

15349

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademii Górniczej w Krakowie.

CEMENTACJA KOBALTU BOREM I BERYLEM.

Odbitka z „Przeglądu Technicznego”.

WARSZAWA

1927

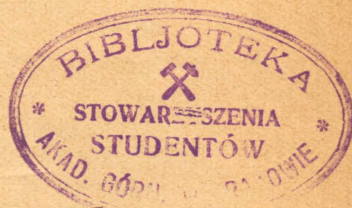
485

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI.

Profesor Akademji Górniczej w Krakowie.

CEMENTACJA KOBALTU BOREM I BERYLEM.

Odbitka z „Przeglądu Technicznego“.



WARSZAWA
1927.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA AGH



1000187345

163/10

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
w KRAKOWIE
BIBLIOTEKA

II 15349

NrB 4598

Akc. Nr 2512/53

Kobalt jest najbliższym sąsiadem żelaza, ma ciężar właściwy 87,1, objętość atomową 6,8 i ciężar atomowy 58,94.

Kobalt posiada znacznie mniejsze powinowactwo do tlenu niż żelazo, jednak nieco większe niż nikiel; stąd pochodzi stosunkowo wielka odporność kobaltu (niklu) i stopów kobaltowych (niklowych) na działanie powietrza, wilgoci i pewnych kwasów; poza tem charakter chemiczny kobaltu mało różni się od żelaza.

Temperatura topnienia kobaltu = 1440° C; krystalizuje kobalt w układzie heksagonalnym. Parametry siatki przestrzennej kobaltu w odmianie alotropowej wynoszą: $a = 2,514 \text{ \AA}$; $c = 4,11 \text{ \AA}$; przemiana alotropowa $\beta \rightarrow \alpha$ odbywa się w temperaturze około 1100° C, układ heksagonalny paramagnetycznej odmiany alotropowej β przemienia się wtedy w płaskocentryczny układ ferromagnetyczny kobaltu α o parametrze $3,554 \text{ \AA}$. Faza α kobaltu jest trwała w temperaturach poniżej 1100° aż do temperatur najniższych.

Wytrzymałość kobaltu w tak zwanych temperaturach zwykłych jest bliska 48 kg/mm^2 ; wydłużenie = 40%, a twardość około 120 kg/mm^2 w sta-

nie surowym i nieco mniej w stanie wyżarzonym. Czysty kobalt jest bardzo ciągliwy, lepki, tak że przecinanie go piłą nasuwa znaczne trudności. Znaczna lepkość i ciągliwość, jak również wysoka odporność przeciwko uderzeniom, stanowią bardzo cenne właściwości kobaltu.

Stale kobaltowe są bardzo ciągliwe, lepkie, dość twarde, wytrzymałe i wysoce odporne przeciwko uderzeniom. Stopy kobaltowe znalazły obecnie szerokie zastosowanie technologiczne (noże, instrumenty); znane są między nimi stopy o nazwach: „stellity”, „festele” i „cochromy”¹⁾).

Z tego krótkiego przeglądu wynika wyraźnie, że najcenniejszą cechą charakterystyczną tak czystego kobaltu, jak i stopów kobaltowych, jest ich wysoka ciągliwość, lepkość, wytrzymałość, twardość i odporność przeciwko uderzeniom. Zrozumiałem zatem staje się powstanie idei powierzchniowego utwardniania kobaltu drogą tak zwanej cementacji, t. zn. wprowadzania z powierzchni w twarde rozwiązanie kobaltu innych pierwiastków. Analogicznie do naszych wcześniejszych badań nad cementacją żelaza i niklu borem i berylem²⁾), wykonaliśmy poniższe próby cementacji kobaltu borem i berylem.

II.

O ile nam wiadomo, układ podwójny Co — B nie jest dotychczas zbadany, jak również brak wiadomości co do właściwości stopów Co — B. Znale-

¹⁾ Inż. Z. Jasiewicz, — „Stopy typu stellitów i nichromów”. Przegl. Gór.-Hutn. 1927, 249—275.

²⁾ „Stale naborowywane” Przegl. Techn. 1926, 525 i 545.

„Cementacja borem niklu i pewnych stali specjalnych”, tamże 1926, 657, 692 i 705.

