PRACE AKADEMJI GÓRNICZEJ W KRAKOWIE TRAVAUX DE L'ACADÉMIE DES MINES À CRACOVIE ZESZYT 5 FASCICULE

11, 74, 959

6210

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI

CEMENTACJA BOREM (NABOROWYWANIE)

ŻELAZA, NIKLU I KOBALTU

CÉMENTATION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LE BORE

> KRAKÓW NAKŁADEM AKADEMJI GÓRNICZEJ W KRAKOWIE 1925

PRACE AKADEMJI GÓRNICZEJ W KRAKOWIE TRAVAUX DE L'ACADÉMIE DES MINES À CRACOVIE ZESZYT 5 FASCICULE

I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI

CEMENTACJA BOREM (NABOROWYWANIE)

ŻELAZA, NIKLU I KOBALTU

CÉMENTATION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LE BORE

> KRAKÓW nakładem akademji górniczej w krakowie 1925



Wszelkie prawa zastrzeżone.

Redakcja otrzymała rękopis dnia 30. kwietnia 1925. r..

Redakcja "Prac Akademji Górniczej w Krakowie": Kraków, Loretańska 18, Zakład Mineralogiczny Akademji Górniczej.

La rédaction des "Travaux de l'Académie des Mines à Cracovie": Institut Minéralogique de l'Académie des Mines à Cracovie, rue Loretańska 18.



Biblioteka Narodowa Warszawa
30001006245366

Odbito czcionkami Drukarni "Orbis" w Krakowie, Dębniki, Barska 41.

W układzie perjodycznym bor znajduje się obok węgla i chemiczne własności obu tych pierwiastków są bardzo podobne. Stąd à priori możnaby przypuszczać, że stopy Fe-B będą odnośnie do swych fizycznych jakoteż i mechanicznych własności podobne do stopów Fe-C.

L

Miejsce boru w układzie perjodycznym, fizyczne własności jego i jego najbliższych sąsiadów podaje następujące zestawienie:

	II	III IV	V
Rząd 2	. Be -	- B - C	— N
Rząd 3	. Mg –	– Al — Si	— P

		Be	В		С	1-2	Mg	Al	Si
				diam	ent	grafit			
C. wł.:		1,89	2,51)	2,12		3,52	1,74	2,70	2,34
C. atom.: .		9,1	10,9		12,0)	24,3	27,1	28,3
Obj. atom.: .		4,8	4,4		3,4	12	14,0	10,0	12,1
Temp. topl.:	127	9º ok.	2400°	ok. 36	000	(650°	657°	1420°

Postać krystaliczna boru nie jest zbadaną. Be krystalizuje w układzie heksagonalnym, a parametry jego wielościanu elementarnego wynoszą: $a = 2,28 \text{ A}^{\circ}$ i $c = 3, 61 \text{ A}^{\circ}$, zaś stosunek c: $a = 1,58^{\circ}$). Mg krystalizuje również w heksagonalnym układzie i posiada: $a = 3,23 \text{ A}^{\circ}$, $c = 5,25 \text{ A}^{\circ}$ i c:a = 1,62. Diament krystalizuje w układzie regularnym: $a = 3,52 \text{ A}^{\circ}$; grafit w trygonalnym: $a = 3,30 \text{ A}^{\circ}$ i $\alpha = 85^{\circ}6$; Al w regularnym: $a = 4,07 \text{ A}^{\circ}$; Si w regularnym: $a = 5,41 \text{ A}^{\circ}$.

Temperatura topliwości B nie jest ściśle określoną. G. T a mm a n n podaje ją jako wyższą niż 1800°C; H offm a n (1910) zamyka

¹) Landolt-Börnstein (1923) podają dla ciężaru właściwego (według Kroll'a) wartość 1,73, a dla ciężaru atomowego 10,82. Objętość atomowa wyniesie wtedy 6,2, co znacznie różni się od wielkości poprzednich.

²) Kroll. Über die Darstellung des amorphen Bors. Dissertation. Berlin 1916, referat w Z. f. Metallkunde 1920. XII. 68.

1*.

ją w granicach 2000°—2500°C; Weintraub (1913) uważa ją za równą 2300°C, E. Tiede i E. Birnbräuer (1914) za równą 2200°C, a W. Guertler i M. Pirani (1919) ustalili temperaturę 2400°C jako temperaturę topliwości boru. Czysty bor jest bardzo twardy i kruchy i własnościami swemi zbliża się bardzo do metaloidów.

Z chemji wiadomo, że tlenek boru posiada charakter i słabo zasadowy i słabo kwaśny. Chemicznie czysty bor występuje w postaci krystalicznej lub w stanie bezpostaciowym. Na podstawie tego, że krystaliczny bor jest bardziej odpornym na chemiczne czynniki niż bezpostaciowy oraz na podstawie wielu innych podobieństw wypływających z bliskiego położenia boru i węgla w układzie perjodycznym, D. Mendelejew¹) wyciągnął wniosek, że bor krystaliczny znajduje się w takim stosunku do bezpostaciowego jak diament do węgla.

W temperaturze czerwonego żaru bor redukuje metale z ich tlenków i wykazuje wielką zdolność do tworzenia połączeń tak z metalami jak i z metaloidami².

Devi, Gay-Lussac i Tenar otrzymali w r. 1809 czysty bor przez stopienie B_2O_3 z sodem. Zachodził przy tem proces odtlenienia boru przez sód; bor pozostawał w płynie w stanie bezpostaciowego proszku, podobnego do niedożarzonych węgli drzewnych koloru "marron" (brunatno kasztanowata barwa); ciężar właściwy jego wynosił 2,45.

Dalsze badania przeprowadzili St. Clair-Deville (1857) Hampe (1876) i H. Moissan (1895).

H. Moissan opracował metodę otrzymywania bezpostaciowego boru przez redukcję B_2O_3 zapomocą metalicznego magnezu³).

Reakcja $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$

odbywa się z wybitnym efektem świetlnym; przy reakcji tej wydziela się znaczna ilość ciepła i stop przy tem ogrzewa się do biało-czerwonej barwy⁴). Metoda topienia bezpostaciowego boru

1) "Osnowy chemji", Petersburg 1906, str. 274. i 634.

2) W. Guertler, Metallographie. B. I. Heft 3. S. 735, § 461.

³) H. Moissan, Traité de Chimie Minéral. 1905, II. 151.

