

37051

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

CEMENTACJA BERYLEM NIKLU I STALI SPECJALNYCH.

(przeważnie niklowych i chromoniklowych).

Odbitka z „Przeglądu Technicznego”.

WARSZAWA

1927

3322163

144076

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

CEMENTACJA BERYLEM NIKLU I STALI SPECJALNYCH.

(przeważnie niklowych i chromoniklowych).

Odbitka z „Przeglądu Technicznego”.

W A R S Z A W A

1 9 2 7.

6-02012

BIBLIOTEKA GŁÓWNA AGH



1000168770



II. 37051

NZB 10479



31295 a-b

O ile nam wiadomo, układ podwójny Ni-Be nie jest dotychczas zbadany, jak również nie są znane badania nad stopami Ni-Be. Wobec tego trudno byłoby zgóry coś powiedzieć o jakimkolwiek szerszym zastosowaniu technologicznym stopów Ni-Be. Jednak, jak nam się wydaje, ten układ podwójny jest bardzo interesujący teoretycznie, z jednej strony jako dowód naszego mniemania, że zjawiska cementacji, względnie wzajemnej dyfuzji, pozwalają na ustalenie faktu istnienia lub nieistnienia roztworów stałych granicznych, jak również na sprawdzanie wykresów podwójnych, a z drugiej strony sprawdza i potwierdza nasze prognozy, wyprowadzone teoretycznie, co do przebiegu procesu nabe-rylowywania niklu, oparte na analogji i na spostrzeżeniach ogólnych.

Beryl, bor i węgiel z jednej strony, a żelazo, nikiel i kobalt z drugiej stoją w układzie perjodycznym pierwiastków obok siebie. Pierwsze trzy pierwiastki, jak również i ostatnie trzy, należące do drugiej grupy, posiadają bliskie ciężary właściwe, podobne objętości atomowe, a żelazo, nikiel i kobalt, oprócz tego, jeszcze bliskie temperatury topienia. Wprawdzie beryl, bor i węgiel w układzie perjodycznym należą do trzech różnych grup pierwiastków, z których każda charakteryzuje się innym stosunkiem do wodoru i tlenu, lecz wszystkie trzy pierwiastki posiadają jako cechy

wspólne: małe ciężary właściwe, małe objętości atomowe i wysokie temperatury topienia.

Heksagonalny beryl¹⁾ łatwo dyfunduje w odpowiednich temperaturach w płasko-centrycznej siatce przestrzennej żelaza γ ¹⁾ i tworzy w niem szeroki zakres roztworów stałych, natomiast w bardziej sztywnej siatce przestrzennej żelaza α posiada stosunkowo nieznaczną rozpuszczalność, która zmniejsza się w dalszym ciągu w miarę obniżenia temperatury. Dotychczas wychodziliśmy z przypuszczenia, że nikiel istnieje w dwóch odrębnych odmianach allotropowych¹⁾. Wiemy bowiem²⁾, że w niklu, w temperaturze około 350°, odbywa się przemiana magnetyczna, podczas której nikiel traci ferromagnetyzm i w temperaturach nieco wyższych posiada tylko własności paramagnetyczne. Przemiana ta pociąga za sobą zmianę wszystkich własności fizycznych, nie jest jednak gwałtowną i — jak to dowiedli F. Wever³⁾, a następnie E. Maurer — nie zachodzi przy tem żadna zmiana w budowie siatki przestrzennej.

A. Westgren dowiódł, że przemiana żelaza $\alpha \rightarrow \beta$ nie jest przemianą allotropową, lecz że podczas tej przemiany odbywa się zmiana ferromagnetyzmu na paramagnetyzm, i to nie od razu a w ciągu pewnego zakresu temperatur. To dało podstawę F. Weverowi do zastosowania podobnego objaśnienia również do przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w niklu. Również Z. Jeffries i R. Archer udowodnili, że podczas przemiany magnetycznej $\alpha \rightarrow \beta$ w niklu nie zachodzi żadna zmiana w układzie geometrycznym siatki przestrzennej i że przemiana ta

¹⁾ Patrz autora: „Stale naborowywane“ *Przegl. Techn.* t. 65 (1927), 73—78.

