

37046

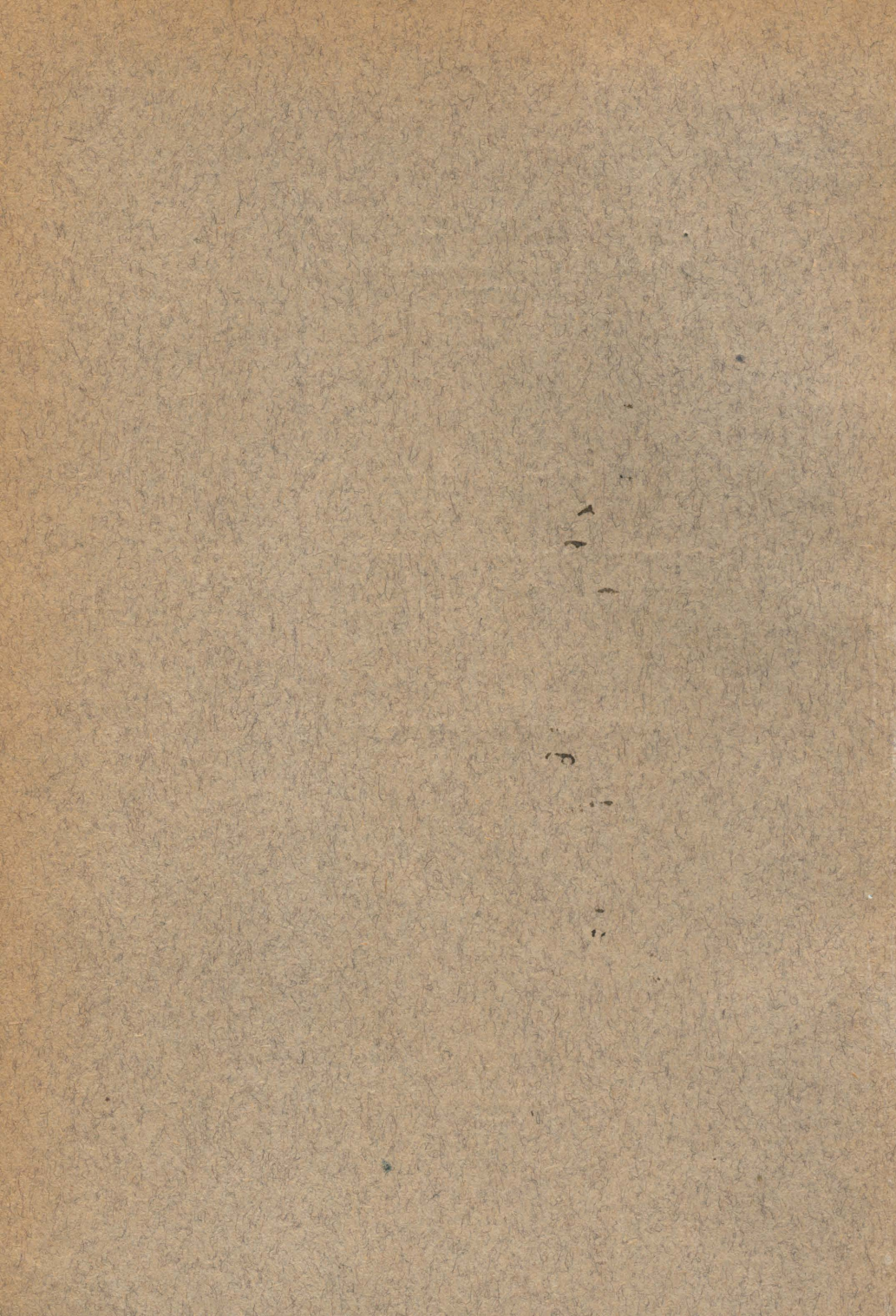
I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

STALE NABERYLOWYWANE.

(Odbitka z „Przeglądu Technicznego”).

**WARSZAWA
1927.**



Format normalny
Rs (210×148).

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

STALE NABERYLOWYWANE.

(Odbitka z „Przeglądu Technicznego“).

W A R S Z A W A
1 9 2 7



II. 37046



NZB 10474

31230 a-b

Beryl (ciężar atomowy 9,02) należy do bardzo interesujących, lecz mało zbadanych metali.