• 4) Binet du Jassonneix, Recherches sur les combinaisons du bore avec quelques métaux. Paris 1909.

Oprócz tego sposobu Binet du Jassonneix podaje jeszcze następujące sposoby otrzymywania metalicznego boru i stopów boru z metalami (str. 11—12). 2) Metoda Goldschmidťa (aluminotermja). Otrzymuje z glinem i węglem doprowadza do otrzymania przy stygnięciu kryształów przeźroczystych, często zabarwionych na ciemno-brunatny kolor, które zawierają w swym składzie oprócz boru jeszcze do 7% Al i do 4% C. Kryształy te posiadają ciężar właściwy 2,68 i wykazują nadzwyczaj wielką twardość, większą niż twardość diamentu i dlatego nadają się do szlifowania diamentów. Biltz (1910) podał Al₃B_{44–48}C₂ jako wzór chemiczny dla tych kryształów. Meyer odróżnia trzy odmiany krystalicznego boru: 1) ciemno-czerwoną, jednoskośną; 2) bezbarwną, tetragonalną; 3) zupełnie ciemną, bardzo twardą. Jednakowoż wszystkie te trzy odmiany nie są odmianami czystego boru, a związek pomiędzy niemi nie został jeszcze ustalony.

- 5 -

Z praktyki metalurgicznej wiadomo od dawna, że stopy żelaza z borem wykazują do pewnego stopnia własności stali i surowców, a ściślej mówiąc raczej surowców, niż stali; stopy Fe-B zawierające większą ilość boru posiadają twardość większą niż zwykłe surowce, lecz zato znacznie większą kruchość.

W przemyśle otrzymuje się stopy Fe-B według następującej metody:

$Ca_{2}B_{6}O_{11} + 11C = B_{6}Ca_{2} + 11CO; B_{6}Ca_{2} + 2FeS = Fe_{2}B_{6} + 2CaS$

W technicznych stopach Fe-B znajduje się zawsze pewna ilość węgla związanego z żelazem jako (Fe₃C). Wzór ten ustalili różnemi metodami Joly (1883 r.), Moissan (1894 r.), Tucker i Weiss (1906 r.), Pring i Fielding (1909 r.).

Z drugiej strony wiadomo, że bor podobnie jak krzem i glin wydziela w stanie wolnym węgiel ze stopów Fe-C i na tem praw-

się przy tem surowiec boru, zawierający AlB₂, Si (z tygla), i borki (patrz praca N. Parravano i C. Mazzetti-Chem. Zentralblatt, 1924, 2005 art. St. u. E. 1924, 736).

3) Metoda redukcji boranów zapomocą węgla: stapia się surówkę z B_2O_8 w tyglu koksowym i otrzymuje się surowiec boru. Temperatura redukcji B_2O_8 przez węgiel wynosi, według E. Tiede i E. Birnbräuer'a około 2400° (Z. f. Metallkunde 1919, X. 224).

4) Metoda bezpośredniego działania BCl₈ na metal.

5) Metoda redukcji tlenków zapomocą boru. Reakcja ta została stwierdzoną przez H. Moissan'a i łatwo zachodzi dla MnO_2 , Cr_2O_3 , ThO_2 w temperaturach ponad 1400°.

6) Metoda bezpośredniego topienia boru z metalami.

dopodobnie polega twierdzenie, że bor nie może nadać żelazu jakichkolwiek szlachetnych właściwości¹).

Bor, podobnie jak glin, wydziela przy łączeniu się z tlenem znaczne ilości ciepła. Obydwa te pierwiastki nie podlegają redukcji w wielkich piecach; można je otrzymać jedynie w piecach elektrycznych. I bor i glin równie łatwo stapiają się z żelazem i równie łatwo redukują tlenki żelaza jeszcze w stanie płynnym, albowiem pierwiastki te posiadają wielkie powinowactwo do tlenu. Dlatego też bor, tak jak glin może być stosowany jako pewnego rodzaju dezoksydator przy wytapianiu żelaza²).

Wiadomo, że stale borowe posiadają mniejszą skłonność do tworzenia jam usadowych. Kowalność zaś tych borowych stali już przy zawartości $0,2^{\circ}/_{\circ}$ boru znacznie się obniża; w stalach tych już przy pierwszych uderzeniach młotem podczas obróbki na zimno zjawiają się pęknięcia. Przy zawartości $0,8^{\circ}/_{\circ}$ boru występuje kruchość na gorąco.

Jako dodatnią właściwość stopów Fe-B można podnieść ich odporność na działanie kwasów³). $1^{0}/_{0}$ boru, według Guillet'a, zwiększa odporność na działanie normalnie stężonych kwasów: HCl—12 razy, HNO₃—1,4 raza, H₂SO₄—4,5 razy przy 43 godz. działaniu na zimno. Przy działaniu słabo stężonego H₂SO₄ różnica ta zanika.

Badań nad wpływem zawartości boru na żelazo i stal nie można uważać do tej pory za ukończone. Wiadomo jedynie, że małe dodatki boru do żelaza zwiększają jego wytrzymałość na rozerwanie oraz w jeszcze większym stopniu jego twardość, ale równocześnie wzrasta jego kruchość i to znacznie prędzej niż pod wpływem zwiększenia zawartości węgla ³). Równolegle z tym mają się podobno polepszać wyniki hartowania.

Twardość stopów Fe-B określoną została według metody

¹) L. Guillet-Comptes Rendus, 1902. 144. 1049. art. St. u. E. 1914. 1531 twierdzi przeciwnie, że w surowcach bor pomaga do zatrzymania węgla w stanie związanym.

²) W. Mathesius. Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. 1924. 111.