²⁾ Patrz autora: „Cementacja borem niklu i pewnych stali specjalnych“ *Przegl. Techn.* t. 64 (1926) 657.

³⁾ F. Wever — *Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch. Düsseldorf*, III. 1922, 17—22.

nie jest przemianą allotropową. Jednak najwięcej bodaj poparł tę hipotezę P. Chevenard, który badając zmianę własności fizycznych różnych metali i stopów w zależności od zmian temperatury, doszedł do wniosku, że załamania na krzywych stygnięcia nie zawsze odpowiadają zmianie fazy, z którą jest związana zmiana budowy siatki przestrzennej, oraz że przemiana ferromagnetyzmu na paramagnetyzm nie jest gwałtowna, a odbywa się w ciągu pewnego czasu, w pewnym zakresie temperatur i posiada maximum w punkcie Curie. Zagadnienie, jaka zależność istnieje między zmianą własności magnetycznych, fizycznych i mechanicznych a siatką przestrzenną nie jest dotychczas definitywnie rozwiązane. Jednak i pod tym względem było bardzo ciekawe zbadanie zachowania się berylu w niklu w temperaturach wyższych i niższych od jego przemiany magnetycznej.

Nikiel otrzymaliśmy od firmy C^{ie} Française des Metaux, z wytwórni Usine de Castelsarrasin, jako nikiel anodowy, zawierający Si = 0,13%, C = 0,18%, Cu = 0,37%, Fe = 0,24%, Mn = 0,492, zaś beryl — od firmy E. Merck; analizy niklu dokonał asystent A. G. inż. Z. Jastewicz.

Tylko po czterogodzinnem naberylowywaniu niklu w temperaturze 1000° C, stwierdziliśmy obecność słabej warstwy naberylowanej, mianowicie — w skrajnej strefie naberylowanej próbki zjawiała się bardzo cieniutka warstewka nowego składnika strukturalnego, który odróżniał się od reszty swym kolorem i twardością. Ten nowy składnik strukturalny posiadał kolor żółtawo-pomarańczowy, a przy polerowaniu wytwarzał relief; był on bardzo kruchy i w większości wypadków prawie całkiem odłupywał się w czasie obróbki mechanicznej szlifu, jeśli tylko nie zastosowano odpowiednich środków ostrożności (zalewanie szlifu szellakiem).

Już przy określaniu warunków dyfuzji dodatniej berylu w żelazo zwróciliśmy uwagę, że nabe-

rylowana warstwa żelaza jest bardzo krucha, niezależnie od tego, czy składa się z roztworów stałych granicznych, czy z eutektyki i wtrąceń związku chemicznego. Naberylowana krucha warstwa niklu składała się z analogicznych składników strukturalnych, a mianowicie kolejno od brzegu do wnętrza próbki: kryształów związku chemicznego, prawdopodobnie Ni_2Be na tle mieszaniny eutektycznej, strefy czystej eutektyki, strefy podeutektycznej i wreszcie strefy kryształów roztworu stałego. Kruchość wszystkich tych składników strukturalnych, z wyjątkiem strefy złożonej z kryształów roztworu stałego, jest bardzo wysoka. Z eutektyką, jako składnikiem strukturalnym, spotkaliśmy się po raz pierwszy dopiero w temperaturze naberylowywania 1040°C ; z dobrze utworzoną eutektyką — w temperaturze 1080° (patrz rys. 1, pow. 350). Wyraźnie wytworzoną strefę podeutektyczną spotkaliśmy tylko w próbkach naberylowanych w temperaturach $1120 - 1180^\circ\text{C}$.