Beryl jest metalem rzadkim, lekkim, a trudności otrzymania go w postaci metalicznej są bardzo wielkie. Ciężar właściwy Be według R. Abegg'a ¹⁾ wynosi 1,85, czyli jest on lżejszy od glinu (2,7) i krzemu (2,34), lecz nieco cięższy od magnezu (1,74), a znacznie cięższy od litu (0,54). Z tych też założeń prawdopodobnie wychodząc, uważa się beryl za pierwiastek pokrewny z jednej strony do magnezu i glinu, z drugiej do litu.

Jednakże G. Oosterheld ²⁾, opierając się na swoich badaniach oraz na badaniach F. Fichter'a ³⁾ i jego uczniów, twierdzi, że beryl jest mało podobny do glinu i magnezu pod względem swych właściwości. Beryl jest o tyle twardy (twardość glinu, magnezu i berylu ma się tak do siebie, jak 20:29:60—70), że rysuje szkło, a kruchym staje się już w zwykłych temperaturach, niezależnie od stopnia czystości. od barwy srebra. Atomowa objętość jego wynosi 4,8, t. j. jest bardzo bliską objętości atomowej boru

¹⁾ Handb. d. anorg. Chemie, Lipsk 1905 II. U. R. Evans w książce swej: Metals and Metallic compounds, London 1923, vol. II. 94-99, podaje ciężar właściwy berylu = 1,793.

²⁾ a) Ueber den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme des Berylliums i b) Ueber die Liegerungen des Berylliums mit Al, Cu, Ag i Fe. Z. f. An. Chemie. 97, 1916, 1-40.

³⁾ Z. f. An. Chemie 93, 1915, 84.

(4,4) i węgla (3,42). Można by stąd wnioskować o zdolności berylu, podobnie jak boru i węgla, do przenikania wgłąb siatki przestrzennej żelaza, tembardziej, że układ podwójny Fe-Be jest w znacznym stopniu podobny do układu Fe-C, zwłaszcza w zakresie istnienia γ -Fe.

Do roku 1916 przy oznaczaniu fizycznych właściwości berylu pracowano ze znacznie zanieczyszczonym materiałem. Z tego powodu, w określeniach jego fizycznych i chemicznych właściwości, istniała znaczna rozbieżność. Pierwszy G. Oesterheld otrzymał dostatecznie czysty beryl metaliczny (99,5%) i określił, że temperatura jego topnienia wynosi $1278 \pm 5^{\circ}$, a ciepło topienia — 341 *kal*. Ciepło właściwe Be przy 62° wynosi 0,42, a ciepło reakcji utleniania 131 *kal*. To określenie temperatury topnienia znalazło potwierdzenie w późniejszych pracach. Stock, Praetorius i Priess ⁴⁾ powtórzyli badania temperatury topnienia czystego berylu i oznaczyli ją jako równą 1280° . Fischer i Brünner ⁵⁾ oznaczyli 1530° jako temperaturę wrzenia berylu. Przewodność elektryczna czystego berylu jest 12 razy mniejsza od przewodności czystej miedzi.

Sproszkowany beryl spala się ze znacznym efektem świetlnym. W kawałkach natomiast, nawet przy bardzo silnem podgrzewaniu, utlenia się jedynie na powierzchni; utworzona przy tem warstewka tlenku berylu ochrania głębiej leżące warstwy metalu od dalszego utleniania. Beryl nie rozkłada wody, jak to czyni glin i magnez, lecz pokrywa się warstewką ochronną wodorotlenków. W kwasach rozcieńczonych beryl rozpuszcza się: łatwo w HCl, trudniej w H_2SO_4 , zaś kwas azotowy prawie nie działa na beryl we wszystkich stężeniach i to nawet przy nagrzewaniu. Wodne roztwory zasad (NaOH, KOH) rozpuszczają beryl z wydzielaniem wodoru. Amoniak jednak nie rozpuszcza berylu.

⁴⁾ Artykuł w Z. f. Metallkunde 1925, 408.

⁵⁾ Z. f. An. Chemie. 93, 1915, 84.

Haloidy działają na beryl, przy podgrzewaniu nawet silniej.

W przyrodzie spotyka się ⁶⁾ beryl przeważnie w postaci krzemianów: beryl (szmaragd, turmalin, topaz, akwamarin) $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, phenacyt $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$, rzadziej w połączeniu z metalami rzadkimi, np. gadolinit $\text{Be}_2\text{Fe}(\text{YO})_2(\text{SiO}_4)_2$, lub w postaci aluminu (chryzoberyl) $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾.