⁸) K. Dornhecker twierdzi w swych szkicach o praktyce amerykańskiej, że stal o zawartości 0,1% boru już w temperaturze czerwonego żaru jest tak kruchą, że rozrywa się podczas wyciągania jej z pieca zapomocą kleszczy. Przyczynę tego upatruje on w niskim punkcie topliwości mieszaniny eutektyczej. Brinell'a przez prof. M. Czyżewskiego i I. Michaiłowskiego¹) i wynosi:

Że	lazo fr	yszersk	ie	prawie	W	olno	e	od	W	/ęg	la	•		86	kg/mm ²
to	samo	żelazo	Z	0,40°/0	B				•					108,5	"
27	,,		Z	0,73%/0	B									175,0	"
22	"	"	Z	1,21%	B									227,0	"
72	"	"	Z	1,93%	B	£								242,5	"
22	"	"	Z	3,26%/0	B									318,0	33
27	22	"	Z	4,32%	B	• •								510,0	"

podczas gdy stopy Fe-C przy zwiększeniu zawartości węgla do 1,25% zwiększają swą twardość do 286 kg/mm² w stanie wyżarzonym. Mianowicie:

Że	lazo fi	ryszersł	cie	prawie	wo	olne	0	d	W	ęgl	a		86	kg/mm ²
to	samo	żelazo	Z	0,2º/o C									108,5	"
77	37	"	Z	0,6º/o C					•				175	**
27	"	"	Z	0,91% (2 .						•		227	>>
77	"	"	z	1,25% (с.								286	"
27	"	"	z	1,73% (Ξ.								271	"
22	27	» 77	Z	1,90% (с.							•	239	"
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	27	"	Z	2,27%/0 (2.								184	"

Większą twardość w stopach Fe-C można osiągnąć jedynie zapomocą hartowania (maximum około 740 kg/mm² przy zawartości wegla około $0.8^{\circ}/_{0}$).

. Kruchość na zimno wzrasta według M. Czyżewskiego z wzrostem zawartości niklu; kruchość zaś na gorąco według tego samego autora wzrasta silnie w stopach potrójnych Fe-B-Ni. M. Czyżewski tłumaczy to zjawisko tem, że w miarę wzrostu zawartości niklu wzrasta ilość łatwo-płynnej mieszaniny eutektycznej, która otacza kryształy roztworu stałego. Im większą jest zawartość niklu, tem niższą powinna być temperatura kucia; twardość stopów Fe-B-Ni jest 1,5-2 razy większą niż twardość stopów Fe-B.

Podobnie i dotychczasowe teoretyczne określenie układu Fe-B nie może być uważane za ostateczne rozwiązanie tego problemu. Pierwszy Warren w r. 1885. usiłował określić układ Fe-B. W dalszym ciągu powtórzyli te badania Moissan i G. Charpy w r. 1895.

1) Żurnał Rus. Metał. Obszczestwa 1915. 547.

- 7 -

Wynikiem tych pierwszych badań było ustalenie związku chemicznego FeB. Później w 1907 r. Binet du Jassoneix¹) znalazł jeszcze inne związki chemiczne: Fe₂B z $8,9^{0}/_{0}$ B i FeB₂ z $28,2^{0}/_{0}$ B.

Hoffmann w r. 1910 pracował nad stopami Fe-B, otrzymywanemi metodą Goldschmidt'a, z zawartością boru do $20^{\circ}/_{\circ}$ i doszedł do określenia niestałego, "fantastycznego", jak to określił prof. W. Guertler, ferroboranu z zawartością około $9^{\circ}/_{\circ}$ B.

W połowie zeszłego dziesięciolecia pojawiają się dwie poważne prace G. Hannesen'a²) w r. 1914. i M. Czyżewskiego i A. Gerdt'a³) w r. 1915. Obie te prace pomimo pewnych wspólnych analogicznych wywodów, mają odmienne wyniki. Jednak G. Tammann i R. Vogel w r. 1922. uważali za rzecz możliwą ułożenie wykresu dla potrójnego układu Fe-B-C⁴), opierając się właśnie na tych dwóch pracach.

G. Hannesen badał stopy przygotowane tak samo jak i stopy Hoffmann'a t. j. metoda Goldschmidt'a do zawartości w nich $8,5^{\circ}/_{\circ}$ boru i określił istnienie w tych stopach jednego połączenia. chemicznego Fe₅B₂, odpowiadającego zawartości 7,2% boru i posiadającego temperaturę topl. około 1360º C. Mieszanina eutektyczna pomiędzy roztworem stałym granicznym γ -Fe o zawartości 0,62%, B, a związkiem chemicznym Fe_5B_2 odpowiada zawartości $4^0/_0$ B i posiada temperaturę topl. 1164º C. Linja perlitowych przemian odpowiada temperaturze 713°C; «-Fe zawiera w roztworze stałym $0,2^{\circ}/_{0}$ B, a borowy perlit odpowiada zawartości $0,8^{\circ}/_{0}$ B. W stopach zawierających 8,5% i więcej boru Hannesen jasno już rozróżnia nową eutektykę, która składa się z dwóch związków chemicznych: Fe₅B₂ i FeB. Po hartowaniu stopów, zawierających 0,25%, i więcej boru w temperaturze 1100°C, Hannesen otrzymał strukturę martensytową podobną do tej, którą otrzymuje się w stopach Fe-C. Stopy hartowane byly bardzo twarde.

M. Czyżewski i A. Gerdt zestawili układ Fe-B aż do zawartości 12%, B. Wyniki badań tych autorów różnią się nieco od określeń Hannesen'a, gdyż n. p. określili oni związek che-

¹) Binet du Jassoneix. Préparation et proprietés de borures de Fe₂B et FeB₂. Comptes réndus 1907, 145, 121.

²) G. Hannesen. Über Borstähle. Z. f. anorg. Chem. 89, 1914, 257 do 278 art. Z. f. Metallkunde 1919, XI. 101.

⁸) M. Czyżewski i A. Gerdt. Żurnał Rus. Metał. O-wa 1915, 533,
⁴) R. Vogel und G. Tamman. Z. f. anorg. Chem. 1922, 225, art. St. u. E. 1923, 826.





miczny Fe₂B, co odpowiada $8,96^{\circ}/_{0}$ zawartości boru, z punktem topl. 1325°C. Przy większych zawartościach boru występuje u nich, podobnie jak u Hannesen'a, nowy związek chemiczny FeB. Punkt eutektyczny leży na poziomej 1125°C, co odpowiada stopowi o zawartości $3,1^{\circ}/_{0}$ boru i składa się z granicznego roztworu stałego γ -Fe o składzie $0,01^{\circ}/_{0}$ B i Fe₂B; γ -Fe może zawieraćw roztworze stałym tylko do $0,08^{\circ}/_{0}$ B.