„Stale naberylowane”, tamże 1927, 73—75.
Cementacja berylem niklu i pewnych stali specjalnych, tamże 1927.

zliśmy jedynie tylko pośrednie wskazówki u H. Moissan'a³⁾, mianowicie o naturze związku chemicznego istniejącego w układzie Co — B, i u Binet du Jassoneix⁴⁾, który między innymi stwierdził całkowite podobieństwo między stopami Ni — B i Co — B w granicach zawartości boru do 5%, a również podał jedną mikrofotografię, na której przedstawione były kryształki związku chemicznego Co₂ B, analogicznego do Ni₂ B, otoczone eutektyką Co — Co₂ B.

Binet du Jassoneix wykazywał budowę eutektyczną przy pomocy wrzącego kwasu solnego. Jednak jedyna mikrofotografia, ilustrująca jego pracę, eutektyki tej nie wykazuje⁵⁾.

Związek chemiczny Co₂ B odpowiada zawartości boru = 8,53%. H. Moissan wspomina jeszcze o jednym związku chemicznym, odpowiadającym wzorowi CoB i zawierającym 15,78% boru, a Binet du Jassoneix wskazuje na istnienie trzeciego związku chemicznego, mianowicie CoB₂, co odpowiada zawartości boru = 27,1%.

Badania nasze nad naborowywaniem i naborowywaniem kobaltu były przeprowadzone w atmosferze powietrza, w atmosferze wodoru i w prawie absolutnej próżni, w warunkach opisanych przez nas w poprzednich artykułach.

Kobalt używany do powyższych badań był nam dostarczony przez firmę Kahlbaum w Berlinie w postaci blachy odlanej o grubości 8 mm. Analiza chemiczna tego kobaltu, wykonana przez asystenta Zakładu Metalografji inż. Z. Jasiewicza, wykazała skład następujący: węgla = 0,57%,

³⁾ H. Moisson, — „Traité de Chimie Minérale“, 1925, II. Paris.

⁴⁾ Binet du Jassoneix — „Recherches sur les combinaisons du bore avec quelques métaux. Paris 1909.

⁵⁾ Ibid., str. 31.

krzemu = 0,11%, miedzi = 0,65%, żelaza i manganu = 1,89%, kobaltu — reszta, t. j. 96,78%.

Na podstawie szeregu badań przeprowadzonych nad naborowywaniem kobaltu w temperaturach od 900 do 1250°, dochodzimy do następujących wniosków:

1) Proces naborowywania kobaltu (dyfuzja) rozpoczyna się w temperaturze około 900° C, i odbywa się znacznie intensywniej w próżni, niż w atmosferze wodoru, a w tej ostatniej atmosferze — nieco intensywniej, niż w zamkniętych komorach, otoczonych atmosferą powietrza.

2) Grubość naborowywanych warstw kobaltu otrzymanych po dokonaniu procesu naborowywania w próżni, w temperaturach 950 — 1150° w ciągu 4-ech godzin, mierzoną na matowym szkle komory fotograficznej mikroskopu, zestawiono w następującej tabelce:

T A B E L A I.

Temperatura procesu naborowywania w °C	Grubości naborowywanych warstw w mm		
	minimum	maximum	prawdopodobne średnie
950 . . .	0,05	0,20	0,10
975 . . .	0,20	0,70	0,45
1000 . . .	0,70	1,20	0,90
1020 . . .	1,20	2,20	1,60
1040 . . .	na wylot		
1060 . . .	na wylot; powierzchnia lekko nadtopiona		
1100 . . .	"	"	mocno "
1150 . . .	próbka stopiła się		

Zmiany twardości powierzchniowej, mierzone sposobem Brinell'a przy obciążeniu 750 kg, średnicy kulki = 5 mm i czasie obciążenia = 30 sek, w zależności od grubości naborowywanej warstwy kobaltu, zestawiono w następującej tabelce:

TABELA II.

	W stanie ochł. powoli		W stanie hartow.
	Twardość w kg/mm^2	Przyrost twardości	Twardość w kg/mm^2
Kobalt	92	—	142,5
Kobalt o powierzchni naborow. na głębokość około 0,5 mm	126	34	?
" " " " " " " 1,0 "	142,5	50,5	196,5
" " " " " " " 1,5 "	156	64	?
" " " " " " " 2,0*) "	171	79	207
" " " " " " " 2,5*) "	188	96	216

*) Uwaga: próbki na powierzchni stopione.