Beryl można otrzymać: 1) albo zapomocą redukcji BeCl_2 potasem metalicznym (według Wöhler'a) lub sodem metalicznym (według Debray'a) w atmosferze wodoru. Reakcja przebiega z większym wydzieleniem ciepła. Otrzymywany produkt bywa jednak silnie zanieczyszczony. 2) Przez stapianie fluorków berylu i fluorków potasu (sodu), t. j. $\text{KFl} \cdot \text{BeFl}_2$, albo $\text{NaFl} \cdot \text{BeFl}_2$ + pewien procent BeO ⁸⁾ z NaCl . Po ukończeniu procesu stapiania, wyługowuje się stop wodą, a kryształy berylu metalicznego pozostają na spodzie. 3) Przez redukcję świeżo przygotowanego BeO zapomocą metalicznego magnezu w strudze wodoru; otrzymywany przy tem beryl metaliczny bywa silnie zanieczyszczony krzemem z tygla. 4) Zapomocą elektrolizy ogniowej. Jako elektrolit służy BeCl_2 ; proces odbywa się w żelaznym lub lepiej niklowym tyglu, który służy jako katoda. Ostatnia metoda jest obecnie jedną z najbardziej doskonałych. W ten sposób otrzymał G. Oesterheld swój beryl, który następnie rafinował w elektrycznym piecu próżniowym, w atmosferze wodoru rozrzedzonego, przez przetapianie i doprowadził do czystości 99,5%.

Należy tutaj zaznaczyć, że BeO otrzymywany z $\text{Be}(\text{OH})_2$ zapomocą prażenia przy 440° , stanowi lekki, o wielkiej objętości właściwej proszek (cięż. właś. 2,964) bardzo ogniotrwały (punkt topl. 2525°),

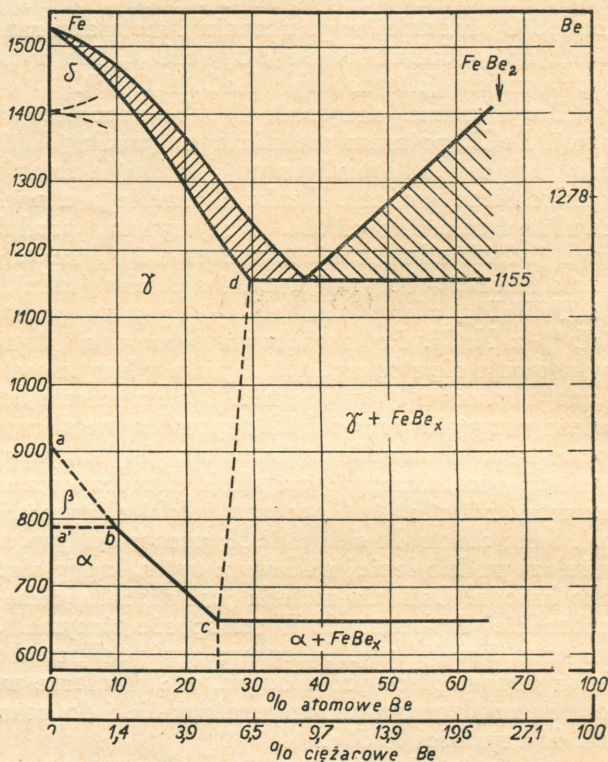
⁶⁾ U. R. Evans. „Metals and Metallic Compounds” vol. II. 1923, 94-99.

⁷⁾ Dr. Kurt Illig — „Beryllium und seine Herstellung. Z. f. Metallkunde 1926. 159-160.

⁸⁾ M. Mc. Keelon. Jour. Inst. of Metals, XXXI. 448.

nadzwyczaj twardy, twardszy od Al_2O_3 . Tak samo twardym i ogniotrwałym jest i Be_2SiO_4 .

W 1915 r. G. Osterheld opracował układ podwójny Fe-Be i doprowadził go do zawartości



Rys. 1.

27,1% wag. Be (70% atom.). Układ ten pokazano na rys. 1. Dla stopów Fe-Be znajdujemy tu podobieństwo z układem Fe-C w zakresie żelaza γ .

Z podanego wykresu wynika, że rozpuszczalność berylu w γ -Fe jest dość znaczna i osiąga swe maximum w temperaturze 1155°, t. j. w tempera-

turze tworzenia się eutektyki. Eutektyka ta odpowiada 9,2% wag. (38,4% atom.) berylu i składa się z granicznego roztworu stałego berylu w γ -Fe, o zawartości 6,5% wag. (29,9% atom.) Be i związku chemicznego FeBe_2 , zawierającego 66,6% Be. Temperatura topnienia tego związku chemicznego (FeBe_2) wynosi około 1400—1450°.