Większe różnice między układem Fe-B Czyżewskiego, a układem Hannesen'a występują przy określeniu zmian eutektoidalnych w stanie stałym: pierwszy podaje dla tych zmian temperaturę 760°C i zawartość $3,6^{\circ}/_{0}$ B jako odpowiadającą czystemu eutektoidowi, drugi 713°C i $0,8^{\circ}/_{0}$ B. Należy tu przypomnieć, że Binet du Jassoneix określił $3,2^{\circ}/_{0}$ B jako skład eutektyczny, a 1150°C jako temperaturę eutektyczną, co jest bardzo bliskie wielkości otrzymanych przez Czyżewskiego. Przemiana allotropowa δ w γ odbywa się według Czyżewskiego przy temperaturze 1325°C, a według Hannesen'a przy 1402°C.

G. Tammann¹) uważa, że obaj autorzy są do pewnego stopnia w błędzie, ponieważ pracowali małemi ilościami stopów: Czyżewski brał do swych badań 100 gr. stopu każdorazowo a Hannesen tylko 20 gr. Jasnem zatem jest, że szybkość ochładzania była zbyt wielką i dlatego punkty przystanków traciły na wyrazistości. Z tego powodu Tammann, poddając oba te układy porównawczej krytyce, opracował układ Fe-B według swoich rozumowań i podał do użytku nowy wykres, który w istocie swej zbliża się bardzo do wykresu Czyżewskiego. Na wykresie Tammann'a punkt B odpowiada związkowi chemicznemu Fe,B o składzie 8,8% B i o temperaturze topl. 1325°C. Eutektyka E odpowiada składowi 3,5% B i temperaturze 1165°C. Punkt I – odpowiada roztworowi granicznemu boru w γ-Fe o składzie 0,08% B i temperaturze 1165°C, punkt P2 nasyconym kryształom yFe o zawartości 3,5% B przy temperaturze 760°C, punkt G granicznemu roztworowi boru w «-Fe o składzie 0,08% B i wreszcie punkt U odpowiada temperaturze 906º C.

Potrójny układ Fe-B-C, w miarę wzrostu zawartości węgla i boru, traci szybko cechy charakteru metalicznego.

Jeszcze w r. 1875. Wöhler i St. Claire Deville przypusz-

¹) G. Eger. Neuere Forschungen über die magnetischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen. Z. f. Mkunde. 1919, X. 82-83.

P. Oberhoffer. Das technische Eisen. 1925, 138.

czali, że węgiel, wprowadzony do boru nawet w nieznacznych ilościach, występuje w postaci allotropowej odmiany diamentu, a blask kryształów boru wzrasta w miarę zwiększenia zawartości węgla. Jednak bardziej prawdopodobnem jest przypuszczenie, że przyczyną tego zjawiska jest ta okoliczność, że tak djament jak i związek węgla z borem krystalizują w układzie regularnym. Ale bor może zawierać tylko nieznaczne ilości węgla w roztworze stałym.

Przez stopienie kwasu borowego z węglem i przez następne działanie na ten stop kwasami: HCl, HFl i H_2SO_4 Mülhäuser otrzymał w r. 1894. proszek podobny do grafitu, zawierający 52,1% C. Moissan w tym samym roku otrzymał produkt zawierający 15% C przez przekrystalizowanie stopu B-C ze stopu srebra i miedzi. Jest to właśnie "bor-adamantin" Wöhler'a i Deville'a. Hampe wykazał, że to jest węglik boru, zawierający nadto glin.

Joli w 1883. r. wydzielił dwa związki: B_6C i B_3C . Nieco później Moissan otrzymał pierwszy z tych związków B_6C drogą syntetyczną w piecu elektrycznym, działaniem mieszaniny $HNO_3 + KCIO_3$ na stop B-C i przez ostateczne przekrystalizowanie ze stopem żelaza, srebra i miedzi. We wszystkich tych wypadkach Moissan otrzymał B_6C , zawierający 15,38% C.

Tucker i Bliss powtórzyli pracę Moissan'a i otrzymali ten sam proszek z zawartością $15,4^{\circ}/_{\circ}$ węgla t. j. B₆C.

Pring i Fielding otrzymali w r. 1909. B₆C przez redukcję BCl₃ za pomocą węgla i wodoru¹).

R. Vogel i G. Tammann zestawili wykres dla układu potrójnego Fe-Fe₃C-Fe₂B (rys. 2), na którym R¹ jest punktem potrójnej eutektyki, odpowiadającym składowi: Fe = $95,8^{\circ}/_{\circ}$, C = $1,5^{\circ}/_{\circ}$ i B = $2,7^{\circ}/_{\circ}$ i posiada temperaturę topliwości 1100°C. Do tego punktu tej potrójnej eutektyki, zbiegają się linje mieszanin podwójnych: 1) E₁R¹, 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 węgliku żelaza;

2) Z. f. anorg. Chem. 1923, 123-225. art. St. u. E. 1923, 826-828.

¹) Jak wiadomo węglik boru odegrał ważną rolę w historji rozwoju elektrycznej lampki metalowej. Zapomocą stopienia BN₈ z węglem otrzymano materjał na druciki do lampek. Wytrzymałość tych drucików borowęglikowych była bardzo nieznaczną, natomiast opór ich był bardzo wielkim. I jedno i drugie tłumaczy się metaloidowym chąrakterem węgliku boru.

2) E_2R^1 odpowiadająca mieszaninie składającej się z kryształów roztworu stałego boru i węgla w γ -Fe i związku chemicznego Fe₂B; 3) E_3R^1 dla eutektycznej mieszaniny, składającej się z kryształów roztworu stałego związku chemicznego Fe₂B w węgliku żelaza i związku chemicznego Fe₂B. Pierwsza krzywa posiada najwyższy punkt krzepnięcia $E_1 = 1145^{\circ}$ C, druga $E_2 = 1165^{\circ}$ C, a trzecia $E_3 = 1155^{\circ}$ C²).



Rys. 2.

Przy dalszem ochładzaniu stopów bogatych w roztwory stałe: 1) boru i węgla w γ -Fe, 2) borku żelaza w węgliku żelaza zachodzi już w stanie stałym wydzielenie kryształów nadmiernych ilości Fe₂B, a względnie Fe₃C dopóty, dopóki pozostały roztwór stały nie osiągnie składu potrójnej mieszaniny pseudoeutektycznej (bor-perlit), odpowiadającej punktowi S¹ (C = 1,0°/₀, B = 1,0°/₀, Fe = 98°/₀). Wtedy przy stałej temperaturze 690°C tworzy się potrójny perlit, składający się z 8 części granicznego roztworu stałego boru w α -Fe (zawierającego 0,08°/₀ B), z 3 części granicznego roztworu stałego Fe_2B w węgliku żelaza zawierającego odpowiednio do składu punktu Z' $5,5^{\circ}/_{\circ}C$, $1,4^{\circ}/_{\circ}B$, $93,1^{\circ}/_{\circ}Fe$ i z 1 części borku żelaza Fe_2B , któremu odpowiada $8,8^{\circ}/_{\circ}B$.