3) Z powyższych danych wynika, że twardość kobaltu, naborowanego z powierzchni na głębokość około 2 mm, wzrasta o 100%. Po zahartowaniu naborowanego kobaltu od temperatury nieco wyższej od 1200°, uzyskujemy dalszy przyrost twardości, nie jest on jednak znaczny. Twardość naborowanego kobaltu po zahartowaniu wzrasta z 188 kg/mm² do 216 kg/mm², to znaczy tylko o 15%.

Mikrofotografia na rys. 1, pow. 150, przedstawia charakter pierwszych zmian strukturalnych, jakie zachodzą w budowie powierzchniowej warstwy kobaltu wskutek przedyfundowania w nią pewnych ilości boru. Na tle jednolitej masy kobaltu powstają kryształy roztworu stałego (granicznego?) boru w kobalcie. Mikrofotogr. rys. 2, pow. 50, przedstawia powierzchnię kobaltu o wyższym stopniu naborowywania; widzimy tu początkowo warstwę podeutektyczną, a poniżej — obszary kobaltu oddzielone cienkimi warstewkami o budowie eutektycznej; wewnątrz tych obszarów napełnione jest kroplami nowej fazy, czy to nowego roztworu stałego o większej zawartości kobaltu, czy też związku chemicznego (Co₃B?). Ta nowa faza została niewątpliwie wydzielona wskutek zmniejszenia rozpuszczalności boru w kobalcie w miarę obniżenia temperatury.

Mikrofotogr. rys. 3, pow. 50, przedstawia warstwę o większej zawartości eutektyki. Brzeg tej fotografii przedstawia łuszczenie się warstw powierzchniowych wzdłuż kruchych warstewek eutektyki.

Mikrofotogr. rys. 4, pow. 150, przedstawia budowę eutektyki, a w środku piękny kryształ związku chemicznego. Jest to budowa materiału pochodzącego z fazy płynnej (z miejsc gdzie próbka nadtopiła się).

Na podstawie powyższych obserwacji, możemy obecnie określić przebieg procesu rozpuszczania boru w kobalcie w jego fazie stałej w temperatu-

rach wysokich, lecz niższych od punktu topienia kobaltu, w sposób następujący:

4) Proces rozpuszczania boru w kobalcie i następnej dyfuzji poniżej temperatury przemiany allotropowej odbywa się bardzo powoli, tylko w nieznacznych ilościach, nie wystarczających do powstania eutektyki, i to tylko w temperaturach bliższych do temperatury przemiany allotropowej.

5) W razie naborowywania kobaltu w temperaturach powyżej temperatury przemiany allotropowej $\alpha \rightarrow \beta$ szybkość rozpuszczania i dalsza dyfuzja boru w kobalcie β jest znacznie większa. Z początku wytwarza się roztwór stały boru w kobalcie β , którego koncentracja może być dość znaczna i widocznie może być nawet równa koncentracji eutektycznej. W miarę zwiększenia temperatury procesu i czasu naborowywania, tworzą się kryształy związku chemicznego (Co_2B). W okresie stygnięcia, w miarę obniżenia temperatury obniża się stopień granicznej rozpuszczalności boru tak w fazie β , jak i w fazie α . Nowa faza krystaliczna, która się przy tem wydziela, będzie prawdopodobnie związkiem chemicznym o najmniejszej zawartości boru (Co_2B ?) lub nowym roztworem stałym o pewnej granicznej zawartości boru, większej niż przeciętna zawartość boru w danym stopie. Ta nowa faza jest trwała w tych temperaturach (zwykłych).

6) Próby hartowania naborowywanego z powierzchni kobaltu nawet od temperatury 1250° nie doprowadziły do otrzymania jednorodnego roztworu stałego. Z powodu wysokiej temperatury przemiany allotropowej $\beta \rightarrow \alpha$, nie udaje się obniżyć tej przemiany do temperatur niższych od zwyczajnych, nawet przy największej szybkości ochładzania. Mikrofotogr. rys. 5, pow. 300, przedstawia próbkę silnie naborowanego kobaltu, zahartowanego od t-ry 1250°C w wodzie. Na tym szlifie, wytrawionym nadsiarczanem amonu, nie widzimy

wyraźnej budowy eutektycznej, chociaż była ona widoczna na tej próbce przed hartowaniem. Z tego powodu wnioskujemy, że :

7) Eutektyczna budowa, którą obserwowaliśmy na mikrofotografjach 2 i 3, jest budową eutektoidalną.