W miarę obniżania temperatury, rozpuszczalność berylu w γ -Fe zmniejsza się nieco i wynosi przy 650° 24% atom. Roztwór stały berylu w γ -Fe rozpada się w tej temperaturze i tworzy eutektoid, składający się z α -Fe i związku chemicznego FeBe_2 . Magnetyczna przemiana żelaza w stopach z berylem obniża się do 170°.

Procesy zachodzące podczas przemiany allotropowej żelaza $\gamma \rightarrow \alpha$ w stopach Fe-Be badał G. Oosterhold. Badania te jednak nie są tak szczegółowe, aby można było uważać zagadnienie to za zupełnie rozstrzygnięte. Nasze badania nad cementacją żelaza przy pomocy berylu potwierdzają prawie zupełną nierozpuszczalność berylu w α -Fe, atleli jest rzeczą bardzo możliwą, że na podobieństwo rozpuszczalności nieznacznej ilości węgla w α -Fe, posiada i beryl jakąś graniczną rozpuszczalność w α -Fe. Nie ulega wątpliwości, że beryl sprzyja przechodzeniu węgla w roztwór stały α -Fe, co w dalszym ciągu poprzemy szeregiem odpowiednich mikrofotografij.

Już z tej prostej przyczyny, że beryl jest metalem dosyć rzadkim, a otrzymanie go również nie jest proste i łatwe, trudno liczyć na większe lub mniejsze zastosowanie przemysłowe i praktyczne tych podwójnych stopów berylu z innymi metalami. Z tego powodu poniższe badania mają, według naszego mniemania, w większym stopniu znaczenie teoretyczne, a to ze względu na wielkie podobieństwo do procesu nawęglania, a również i naborowywania żelaza.

Jak (już wspominaliśmy wyżej, układ Fe-Be posiada wiele podobieństwa do układu Fe-C. Ze

względem na swą objętość atomową, heksagonalny beryl stoi dosyć blisko do sześciennego węgla. Oprócz tego ma tu miejsce znaczna rozpuszczalność w γ -Fe, podobnie jak u węgla, a małe objętości atomowe berylu i węgla w porównaniu do dużej objętości atomowej żelaza (t. j. warunek kontrastowości, różnorodności) sprzyjają przechodzeniu atomów węgla i berylu przez sztywną siatkę przestrzenną γ -Fe, czy to zapomocą zastępowania odpowiednich atomów w siatce przestrzennej metalu rozpuszczalnika, i następnie ruchów obrotowych oraz poślizgów, czy też w drodze bezpośredniego wędrowania tych małych atomów w przestrzeni międzyatomowej. I w jednym i w drugim wypadku należałoby oczekiwać dodatnich wyników przy procesie powierzchniowego naberylowywania żelaza, co znalazło zupełne potwierdzenie w naszych badaniach.

W pracach naszych posługiwaliśmy się berylem sproszkowanym otrzymanym z firmy E. Merck. Badania bezpośredniego naberylowywania żelaza w atmosferze powietrza doprowadziły naturalnie do wyników ujemnych, ponieważ sproszkowany beryl spalał się w wysokich temperaturach bardzo łatwo, przy dostępie tlenu powietrza. Dlatego badania nasze przeprowadzaliśmy w próżni, podobnie do badań z naborowywaniem żelaza.

W celu oszczędności cennego materiału, zastrzymaliśmy się po kilku próbach na następującym sposobie prowadzenia procesu: przygotowywaliśmy łódkę z miękkiego żelaza (C-0,095%) z płaskim dnem drażonym o głębokości 5 mm, szerokości 10 mm i długości 35 mm, wypełnialiśmy ją sproszkowanym berylem⁹⁾, z wierzchu zaś przymocowy-

⁹⁾ O analizie berylu patrz: Hubert Britton — Analyst. 1922, 47, 50—60. Artykuł J. Inst. of. Metals 1922 XXVIII 696—697. Mr Britton wskazuje na trzy sposoby ilościowego oddzielenia berylu od glinu: 1) działaniem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, — przy nadmiernych ilościach tegoż na zimno osadza się jedynie Al. 2) Stopieniem z Na_2CO_3 , w którym

waliśmy nitami płaską pokrywkę. Takie skrzynki, naładowane sproszkowanym berylem, umieszczano w piecu Heraeus'a, zbudowanym tak, jak to opisano w badaniach naszych nad naborowywaniem w próżni¹⁰⁾. Po skończeniu procesu nagrzewania i po ochłodzeniu w piecu do temperatur pokojowych, otwierano próbki, ścianki łódki zestrugiwano, a dolna i górna naberylowana powierzchnia po zbadaniu twardości metodą Brinell'a przechodziły do badań metalograficznych w stanie wyżarzonym i hartowanym. W tym celu przecinano próbki na 2 części. Przyjęliśmy 920—930° jako temperaturę hartowania, t. j. w przybliżeniu o 30% wyższą od A_3 dla danego żelaza.