Autorzy stwierdzają wielką bezwładność (małą ruchliwość atomową) przy ustanowieniu równowagi we wszystkich stopach potrójnych, co wpływa ujemnie na tworzenie się i czystość składników metalograficznych, a z drugiej strony, dodatnio na zdolność



hartowania tych stopów, zwłaszcza przy małych zawartościach boru $(0,02-0,08^{0}/_{0})$. Już przy zawartości $0,005^{0}/_{0}$ B zahartowany stop wykazywał znacznie większy przyrost twardości w porównaniu z czysto węglistą stalą. Jednak w wyżarzonych stalach nawet z dodatkami $0,08^{0}/_{0}$ B nie zauważono zwiększenia twardości.

Rysunek 3. przedstawia krzywe równej twardości zahartowanych stopów Fe-C-B. Z wyżej przytoczonego zestawienia krzywych wynika, że w celu osiągnięcia większej twardości w sta-



lach można z powodzeniem wegiel zastąpić przez bor i to tak, że małe dodatki boru mogą zastąpić większe ilości wegla, a osiągnieta przy tem twardość będzie prawie jednakowa. N. p. stop, zawierający 0.02% B i 0.25% C posiada po zahartowaniu twardość 280 kg/mm², podczas gdy stop czysto węglisty dla osiągnięcia tej samej twardości 280 kg/mm² musiałby zawierać węgla nieco więcej niż 1%. Zawartość 0,25% C daje po zahartowaniu twardość tylko około 150 kg/mm². Jednakowoż tego rodzaju prawidłowość zanika przy zawartości 0,02% boru; przy wyższych zawartościach boru twardość po hartowaniu wzrasta znacznie mniej energicznie, tak, że przy zawartości 0,04% B i wyżej dla otrzymania po zahartowaniu maxymalnej twardości 250-280 kg/mm² trzeba koniecznie pewnej dodatkowej ilości wegla. R. Vogel i G. Tammann bardzo ostrożnie poruszaja kwestje objaśnienia tych anomalij działania boru na zwiekszenie twardości w stopach Fe-B-C. Uważają oni to zagadnienie dotychczas za nierozwiązane i że wymaga dla ostatecznego wyjaśnienia dalszych wyników doświadczalnych.

Bezpostaciowy bor przy nagrzewaniu do wysokich temperatur łączy się bezpośrednio z azotem według równania: $5B + 3NO = B_2 O_3 + 3BN$. Azotek boru jest to biały lekki proszek, podobny do talku, badzo twardy, trwały w wysokich temperaturach (do $1500^{\circ}C$) i odporny na działanie kwasów. HNO₃ nie działa nań.

Tr. D. Jensen¹) badał na 30 stopach Fe-B działanie boru na magnetyczne własności żelaza i znalazł, że małe ilości (do $0,05^{0}/_{0}$ B) działają dodatnio na polepszenie magnetycznych właściwości żelaza. Stąd wysnuł wniosek, że przyczyną tego polepszenia jest doskonała dezoksydacja stopów idąca na rachunek boru. Domieszki około $0,1^{0}/_{0}$ B dają już ujemne wyniki. Każde $0,1^{0}/_{0}$ B zwiększa elektryczny opór właściwy żelaza o 0,62 ohma. Jassone ix zauważył, że wraz ze zwiększeniem koncentracji boru zmniejsza się przenikliwość magnetyczna żelaza a minimum jej odpowiada związkowi chemicznemu Fe₀ B. Ferromagnetyzm zanika przy 740°C.

II.

Zbadawszy poprzednio warunki dyfuzji węgla do żelaza w zależności od temperatury, czasu trwania i składu karboryza-

¹) Proc. Am. Just. Electr. Eng. 1915. 2455, art. St. u. E. 1915. 1256 i 667.

tora ¹) zająłem się w niniejszej pracy w dalszym ciągu badaniem warunków dyfuzji azotu w żelazie ²). Z przedstawionego na str. 1. ugrupowania piarwiastków widać, jak dalece proces dyfuzji boru w żelazie czyli naborowywanie żelaza jest bliskim procesów wyżej wspomnianych i to nie tylko z punktu widzenia praktycznego, lecz i teoretycznego. W układzie perjodycznym znajduje się z prawej strony węgla (c. at. 12) azot (c. at. 14), z lewej bor (c. at. 11).

Podczas mojego niedługiego pobytu w Metalurgicznym Labolatorjum Politechniki Warszawskiej (w 1922 r.) prof. W. Broniewski zaproponował mi, zająć się określeniem warunków przenikania boru do żelaza i jego dalszej dyfuzji od powierzchni do wnętrza t.j. w warunkach podobnych do przebiegu procesu cementacji. W tym celu należało przygotować odpowiednią ilość boru.

Przygotowanie bezpostaciowego boru.

Praktyczne to zadanie rozwiązane zostało przy pomocy klasycznej metody H. Moissan'a, t. j. przez działanie magnezu na bezwodnik borowy. Czysty kwas borowy B.O. 3 H.O prażyło się w obszernej niklowej misce aż do otrzymania bezwodnego B₂O₃ w postaci szklistej półpłynnej ciągnącej się masy. Po ochłodzeniu stop ten sproszkowano i zmieszano ze sproszkowanem magnezem, lub lepiej z kawałkami pociętej taśmy magnezowej, ponieważ proszek magnezu zawiera bardzo wiele tlenku magnezu i z tego powodu obniża się nieco jego efekt termiczny. Mieszaninę tą umieszczono w tyglu szamotowym. Reakcja otrzymania boru: $B_{a}O_{3}$ + 3 Mg = 3 Mg O + 2 B odbywała się w piecu Fletcher'a. Piec musiał być poprzednio ogrzany do jasno-czerwonego koloru. Z chwilą gdy tygiel i jego zawartość rozgrzały się do jasno-czerwonego koloru, reakcja wymiany odbywała się z silnym krótkotrwałym efektem świetlnym. Wydzielająca się przy tem znaczna ilość ciepła zagrzewała masę znajdującą się wewnątrz tygla do jasno-białego żaru i topiła ją. Po ustaniu zjawisk świetlnych zwiększano żar w piecu i ogrzewano jeszcze 10 minut w tym celu, aby reakcja otrzymania boru doszła możliwie najdalej, a to dla zwiększenia wydajności boru. Teoretycznie powinno się otrzymać 22 g boru na każde 70 g użytego magnezu, oczywista przy pewnym nadmiarze B, O, ponad teoretycznie obliczony. Jednakowoż w praktyce wydajność boru w najlepszym wypadku wynosiła tylko 80% ilości teoretycznie

1) Żurnał Rus. Metał. O-twa 1914. N. 3, str. 245-310.

