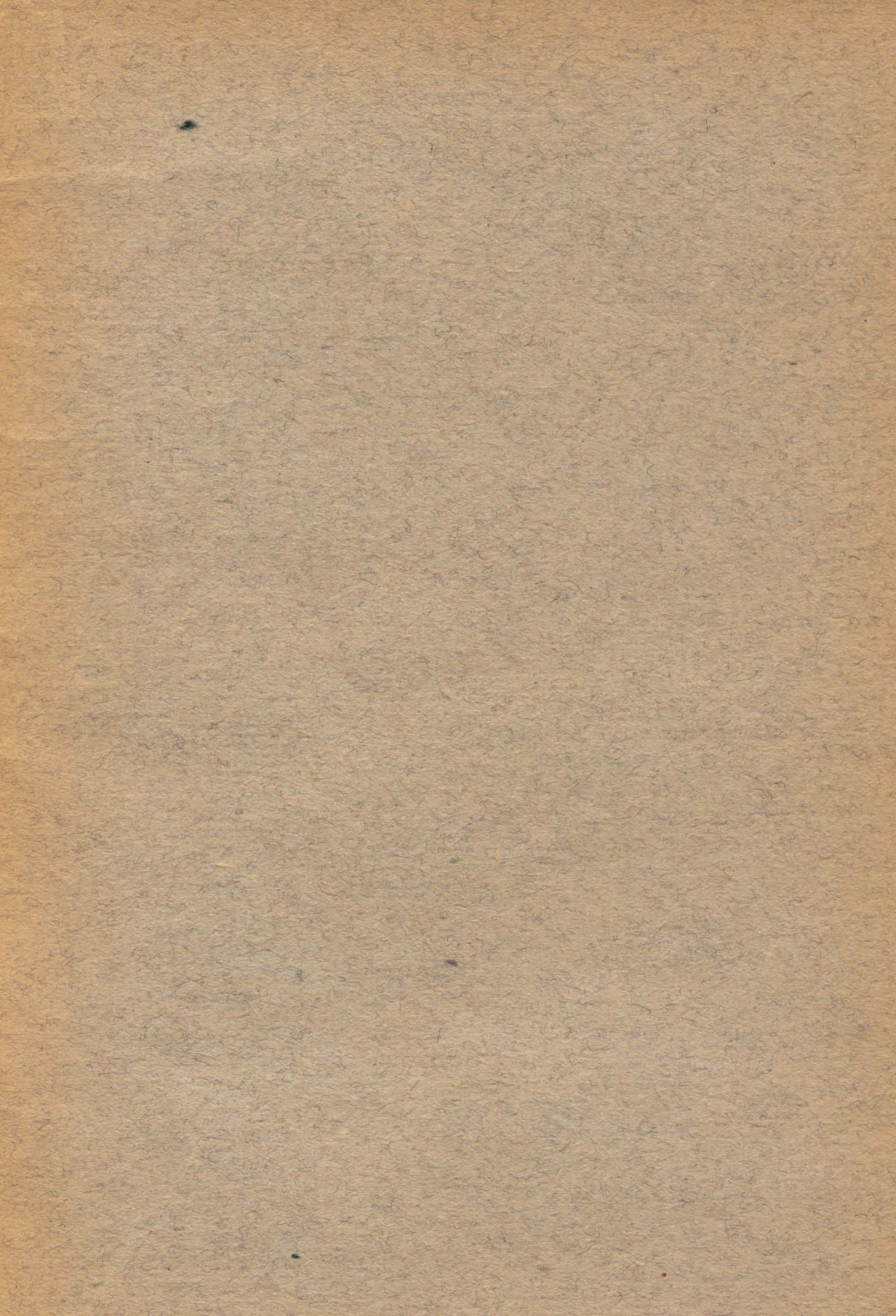


Rys. 14.

Pow. 150 — kr.







BIBLIOTEKA
GŁÓWNA



AKADEMII
GÓRNICZO
HUTNICZEJ

11 37057

Nie

wypożycza się

NJB 10485