Z powodu wielkiej kruchości warstw naberylowanych, nie udało się nam przeprowadzić ich pomiarów nawet w pewnym przybliżeniu, jak to zrobiliśmy przy cementacji borem żelaza i niklu. Jednak szczęśliwie natrafiliśmy na dobry odczynnik do wywoływania budowy naberylowanej warstwy. Jest to wodny roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, polecany przez J. Czochralskiego dla innych celów metalograficznych⁴⁾.

Proces cementacji niklu berylem przeprowadziliśmy w sposób analogiczny do opisanego poprzednio⁵⁾, w atmosferze bardzo rozrzedzonej (prawie w próżni). Badania trwały cztery godziny w odpowiedniej temperaturze, a skutki naberylowania stają się jasne z następującej tabeli:

⁴⁾ Moderne Metallkunde 1924, 70.

⁵⁾ Stale naborowywane, Przegl. Techn. t. 64, 1926 525 i 545.

T A B E L A I.

Przy 1000°C	Zjawiają się pierwsze ślady granicznego roztworu stałego berylu w niklu, i to tylko w pewnych miejscach; reszta warstwy naberylowanej widocznie odprysnęła.
" 1040°C	Włókna granicznego roztworu stałego przenikają w masę niklu, w kierunku do wnętrza próbki, i tworzą widocznie płaszczyzny łupliwości.
" 1080°C	W pewnych miejscach warstwy naberylowanej znajdowały się skupienia eutektyczne (eutektoidalne?), od których biegły wгłąb metalu cieniutkie włókna, jak to przedstawia mikrofotografia na rys. 1 (350X). Gdzieś pod warstwą eutektyki znajdują się warstwy granicznego roztworu stałego.
" 1120°C	Powstaje wyraźna budowa eutektyczna i obok niej znajduje się budowa podeutektyczna (rys. 2, pow. 150). Na tej mikrofotografii przedstawiono proces odlupywania się konglomeratów naberylowanych wzdłuż włókien eutektycznych, a na mikrofot. rys. 3 przedstawiono przejście od strefy podeutektycznej do strefy kryształów roztworu stałego i widoczną granicę naberylowania (A—B), za którą rozpoczyna się warstwa albo czystego niklu, albo też niklu o bardzo małej zawartości berylu (kryształów mieszanych). Przy tej też temperaturze występuje składnik nad-eutektyczny.

" 1150°C	Mikrofotografia na rys. 4 przedstawia część strefy nadeutektycznej, gdzie jasne kryształy są kryształami związku chemicznego Ni_2Be? (podobnie jak Ni_2B) na tle mieszaniny eutektycznej.
" 1180°C	Proces berylizacji niklu zachodzi bardzo energicznie. Budowa warstwy zewnętrznej jest podobna do budowy surowców białych, o zawartości węgla około 4,2%, budowa eutektyczna przypomina budowę ledeburytową (patrz mikrofotogr. rys. 5, pow. 150). Eutektyka ta składa się widocznie z jednej strony ze związku chemicznego (Ni_2Be), a z drugiej strony — z granicznego roztworu stałego berylu w niklu. W miarę obniżenia temperatury, zmniejsza się rozpuszczalność berylu w niklu. Wskutek tych zmian rozpuszczalności, powstaje budowa drobna iglasta, podobna do budowy azotków (kryształków iglastych roztworu stałego berylu w niklu o nieco większej zawartości berylu, niż zawartość otoczenia). Na mikrofot. rys. 5 można odróżnić granicę naberylowania, którą oznaczyliśmy literami A—B. Postać granicy naberylowania jest analogiczna do wyżej opisanej na rys. 3. Szczegóły budowy iglastej pokazane są na mikrofot. rys. 6 (pow. 700).