²) Tamże 1915. N. 1, str. 1-31.

obliczonej. Otrzymany podczas tej reakcji bezpostaciowy bor kasztanowatej barwy (couleur marron) był wtopiony w stop w postaci masy gabczastej, składającej się z pozostałego nadmiaru bezwodnika borowego, boranów, tlenków magnezu, gliny i krzemionki (te dwa ostatnie składniki przeszły z tygla). Stop wyługowywano z tygla woda, która rozpuszczała wszystek bezwodnik borowy, poczem roztwór ten w celu rozłożenia boranów magnezu i przeprowadzenia w roztwór tlenków magnezu zakwaszano kwasem solnym. Po kilkakrotnem rozcieńczeniu wieksza ilością wody (5-6 litrów) i odstaniu (12-24 godzin), po oddzieleniu wody przez dekantację i powtórnem zagotowaniu pozostałości w zakwaszonej wodzie, pozostawała reszta, która po zamieszaniu w destylowanej wodzie rozdzielała się na drobnoziarnisty bezpostaciowy bor, pozostający przez pewien czas (od 10-15 min.) prawie w zupełnie zawieszonym stanie i na cieżkie w porównaniu do lekkiego boru domieszki tak SiO₂, Al₂O₃ i pewne złożone na pół rozłożone borany. Te po zamieszaniu w destylowanej wodzie szybko osiadały na dnie naczynia w postaci grubszych okruchów i kłaczków. Zawieszony bor oddzielano zapomocą dekantacji do nowego naczynia. gdzie osiadał przez parę dni, a po odlaniu wody bor odfiltrowywano.

W ten sposób otrzymany i wysuszony przy pomocy $CaCl_2$ bezpostaciowy bor zawierał $1,60^{\circ}/_{\circ}$ wilgoci i części lotnych (nawet przy suszeniu do 250°), pewne niewielkie ilości SiO₂, TiO₂ i nadboranów magnezu¹). Tego to boru przesianego i wysuszonego używano następnie do borowania.

Teoretyczne podstawy procesu naborowywania.

Przedstawmy sobie bieg procesu dyfuzji boru w żelazie, opierając się na ułożonym przez Tammann'a i Vogel'a wykresie układu Fe-B.

Roztwory stałe przyjmują do roztworu, według W. Rozenhain'a, S. U. Hoyt'a i innych, jedynie czyste pierwiastki, a nie związki chemiczne²). Dlatego będziemy przyjmowali, że proces borowania odbywający się w temperaturach określonych punktami $I(1165^{\circ})$ i $U(906^{\circ})$ t. j. w obszarze istnienia γ -Fe, polega na rozpuszczaniu boru w γ -Fe.

1) Abeeg, Handbuch der anorg. Chemie. Leipzig 1906. B. III. 44.

²) Patrz artykuł mój: O budowie metali i stopów metalowych Przegląd Górniczo-Hutn. 1925, Nr. 7, rozdział IX.

Z kierunku linji JP, wnioskujemy, że rozpuszczalność boru w y-Fe wzrasta w miarę obniżania temperatury (odwrotnie niż to zachodzi w układzie Fe-C). Kierunek zaś linji UP, wskazuje, że przemiana allotropowa γ-Fe odbywa się w miarę wzrostu ilości rozpuszczanego w y-Fe boru przy coraz to niższych temperaturach az do temperatury 760° i zawartości boru = $3.5^{\circ}/_{\circ}$, t. j. do chwili, kiedy przy ochładzaniu tworzy się przy stałej temperaturze perlit borowy. Perlit borowy jest mieszaniną eutektoidalną składającą się z granicznego roztworu stałego boru w α-Fe, zawierajacego 0,08% B i z chemicznego połączenia Fe2B.

17 ---

Na tej podstawie twierdzimy, że czyste żelazo naborowane w temperaturach od 906° do 1165° i następnie zwolna chłodzone do temperatur zwyczajnych może się składać z warstw następujących:

1) eutektycznej (eutektoidalnej), zewnętrznej, o stałej zawartości 3,5%, B1),

2) podeutektycznej, w której na tle mieszaniny eutektycznej (eutektoidu) są wtopione ziarna granicznego roztworu stałego «-Fe. llość i wielkość ziarn tego ostatniego składnika będzie się coraz bardziej zwiekszać w miarę oddalania się od zewnętrznej eutektycznej warstwy ku środkowi,

3) z warstwy składającej się wyłącznie z kryształów granicznego roztworu stałego boru w α-Fe,

4) z warstwy kryształów mieszanych roztworu stałego boru w α-Fe i kryształów czystego α-Fe,

5) z czystego α -Fe.

W zależności od temperatury i czasu trwania procesu mogą powstać albo wszystkie warstwy albo cztery bez pierwszej eutektycznej albo trzy lub dwie ostatnie w zależności od tego jaką ilość boru udało sie rozpuścić w zewnętrznem y-Fe.

Dotychczasowe badania nad naborowywaniem żelaza.

Prof. M. Czyżewski opublikował r. 1915. ciekawą pracę o cementowaniu żelaza zapomoca boru²). Na podstawie swych spostrzeżeń, że stopy Fe-B odznaczają się wielką twardością, tak wielką, że "z wielkim trudem poddają się obróbce na kamieniu szlifierki",

1) Teoretycznie przy większym stopniu naborowania powinnaby jeszcze wystąpić warstwa nadeutektyczna, składająca się z kryształów Fe₂B otoczonych mieszaniną eutektyczną; jednakże w naszych badaniach nie otrzymaliśmy tej warstwy (o wysokiej zawartości boru od $3,5^{0}/_{0}-8,8^{0}/_{0}$).

2

²) Żurnał Rus. Metał. O-twa 1915, str. 645.