Głębokość naberylowania mierzono na matowym szkle mikroskopu w powiększeniu 100. We wszystkich wypadkach udanego przebiegu naberylowywania mieliśmy na obwodzie warstwę naberylowaną w postaci roztworu stałego, w którą był wtrącony nowy składnik metalograficzny ($FeBe_2$) w ilościach zmiennych, mianowicie zmniejszający się stopniowo od pewnego maximum na obwodzie, w miarę posuwania się w głąb próbki. Potem następowała warstwa przejściowa, w której miejscami znajdowały się większe lub mniejsze skupienia o budowie eutektycznej. Rys. 2 (pow. 75 $\times$) przedstawia ogólny widok powierzchni naberylowanej. Na obwodzie znajduje się warstwa nadeutektyczna, w której na tle roztworu stałego (berylu w α -Fe) rozrzucone są kropeczki związku chemicznego $FeBe_2$. Rys. 3 (pow. 300 $\times$) przedstawia warstwę nadeutektyczną. Następnie idzie warstwa podeutektyczna, w której rozrzucone są skupienia eutektoиду. Rys. 4 (pow. 450 $\times$) obrazuje charakter tych sku-

beryl również nie rozpuszcza się i 3) w mieszaninie kwasu solnego i eteru Be rozpuszcza się, zaś Al pozostaje w osadzie. Posługiwaliśmy się pierwszą metodą.

¹⁰⁾ Patrz moją pracę: „Cementacja borem żelaza, niklu i kobaltu”. Prace Akad. Górń. w Krakowie. Zeszyt 5, 1925.

pień eutektoidalnych. Znamienne jest dla wszystkich podobnych wolno chłodzonych naberylowanych powierzchni żelaza, że na próbkach poprzecznych, po wytrawieniu (kwasem pikrynowym lub azotowym w roztworze alkoholowym), wychodzą od obwodu w kierunku prostopadłym, t. j. w kierunku przenikania berylu w żelazo jakby łańcuchy o budowie eutektoidalnej. Łańcuchy te (drogi) łączą znajdujące się na ich drodze skupienia eutektoidalne (patrz rys. 4), a następnie gubią się gdzieś we wnętrzu materiału poddanego naberylowaniu.

Naberylowana warstwa robi wrażenie odwęglonej. Spotykamy się tu ze zjawiskiem podobnym jak przy naborowywaniu. Jak się zdaje, węgiel i beryl, współdziałając, pozostają w oznaczonych ilościach w roztworze stałym α -Fe; ten potrójny roztwór stały stanowi główną masę warstwy naberylowanej.

Głębokość naberylowanej warstwy zależy naturalnie od wszystkich czynników działających, a głównie od temperatury, czasu, a następnie od stężenia (koncentracji) środka cementującego (karboryzatora). Poniższa tabela, w której umieszczono dane doświadczalne, w zupełności potwierdza powyższe wywody. Czas trwania naberylowywania, wyłączając czas rozgrzewania pieca i studzenia, licząc jedynie czas trwania przebiegu przy temperaturze naberylowywania, wynosił 4 godz.

T-ra °C	Grubość naberylowanej warstwy w mm		
	minimum	maximum	średnia
920	0,04	0,06	0,05
960	0,10	0,18	0,14
1000	0,15	0,25	0,20
1040	0,25	0,35	0,30
1080	0,36	0,48	0,42
1120	0,50	0,70	0,60
1160	0,70	0,90	0,80

Twardość naberylowanej powierzchni określiliśmy według Brinell'a przy obciążeniu 750 kg na kulkę o średnicy 5 mm. Dane, określone w zależności od grubości warstwy naberylowanej, umieszczono w poniższej tabeli.