Hartowanie powierzchni naberylowanej niklu długo się nam nie udawało. O ileby przemiana w temperaturze około 350° była allotropowa, to do naberylowanego niklu mogłyby być stosowane

wszystkie procesy obróbki termicznej, polegające na zastosowaniu zmian szybkości ochładzania i do tego powinny wystarczyć ogrzewanie do temperatury nieco powyżej 350°C . Jednak próby hartowania od temperatur 500, 700, 900° nie wykazały ani zwiększenia twardości, ani zmian w budowie. Dopiero ogrzewanie do temperatury bliskiej 1200° i następne szybkie ochładzanie (hartowanie) w wodzie przeprowadziło prawie wszystkie składniki strukturalne w roztwór stały. Ten fakt nasuwa myśl, wypowiedzianą przez Koch'a i Dannecker'a jeszcze w r. 1915, o możliwości istnienia trzeciej odmiany niklu, możliwie allotropowej, której obecności dopatrują się wymienieni autorzy w temperaturach bliskich do temperatury topienia⁶⁾.

Na podstawie powyższego dochodzimy do następujących wniosków: 1) w układzie Ni-Be, w stopach bogatych w nikiel, istnieje przynajmniej jeden związek chemiczny, który analogicznie do układów Ni-B i Fe-Be powinien mieć postać Ni_2Be , lub, co jest mniej prawdopodobne, — Ni_5Be_2 .

2) Graniczna rozpuszczalność berylu w niklu β jest znaczna, a między tym granicznym roztworem stałym a związkiem chemicznym (Ni_2Be) powstaje mieszanina eutektyczna, podobnie jak ledeburyt w układzie Fe-C.

3) Rozpuszczalność berylu w niklu β zmniejsza się w miarę obniżania temperatury.

4) Rozpuszczalność berylu w niklu α jest bardzo ograniczona.

5) Wskutek zmniejszenia rozpuszczalności berylu w roztworze stałym niklu β , wydzieliła się nowa faza, której budowa jest bardzo podobna do iglastej budowy azotków w naazotowanym żelazie. Narazie pozostawiamy nierozwiązane zagadnienie, czy ta nowa faza strukturalna będzie związkiem

⁶⁾ Z. f. Mkunde 1920, 122 i Ann. Phys. 47, 1915, 197—226.

chemicznym, czy też będzie to nowy roztwór stali berylu w niklu, o większej zawartości berylu, jednak nowa ta faza jest trwała w temperaturach zwyczajnych i miejscami przypomina budowę perlitu (beryl-perlit!).

Nasze próby oznaczenia wzrostu twardości powierzchni naberylowanej w zależności od stopnia naberylowania — nie doprowadziły do dodatkowych wyników, z powodu wysokiej kruchości naberylowanej warstwy niklu, a tem samem — łatwej jej topliwości. Wyniki tych prób umieszczono w tabeli II. Należy je traktować, jako pierwsze przybliżenie do wartości rzeczywistych.

T A B E L A II.

Warunki naberylowywania	W stanie wolno chłodzonym		W stanie szybko chłodzonym	
	Twardość kg/mm^2	Przyrost twardości kg/mm^2	Twardość kg/mm^2	Przyrost twardości w kg/mm^2
Czysty nikiel . .	99	—	103,5	
Naberylowywanie w ciągu 4 godz. w t-rze:	1000°	111	Hartowanie od t-ry 500. 700 i 900° nie doprowadziło do zwiększenia twardości.	
	1040°	115,5		
	1080°	120,0		
	1120°	126,0		
	1150° a)	130,5	Hartowanie powyżej 1000° wykazało pewne zwiększenie twardości.	
	1180° b)	150,0		

U w a g i: a) Głębokość naberylowanej powierzchni po wytrawieniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wynosiła około 1 mm.

b) Głębokość naberylowanej powierzchni jest znaczna.

Obok powyższych doświadczeń, przeprowadziliśmy próby zastosowania procesu naberylowania do pewnych stali specjalnych. W tym celu korzystaliśmy z następujących gatunków stali:

T A B E L A IV.