Czyżewski przewidział, że naborowywanie żelaza będzie mieć praktyczne zastosowanie w technice, a mianowicie w postaci naborowywania powierzchniowego. Proces ten ma na celu otrzymanie stali, której powierzchnia nie będąc hartowaną, posiadałaby większą twardość powierzchniową, a wnętrze wyrobu zachowywałoby konieczną sprężystość i chroniłoby wyrób od kruchości, jaką wprowadza ze sobą bor wchodząc w jakikolwiek stop, chociażby w małych ilościach.

C z y ż e w s k i brał dla swych badań miękkie żelazo (C=0,12⁰/₀, Si=0,02⁰/₀, Mn=0,16⁰/₀), wywiercał w niem otwór, wsypywał do tego otworu już to bezpostaciowy bor, już to zmielony na drobny proszek stop Fe-B, zawierający 19⁰/₀ B i w celu uniknięcia wpływu atmosfery mocno zakorkowywał żelaznym czopem. Taki preparat umieszczał w kwarcowej rurze, z której wypompowywał powietrze przy pomocy pompy rtęciowej. Ogrzewanie odbywało się w piecu H e r a e u s'a przez dwie godziny przy 950⁰. Czas ten był wystarczającym, aby otrzymać warstwę naborowaną grubości 1 mm.

Badania mikroskopowe wykazały, że pierwsza powierzchniowa warstwa naborowanej części żelaza składa się z samego perlitu borowego o charakterystycznej budowie "choinki". Następna warstwa – podeutektyczna – składała się z perlitu borowego i ferrytu, który zawierał w sobie w stanie rozpuszczonym 0,08% B.

Podobnie i T. P. Campbell i H. Fay (artykuł R. de Metallurgie 1925, IV. Extraits 172) naborowywali miękkie żelazo ferroborem i otrzymali twardą naborowaną warstwę, która jednak była bardziej krucha, niż twardą.

Znacznie później, bo w 1923. r. Włosi Parravano i Mazetti zastosowali BCl₃ do naborowania żelaza i proces ten przeprowadzili w atmosferze wodoru. W rezultacie w przeciągu jednej godziny już przy 900°C otrzymali oni naborowaną warstewkę o grubości 0,3 mm, która według ich zdania, cięła szkło.

III.

W badaniach naszych posługiwaliśmy się we wszystkich wypadkach borem bezpostaciowym przez nas samych przygotowanym, a jako przedmiotu do borowania używaliśmy żelaza miękkiego, zawierającego 0,075% węgla i nieznaczne ilości innych domieszek. Kontrolę procesu przeprowadzało się zapomocą mikroskopu, i celu chronienia kruchych naborowanych zewnętrznych warstw inkludowało się naborowane próbki w szelaku lub ołowiu.

Poszukiwania odpowiedniej atmosfery.

Z wyżej wyłożonego już wynika, że sprawa atmosfery odgrywa w procesach borowania wyjatkowa rolę. Powinowactwo boru do tlenu w wysokich temperaturach, w których normalnie dany proces jest możliwym, jest ogromne. I w istocie, pierwsze nasze próby, choć wykonane w atmosferze zwyczajnej, bez wolnego przypływu powietrza, wykazały, że już w temperaturze 750° bor pali się spokojnym niebieskim pirofosforycznym płomieniem. Doświadczenia robione przy temperaturze do 950° włącznie nie dawały żadnego efektu borowania. Dopiero po cztero godzinnym procesie przy 1000°, gdy żelazny przedmiot był głęboko zanurzony w proszku boru, zauważyliśmy w dolnej części ślady naborowania na głębokość około 0,025 mm. W tym wypadku skonstantowaliśmy, że bor spalając się początkowo na powierzchni, dawał grubą warstwę zlepionych tlenków boru, która zapobiegała automatycznie dostępowi tlenu w głąb i dla tego kosztem dolnej nieutlenionej części boru odbyło się zaobserwowane borowanie. Naborowana warstwę przedstawiono na mikrofotografji Nr. 1. w 150-krotnem powiększeniu Widzimy na niej, że z powierzchni przenikają w żelazo kliny jakiegoś nowego metalograficznego składnika. Kliny te posiadają żółtą barwę i są znaczniet wardsze od żelaza i przy polerowaniu dają relief podobny do cementytowych wkropleń; barwa ich jest znacznie ciemniejszą od barwy cementytu; kwas pikrynowy w roztworze alkoholowym zabarwia je na ciemno (mikrof. Nr. 2. w 150-krotnem powiększeniu) 1).

W poszukiwaniu odpowiedniej atmosfery próbowaliśmy oprócz powietrza pary wodnej, tlenku węglowego, dwutlenku węglowego, gazu świetlnego, metanu, azotu, wodoru i wreszcie próżni. Doświadczenia przeprowadzano przy temperaturze 1000° i przez 4 godziny. Pomiary robiono na matówce fotograficznej kamery mikroskopu przy powiększeniu 50- lub 100-krotnem. Wyniki badań zestawiano w tabeli na str. 20.

Wyniki te są subjektywnemi średniemi z wielu pomiarów. Różnica pomiędzy minimum i maximum głębokości naborowania bywała bardzo znaczną i w przytoczonych tabelach podaliśmy gra-

1) Chem. Zentralblatt 94. 1923. IV. 795, art. St. und E. 1923. 1513.

2*

TABELA I.

Wpływ środowiska na wynik naborowywania żelaza.

-			No. of Concession, Name of	
Nr. badania	Środowisko	Temperatura i czas	Średnia głębokość naborowa- nia w mm	Uwagi
3	powietrze	1000°-4 godz.	0,025	Powierzchniowa część boru była utle- niona na dość znaczną głębokość.
17	para wodna	27 27	-	Przy wylocie z pieca wodór zapalał się; bor w łódce był silnie utleniony.
13	CO	27 27	0,019	Równocześnie odbywała się dosyć głęboko wnikająca choć słaba ce-
				mentacja; występowała warstwa podeutektyczna z zawartością węgla, coraz bardziej zmniejszającą się ku środkowi, na głebokość 1.260 mm.
11	CO ₂		0,025	To samo na głębokość 1,390 mm. ¹)
9	gaz świetlny	n n	0,031	Cementowanie przez węgiel słabe, na głębokość 0,756 mm.
19	metan	77 77	0,038	Słaba lecz głęboka cementacja, na głębokość 0,945 mm.
15	azot	37 37	0,050	
7	wodór	77 77	0,114	Patrz fot. Nr. 2 wytraw. roztw. wod- nym kwasu pikrynowego.
38	próżnia	57 57	0,260	Patrz fot. Nr. 1 niewytrawiona.

nice wahań. Przez "średnią" wartość głębokości borowania nie należy rozumieć średniej "arytmetycznej", gdyż otrzymanie "arytmetycznej" średniej przy tej serji porównawczych badań było trudne z powodu znacznej nierównomierności w grubości naborowanej warstwy.