Głębokość naberylowanej warstwy w mm	Twardość powierzchni według Brinell'a w stanie wyżarzonym w kg/mm ²	Przyrost twardości w stosunku do nienaberylowanej próbki w kg/mm ²	Tward. pow. według Brin. w stanie hartowanym, w kg/mm ²	Przyrost tward. w stosunku do nienaberylowanej próbki, w kg/mm ²
żelazo nienaberyl	84	—	139	—
0,05	111	27	156	17
0,14	115,5	31,5	163,5	24,5
0,20	118,0	34	171	32
0,30	139	55	188	49
0,42	146	62	192	53
0,60	156,5	72,5	248	109
0,80	208	124	276	137

Należy tu wspomnieć o ciekawem zjawisku: podczas nacisku kulki aparatu Brinell'a na naberylowaną powierzchnię dawało się słyszeć wyraźnie charakterystyczne skrzypienie kryształów naberylowanej powierzchni, odkształcających się pod naciskiem kulki, podobne do tego, jakie spostrzegamy przy zginaniu pałeczek Sn, Cd, Zn. Według naszego zdania, to zjawisko skrzypienia było bardziej wyraźne, niż u cyny. Cała okolica odcisku kulki Brinell'a pokryta była rysami. Rysy te rozchodziły się kolisto; obszar ich działania rozprzestrzenia się na znaczną powierzchnię poza odciskiem kulki Brinell'a, a kierunek pęknięć prowadzi w głąb metalu, patrz rys. 5 (pow. 20 X).

Po zahartowaniu, przedstawia się naberylowana powierzchnia miękkiego żelaza w postaci dość znacznie jednorodnego roztworu stałego, poprzecinanego regularnym systemem granic kryształów, idących od obwodu promieniowo do środka. Wewnątrz poszczególnych konglomeratów krystalicz-

nych zauważyć można cały szereg utworów bliźniaczych, w kierunkach, z których jeden w danym kryształe zawsze jest dominujący (patrz rys. 6, pow. 150 $\times$). Jeśli stopień naberylowania był znaczny i na obwodzie znajduje się silna warstwa pod-eutektyczna, to—w zależności od wysokości i czasu trwania nagrzewania przed hartowaniem — może część wtrąceń FeBe_2 pozostać na obwodzie nierozpuszczoną (lub wykryształizowaną podczas ochładzania, t. j. przy niedostatecznie szybkim hartowaniu). Ten składnik metalograficzny jest nadzwyczaj kruchy i łatwo odpada na obwodzie.

Przy naberylowywaniu twardej, węglistej stali (C—0,9%), tworzy się na obwodzie warstwa nadeutektyczna, w której na tle petrójnej eutektyki $\text{Fe-FeBe}_2\text{-Fe}_3\text{C}$ (patrz rys. 7, pow. 150 $\times$), widać wtrącenia związku chemicznego (ciemne plamki) i roztworu stałego berylu i węgla w żelazie α (jasne plamki). Rys. 8 (pow. 450 $\times$) wykazuje jedne i drugie w większej skali. O charakterze chemicznym tego nowego składnika metalograficznego nie można niestety powiedzieć nic ścisłego. Układ potrójny Fe-C-Be nie jest dotychczas opracowany i narazie można tylko przypuszczać, że ten związek chemiczny będzie podwójnym karbidem berylu i węgla.

O głębokości przenikania berylu w twardą, węglistą stal można sądzić z umieszczonych poniżej danych:

T-ra	grubość naberylowanej warstwy w mm		
	minimum	maximum	średnio
960	0,00	0,08	0,06
1000	0,08	0,20	0,13
1040	0,15	0,34	0,20
1080	0,24	0,42	0,36

Jeśli porównywać widoczne pod mikroskopem wyniki naberylowywania twardej stali z wynikami otrzymanymi na miękkim żelazie, to okazuje się, że proces naberylowywania twardej stali przebiega

niewielu wolniej, niż proces naberylowywania miękkiego żelaza. Doznaje się takiego wrażenia, jak gdyby obecność węgla w siatce przestrzennej żelaza γ stanowiła czynną przeszkodę dla przenikania berylu w głąb już zniekształconej przez węgiel siatki przestrzennej.