Twardość w/g Brinell'a kg/mm² Materiał	Twardość próbek przed naberylo- wywaniem		Twardość naberylowanej powierzchni					
			przy 1000° C		przy 1040° C		przy 1080° C	
	w stanie wyżarz.	hartow.	wyżarz.	hartow.	wyżarz.	hutow.	wyżarz.	hartow.
Fe	84	139	118	171	139	188	146	192
St	241,5	555	268,5	600	285	600	301	600
Ni	99	103,5	111	?	115,5	?	120	?
Ni — 5	163,5	341	196,5	363	228	363	255	388
Ni — 25	156	150	156	150	156	156	163,5	163,5
Cr	106,5	301,5	130	323	142,5	323	156	323
Cr — Ni — I	216	321,5	285	364	301,5	364	321	364
Cr — Ni — II	241,5	321,5	301,5	341	341	341	341	341

powierzchniowego stali specjalnych (stopowych), jako środka do utwardniania ich powierzchni; przynajmniej skutki tego utwardniania są mniej wartościowe, niż otrzymane w procesie naborowywania. Objasnienie takiego stosunkowo niewielkiego wzrostu twardości powierzchniowej w wypadkach naberylowywania stali specjalnych podaje nam analiza metalograficzna, mianowicie:

Mikrofotogr. na rys. 7, pow. 350, przedstawia brzeg naberylowanej powierzchni stali Ni-5. Widzimy na niej dość grubą warstwę roztworu stałego berylu, niklu i węgla w roztworze stałym żelaza, a w niej włókna eutektyczne skierowane do wnętrza próbki, t. j. w kierunku dyfuzji. Poszczególne ziarna, lub raczej konglomeraty ziarn roztworu stałego, znajdujące się między warstewkami eutektycznymi, wypełnione są drobnymi mikro-kroplami nowej fazy strukturalnej, która się wydzieliła z roztworu stałego w czasie stygnięcia, na skutek obniżenia stopnia rozpuszczalności.

Mikrofotogr. rys. 8, pow. 150, przedstawia tę samą próbkę po zahartowaniu. Zewnętrzna strefa przedstawia prawie jednorodny roztwór stały berylu, niklu i węgla w żelazie γ , a pod tą warstwą leży twarde podłoże o budowie martenzytycznej. Większe zawartości niklu w stali niklowej tworzą po naberylowaniu piękny rysunek eutektyczny (rys. 9, pow. 350, dla stali Ni-25).

Mikrofotogr. rys. 10, pow. 150, przedstawia warstwę zewnętrzną stali Ni-Cr-I, naberylowanej z powierzchni, a mikrofot. rys. 11, pow. 150, podaje to samo dla stali Ni-Cr-II. Hartowanie zamienia eutektykę i kryształki roztworów stałych granicznych na jednolity roztwór stały berylu, niklu, chromu i węgla w żelazie γ , który, jak to widać z rys. 12 (pow. 150), znajduje się na twardym podłożu martenzytowem.

Warstwy roztworu stałego (patrz rys. 8 i 12) są miejscami oddzielone pewnymi granicami, idącymi

w kierunku dyfuzji, t. j. prostopadłe do obwodu próbek. Wnętrze obszarów roztworu stałego, znajdujących się między temi warstwami prostopadłemi, wypełnione jest utworami bliźniaczemi, podobnie jak to miało miejsce na powierzchni naberylowanej żelaza miękkiego po zahartowaniu.

Jak widać z powyższego, badania metalograficzne wyjaśniają kwestję stosunkowo nieznacznego wzrostu twardości powierzchni naberylowanej stali specjalnych. Na powierzchni próbek, po naberylowaniu ich, a w większym stopniu po następem zahartowaniu, wytwarzają się roztwory stałe berylu, niklu (chromu) i węgla w żelazie γ , trwałe w zwyczajnych temperaturach. Wiadomo zaś, że roztwory stałe żelaza γ nie posiada wielkiej twardości, niezależnie od ilości rozpuszczonych w nim składników.