III.

Podwójny układ termiczny Co—Be, o ile nam wiadomo, nie jest do dziś dnia zbadany. Z powodu wysokich cen kolbatu, a tem więcej berylu, trudno przewidywać możliwość szerszego zastosowania stopów, nawet w tym wypadku, kiedy fizyczne właściwości ich wykazałyby dodatnie cechy charakterystyczne. Badając warunki dodatniego przebiegu procesu naberylowywania kobaltu, mieliśmy na względzie, że przebieg ten może budzić wyłącznie teoretyczne zainteresowanie.

Już na podstawie powyżej określonych stosunków między borem i berylem z jednej strony, a żelazem i niklem z drugiej można było przewidywać, że proces dyfuzji berylu w kobalcie będzie zachodził w temperaturach poniżej punktu krzepnięcia kobaltu i berylu. Jednak z powodu mniejszej kontrastowości w odpowiednich właściwościach fizycznych tych dwóch pierwiastków, a zwłaszcza z powodu wysokiej temperatury przemiany allotropowej kobaltu i nieco niższej symetrii ich siatek przestrzennych, trzeba było oczekiwać zjawiska utrudnionej dyfuzji.

Badania nasze potwierdziły powyższe wnioski teoretyczne. Objawy dodatnie dyfuzji berylu w kobalcie stwierdziliśmy tylko w temperaturach wyższych od temperatury przemiany allotropowej $\alpha \rightarrow \beta$, i to tylko gniazdami. Pierwszą odmianą strukturalną budowy naberylowanej powierzchni kobaltu była eutektyka; budowę jej przedstawił mikrofotoğr. rys. 6, pow. 300. Bezpośrednio za

eutektyką następuje granica cementacji; nie stwierdziliśmy obecności żadnych roztworów stałych. Mikrofot. rys. 7, pow. 300, przedstawia warstwę nadeutektyczną, w której na tle eutektyki są widoczne kryształki związku chemicznego (Co_2Be ?). W temperaturach nieco wyższych, w tej samej warstwie, oprócz tych dwóch składników strukturalnych, to znaczy eutektyki $\text{Co—Co}_2\text{Be}$ i związku chemicznego Co_2Be , stwierdziliśmy jeszcze obecność nowej fazy krystalicznej, występującej w postaci ciemnawo-szarych żyłek, z kształtu i koloru bardzo podobnych do wtrąceń grafitu w szarych surowcach, patrz mikrofot. rys. 8, pow. 300.

Próby hartowania naberylowanego z powierzchni kobaltu od temperatury 1250°C zdawały się wykazywać zmniejszenie ilości eutektyki, lub pewnego rodzaju całkowanie budowy eutektycznej, patrz mikrofotogr. rys. 9, pow. 300.

Wszystkie szlify przed fotografowaniem wytrawiania roztworem wodnym nadsiarczanu amonu. Kwas solny (gorący), zalecany przez Binet du Jassoneix jako wywoływacz do celów metalograficznych, w zastosowaniu do stopów kobaltowych nie okazał się dobrym odczynnikiem dla stopów Co—Be . Według naszych spostrzeżeń, wszystkie stopy Co—B , Co—Be , jak również i czysty kobalt, są wysoce odporne na działanie kwasu solnego nawet w temperaturze wrzenia.

Próby zastosowania kontroli stopnia naberylowania kobaltu przez określenia twardości tej powierzchni sposobem Brinella nie doprowadziły do przekonujących wniosków. Tak na przykład, twardość czystego kobaltu, określona przez nas dla stanu wyżarzonego w wysokości 92 kg/mm^2 , wskutek energicznego naberylowywania (4 godz. w temperaturze 1250°) podniosła się tylko do $130,5—142,5\text{ kg/mm}^2$. Hartowanie tej próbki od temperatury 1250° nie dało dalszego zwiększenia twardości.