Twardość naberylowanej stali węglistej w stanie hartowanym i wyżarzonym zmienia się w ten sposób:

	w stanie wyżarzonym		w stanie hartowanym.	
	twardość w kg/mm^2	przyrost twardości w kg/mm^2	twardość w kg/mm^2	przyrost twardości w kg/mm^2
Stal nienaberylowana . . .	241,5	—	600	—
„ naberyl. na głębok. 0,06 mm.	255	14	600	—
„ „ „ „ 0,13 „	268,5	27	600	—
„ „ „ „ 0,20 „	285	43,5	600	—
„ „ „ „ 0,36 „	301,5	60	600	—

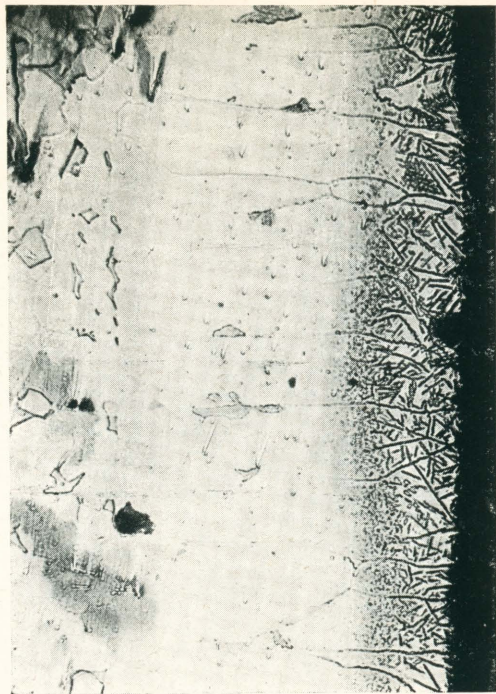
Stąd wynika, że naberylowanie stali węglistej w stanie wyżarzonym dało stosunkowo małe powiększenie twardości, a w stanie hartowanym nie otrzymano żadnego powiększenia twardości.

Budowa naberylowanej warstwy wysokowęglistej stali przedstawia w dolnej części czysty roztwór stały węgla i berylu w żelazie γ , a na obwodzie w tym roztworze stałym znajdują się nierozpuszczone wtrącenia nowej fazy, ewent. związku chemicznego (rys. 9, pow. 150 $\times$).

Na podstawie powyżej przytoczonych doświadczeń, trudno przewidzieć jakiegokolwiek praktyczne znaczenie naberylowywania żelaza i stali. Przytoczone jednak wyżej badania są bardzo interesujące pod względem teoretycznym. Rozszerzają one nasze wiadomości o przebiegu dyfuzji w stanie sta-

łym i są dowodem, że można naprzód przewidzieć charakter przebiegu naberylowywania żelaza, opierając się na analizie teoretycznej właściwości berylu i żelaza i na pewnej analogji właściwości berylu z właściwościami boru i węgla. Tego rodzaju przepowiadanie znalazło zupełne potwierdzenie w naszych badaniach.