Drogą powyższych badań stwierdziliśmy teoretycznie wyprowadzony wniosek o przebiegu naberylowywania niklu, oparty na znanych faktach dodatniej dyfuzji boru i berylu w żelazo i boru w nikiel oraz na analogii własności fizycznych z jednej strony boru, berylu i węgla, a z drugiej strony — żelaza i niklu — nie znając nawet wykresu podwójnego Ni-Be.

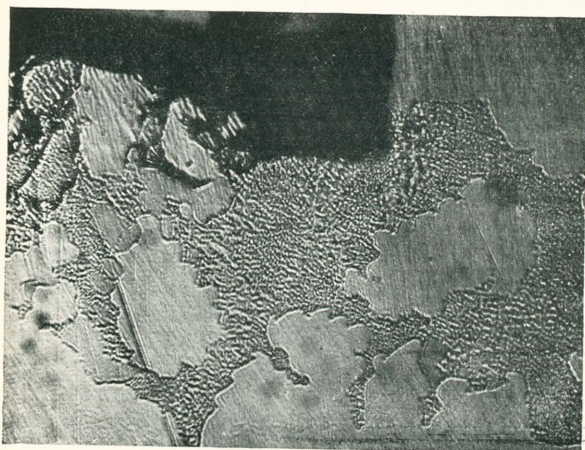
Ze względu na to, że kontrastowość berylu (objętość atomowa = 4,8, a t-ra top. = 1278) w stosunku do niklu (o. a. = 6,7, t. t. = 1451) jest mniejsza niż kontrastowość boru (o. a. = 4,4, t. t. = 2400), a znacznie mniejsza niż kontrastowość węgla (o. a. = 3,42; t. t. około 3600), należałoby przypuszczać, że dyfuzja berylu w nikiel będzie zachodzić nieco trudniej, niż dyfuzja boru w nikiel w odpowiednich warunkach.

Ustaliliśmy nadto fakt, że dyfuzja boru w nikiel staje się widoczną przy około 950°, a dyfuzja berylu w nikiel przy około 1000°. Stąd wynika, że beryl wchodzi w nikiel nieco trudniej niż bor.



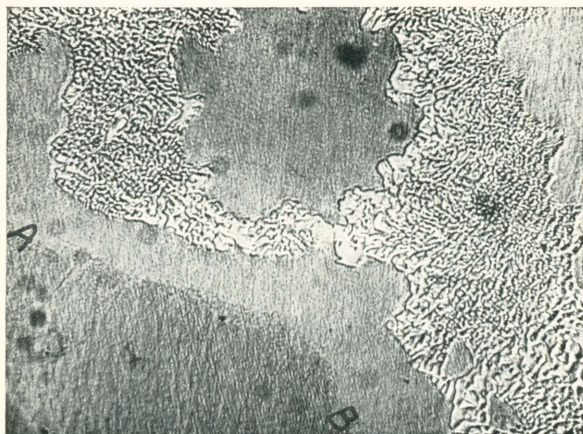


Rys. 1.



Rys. 2.





Rys. 3.



Rys 4.





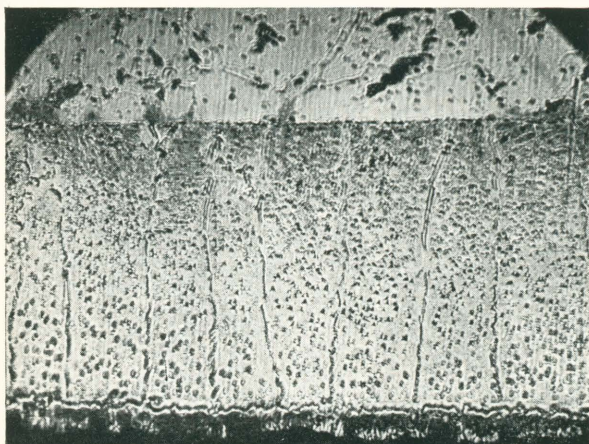


Rys. 5.