Na podstawie powyższego, dochodzimy do wniosków następujących:

1) Beryl nie jest rozpuszczalny w twardej fazie kobaltu; układ termiczny Co—Be, ze strony kobaltu posiada eutektykę między czystym kobaltem i związkim chemicznym, prawdopodobnie Co_2Be .

2) Proces dyfuzji berylu w kobalcie odbywa się tylko w temperaturach istnienia odmiany alotropowej kobaltu β , i to w temperaturach od 1200° i wyżej.

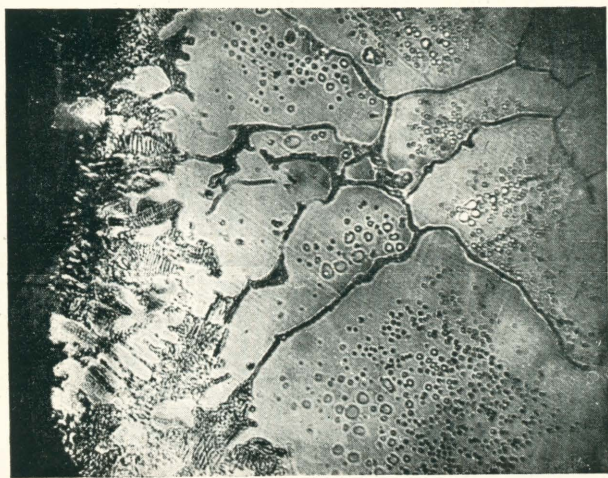
3) Twardość naberylowanej powierzchni kobaltu zwiększa się stosunkowo nieznacznie; hartowanie nie podnosi tej twardości.

Na badaniach powyższych zakończyliśmy pierwszy cykl poszukiwań dowodów dla naszego mniemania, że drogą cementacji można stwierdzić obecność lub nieobecność rozpuszczalności granicznej pewnego pierwiastka w metalu-rozpuszczalniku. Innemi słowy — możemy tą drogą sprawdzić istnienie w pewnym układzie podwójnym roztworów stałych granicznych.

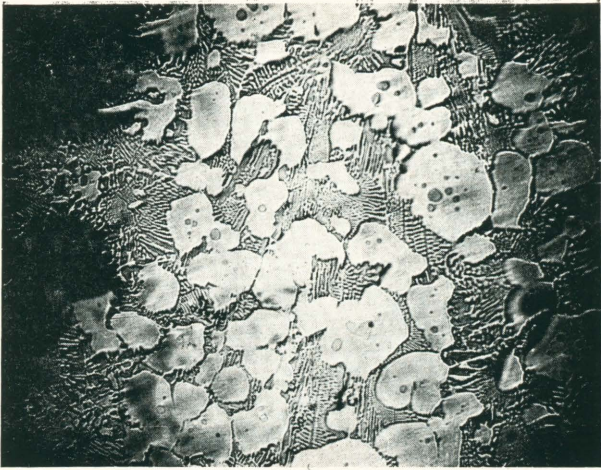
Wydaje się nam, że na przykładach cementacji borem i berylem żelaza, niklu i kobaltu dowiedliśmy prawdziwości wypowiedzianej przez nas tezy. Jednocześnie dowiedliśmy możliwości stwierdzenia tą drogą zmian w stopniu rozpuszczalności roztworu stałego granicznego w miarę obniżenia temperatury. W układach podwójnych Fe—B; Ni—B; Co—B i Ni—Be znajdujemy wyraźne dowody występowania nowej fazy krystalicznej wskutek zmniejszenia rozpuszczalności pierwiastka obcego w metalu-rozpuszczalniku w miarę obniżenia temperatury. Ścisłejsze dowody w celu podtrzymania tego ostatniego naszego twierdzenia mamy nadzieję podać w bliskiej przyszłości.