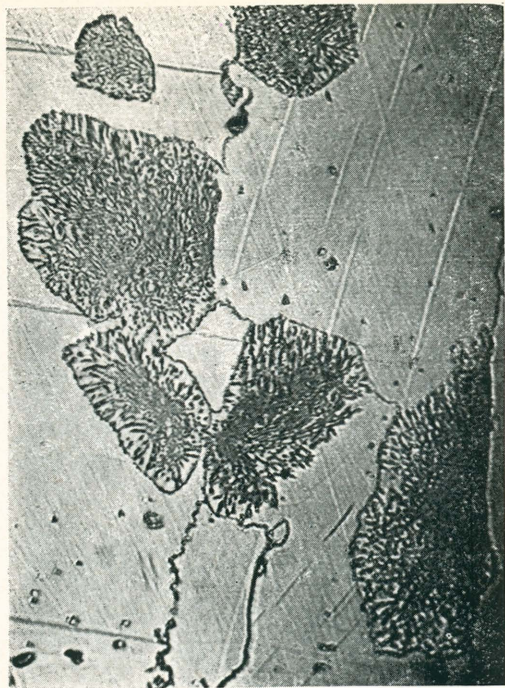




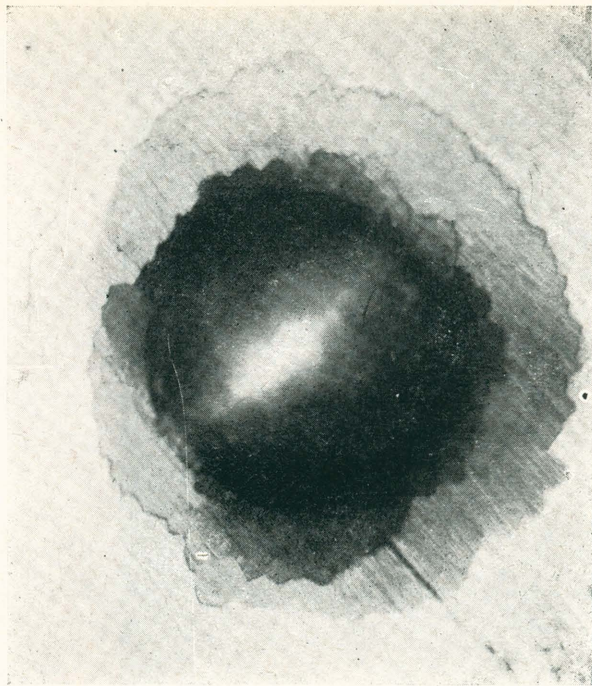
Rys. 2.



Rys. 3.

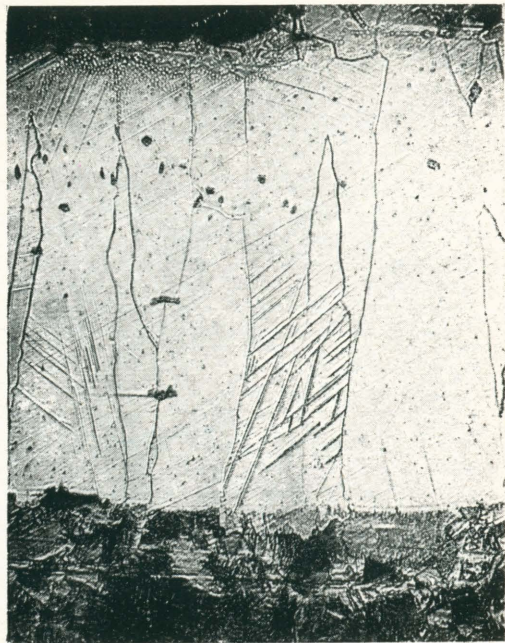


Rys. 4.



Rys. 5.

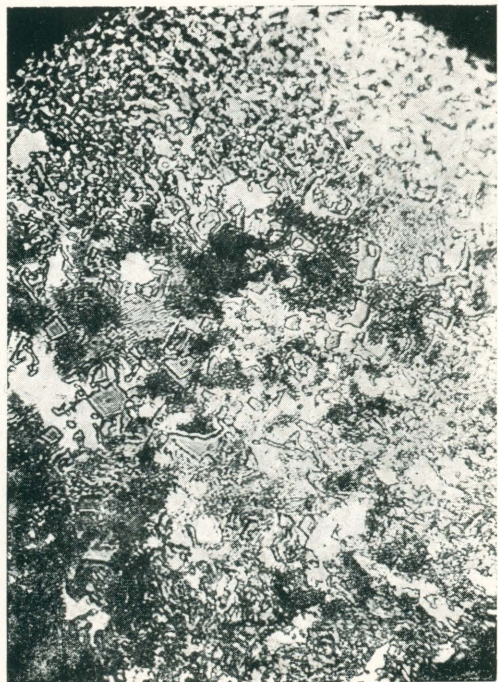




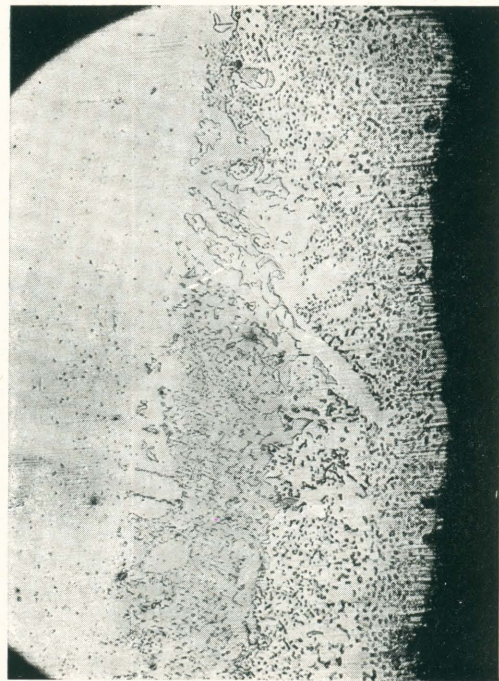
Rys. 6.



Rys. 7.



Rys. 8.



Rys. 9.



BIBLIOTEKA
GŁÓWNA



AKADEMII
GÓRNICZO
HUTNICZEJ

11 37046

Nie

wypożycza się

NRB 10474