Rys. 6.





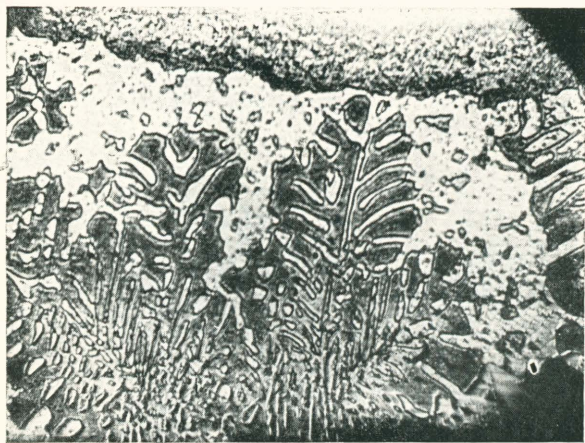
Rys. 7.



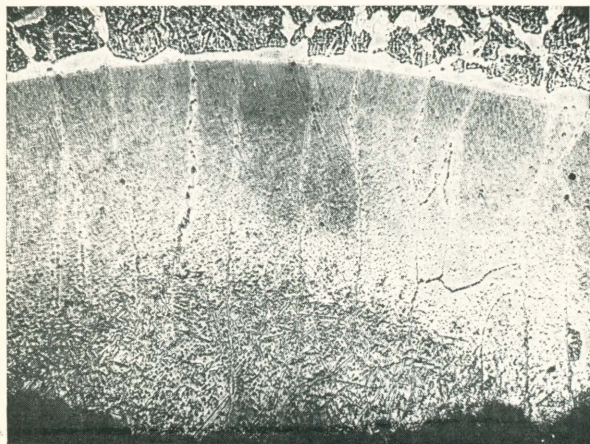
Rys. 8.







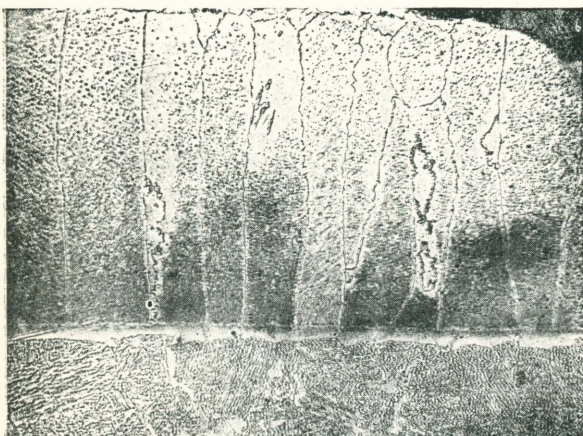
Rys. 9.



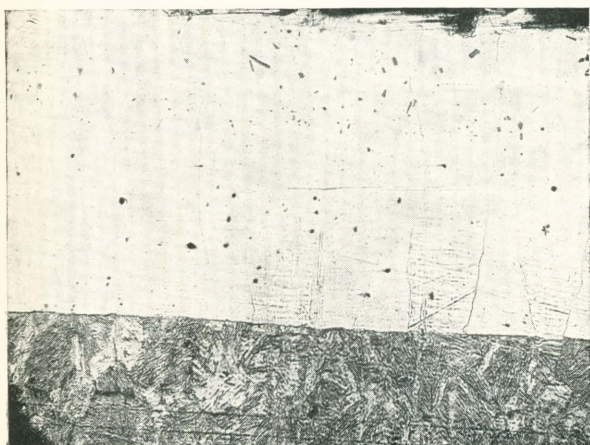
Rys. 10.