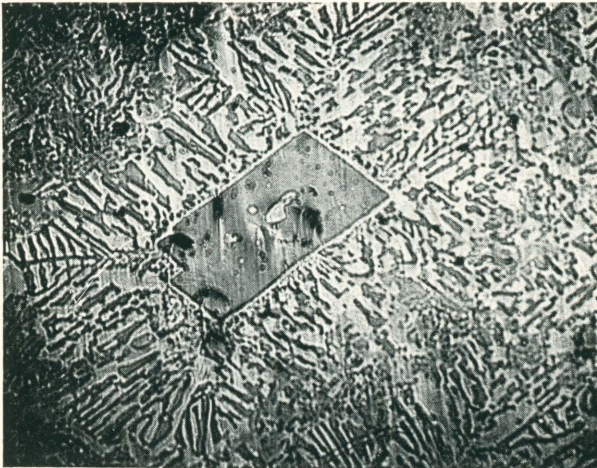
Rys. 1.



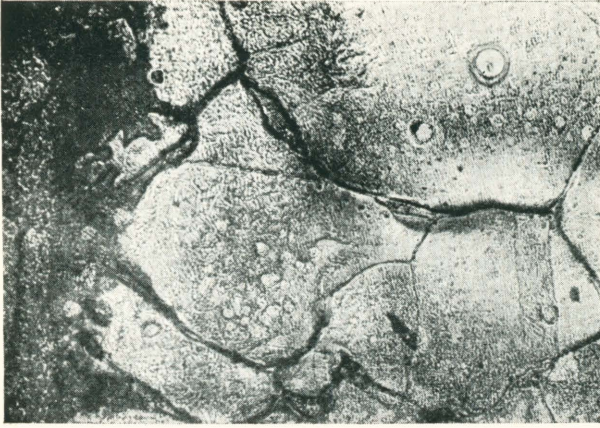
Rys. 2.



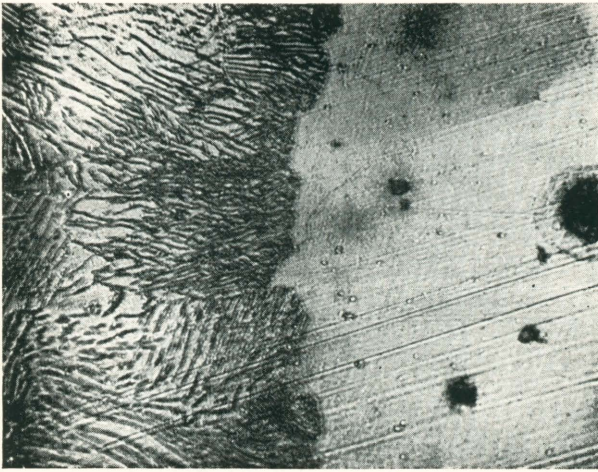
Rys. 3.



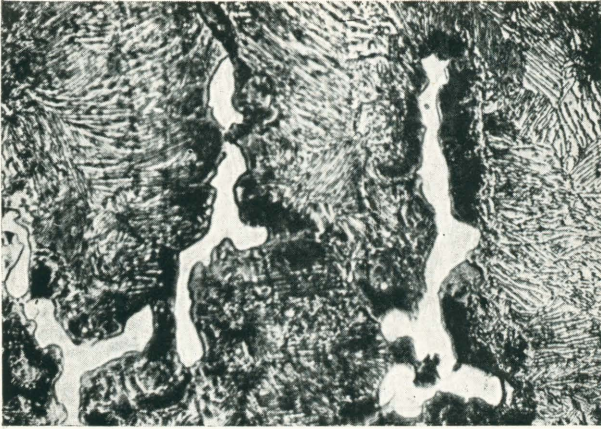
Rys. 4.



Rys. 5.



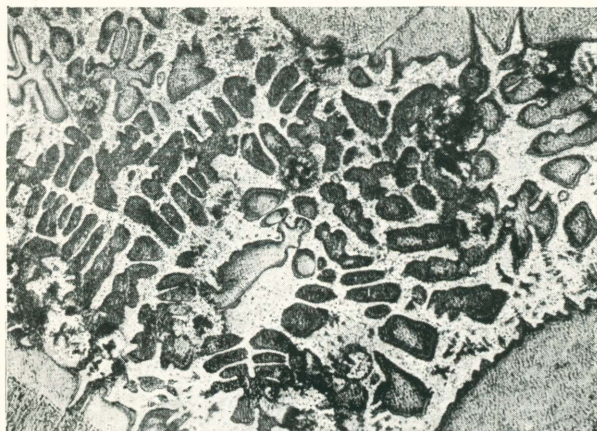
Rys. 6.



Rys. 7.



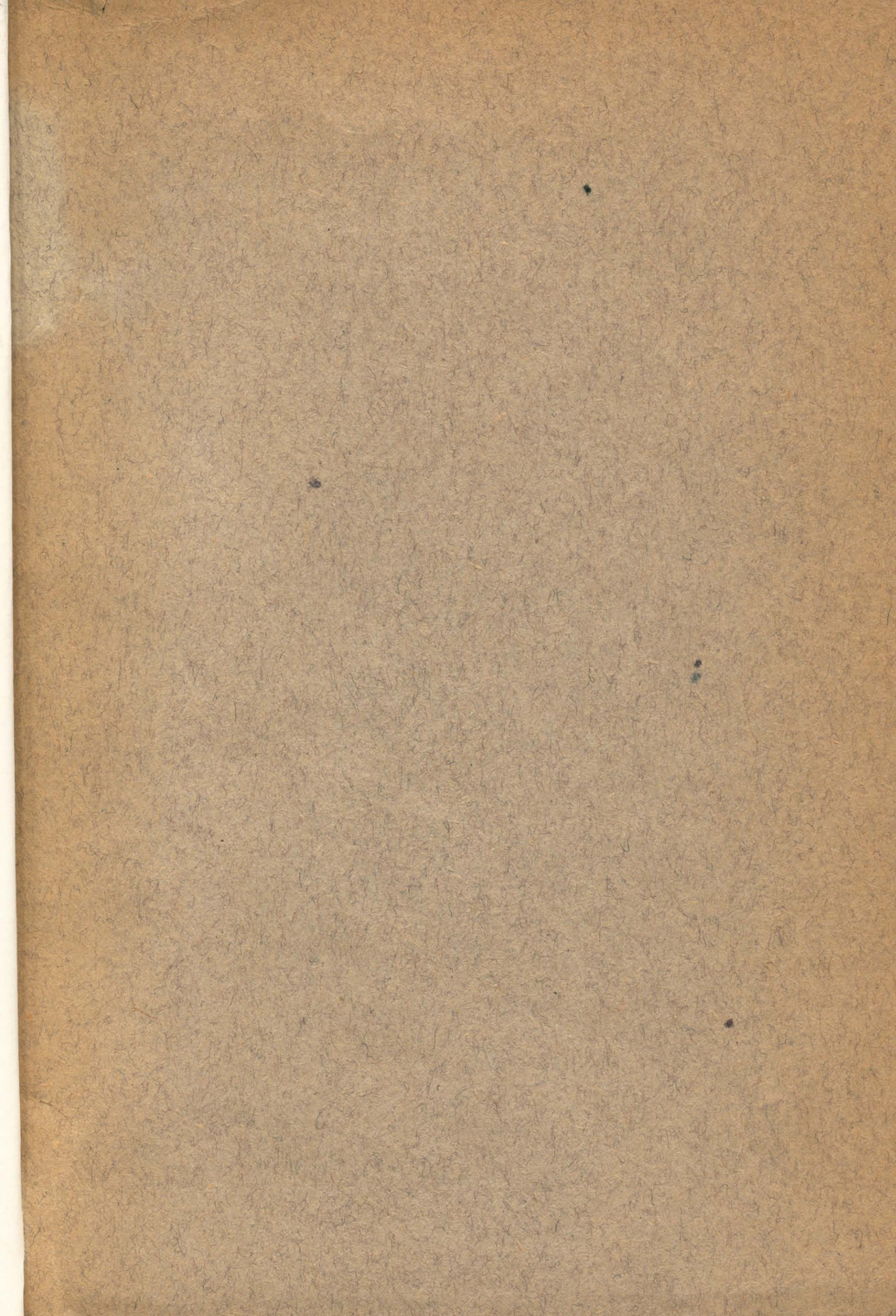
Rys. 8.



Rys. 9.



AKADEMIA GÓRNICZO-MIĘDZYMETALURGIJNA
w KRAKOWIE
BIBLIOTEKA



BIBLIOTEKA
GŁÓWNA



AKADEMII
GÓRNICZO
HUTNICZEJ

|| 15349

Nie

wypożycza się

NZB 4598