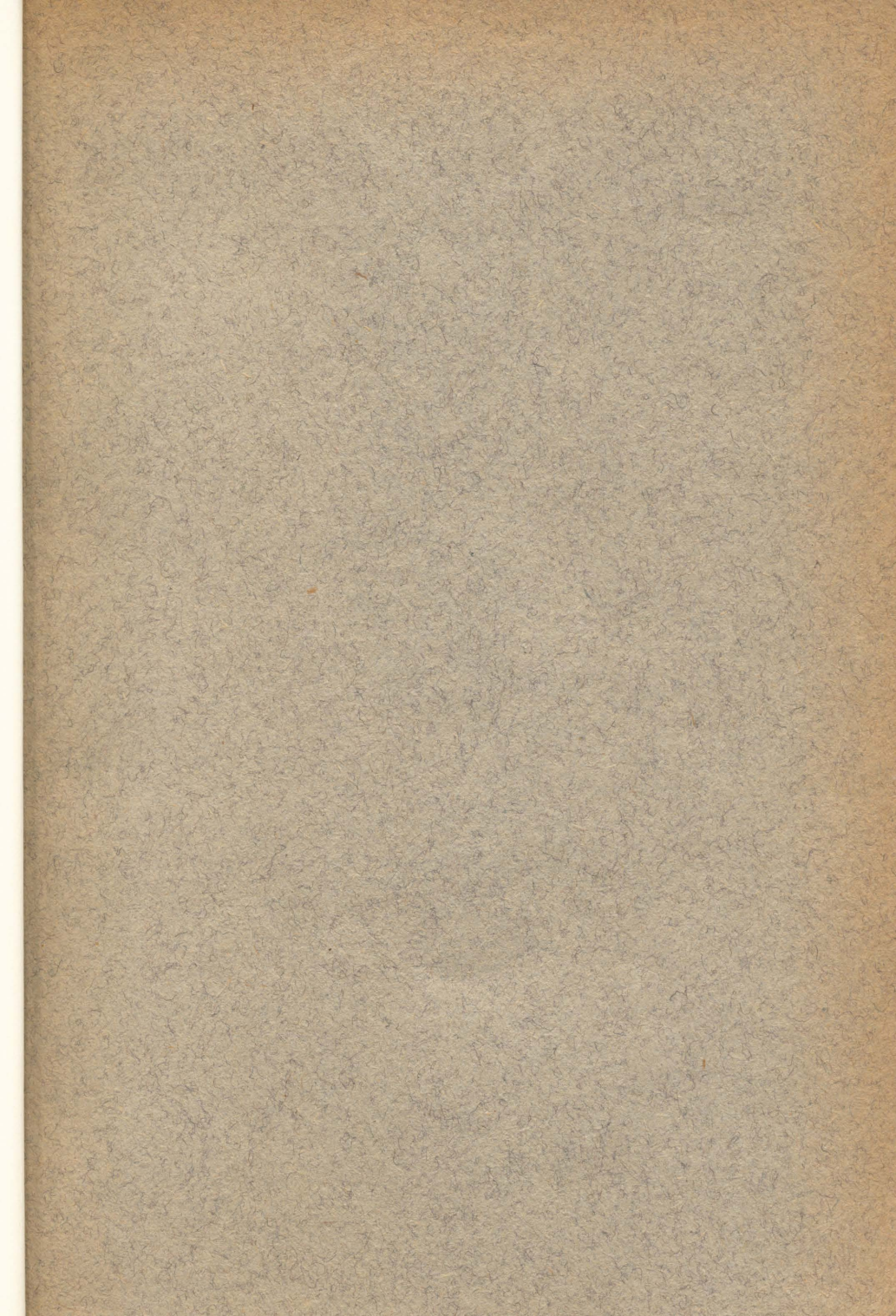
Rys. 11.



Rys. 12.







BIBLIOTEKA
GŁÓWNA



AKADEMII
GÓRNICZO
HUTNICZEJ

1137051

Nie

wypożycza się

NZB

10479

DRUKARNIA
TECHNICZNA
SP. AKC.
WARSZAWA
CZACKIEGO 3