Zupełnie zrozumiałem jest, że w wypadkach zastosowania gazowego środowiska, zawierającego węgiel (CO, CH₄, gaz świetlny i nawet CO₂) otrzymywaliśmy pewne nawęglanie, które wykrywane bywało przez wytrawienie $5^{\circ}/_{\circ}$ roztworem kwasu pikrynowego w alkoholu etylowym. Nawęglanie przy pomocy dwutlenku węgla tłumaczy się tem, że powinowactwo boru do tlenu przy temperaturze 1000° jest tak wielkie, że bor utleniając się odbierał tlen z dwutlenku węgla, a węgiel wtedy cementował żelazo. Jednakże zawsze w zewnętrznej warstwie znajdowały się charakterystyczne wtrącenia borków żelaza, mające kształt gwoździ ko-

¹) Porównaj cementację przez CO_2 w obecności nadmiaru węgla i boru: I. $\int CO_2 + C = 2 CO$

 $\begin{array}{c} 1 \ 3 \ CO_2 + 2 \ B = B_2O_3 + 3 \ CO \\ II. \ 2 \ CO + 3 \ Fe = Fe_3C + CO_2. \end{array}$

20

walskich. Forma ta jest charakterystyczną dla małych zawartości boru w żelazie.

Wyniki tej pierwszej serji badań są następujące:

1) W powietrzu proces naborowywania nie zachodzi.

2) W otoczeniu zawierającem węglowodory lub tlenki węgla odbywa się równocześnie i nawęglanie i naborowywanie, co może być korzystnem i ważnem w technice.

3) Proces naborowywania zachodzi znacznie lepiej w atmosferze wodoru a jeszcze lepiej w próżni.

4) Pierwszą oznaką należytego odbywania się procesu naborowywania żelaza jest pojawienie się "borków" w postaci "gwoździ kowalskich" w zewnętrznej warstwie. Przez "borki" rozumieć będziemy roztwór stały boru w α -Fe o granicznej zawartości $0,08^{0}/_{0}$ B (porównaj wykres podwójny Fe-B według V og e l'a i T a m m a n n'a).

IV.

Naborowywanie miękkiego żelaza w atmosferze wodoru.

Jako środowisko do dalszych badań przyjęliśmy wodór, ponieważ trudno zastosowywać próżnię w pracach technicznych.

Rurę porcelanową aparatu ogrzewającego, w której umieszczono próbki przeznaczone do naborowywania i zanurzone w bezpostaciowym borze wypełniano wodorem jeszcze przed rozpoczęciem ogrzewania. Przez cały czas ogrzewania aparatu, następnie podczas trwania procesu naborowywania i wreszcie podczas końcowego ochładzania wprowadzano wodór bez przerwy do zamkniętej przestrzeni aparatu i to w takiej ilości, aby nadmiar wodoru przechodząc przez zamknięcie wodne dawał u otworu wylotowego nieprzerwaną strugę, wystarczającą na podtrzymywanie ognia kontrolnego. W ten sposób wewnątrz aparatu panowało przez cały czas małe dodatnie ciśnienie wyłącznie wodorowej atmosfery.

W atmosferze wodoru wykonano dwie serje badań: pierwsza podawała zależność otrzymanej głębokości naborowywania od temperatury procesu i to dla żelaza miękkiego $(0,075^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$ i dla stali $(0,87^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$, druga podawała zależność głębokości naborowywania przy 1000°C od czasu trwania procesu dla tegoż samego żelaza miękkiego $(0,075^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$, stali półtwardej $(0,40^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$ i stali narzędziowej $(0,87^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$. Patrz tab. II. na str. 22.

TABELA II.

Wpływ temperatury na wynik naborowania żelaza w atmosferze wodoru w jednakowym czasie = 4 godzinom¹).

ia		Głębokość naborowania w mm.									
adar	Temperatura i czas	żelazo	z zawart.	0,08º/0 C	stal z zawartością 0,87%/0 C						
Nr. b		minimum	maximum	prawdopod. średnia	mļnimum	maximum	prawdopod. średnia				
34	$850^{\circ} - 4$ godziny		_		_	_	_				
27	9000 - "	0,000	0,045	0,025	0,000	0,010	0,00				
35	950° — "	0,040	0,090	0,045	0,000	0,020	0,01				
20	1000° — "	0,070	0,146	0,114	0,025	0,050	0,04				
33	1050° — "	0,105	0,204	0,160	0,040	0,127	0,10				
32	1100° — "	0,080	0,210	0,140	0,06	0,440	0,22				
				1							

Z otrzymanych pomiarów wynika, co następuje:

5) Proces naborowywania żelaza i stali odbywa się bardzo niejednolicie.

6) Gwałtowny wzrost procesu naborowywania przypada na zakres temperatur od 1000° do 1050°.

7) Wzrost grubości naborowanej warstwy odbywa się mniej więcej prawidłowo do temperatury 1050°; przy temperaturze około 1050° i wyżej zanika ta widoczna prawidłowość.

8) Proces naborowywania stali w atmosferze wodoru przy temperaturach do 1000° daje słabsze wyniki, jeśli będziemy uważać pomiary mikroskopowe za miarodajne. W wypadkach tych zaobserwować możemy charakterystyczne wtrącenia borków (patrz fot. 13 i 14).

9) Przenikanie boru do wnętrza nadeutektycznej stali odbywa się wzdłuż siatki cementytu. Tworzące się na powierzchni borki żelaza rozpuszczają się w cementytowych żyłkach nadeutektycznej stali. W wysokich temperaturach tworzy się podczas procesu naborowywania potrójny żelazo-bor-karbid (roztwór stały boru i węgla w γ -Fe). Przy wzroście zawartości boru (powyżej 0,08%) B) two-rzą się określone ilości potrójnej mieszaniny eutektycznej "R".

Podczas powolnego ochładzania nadeutektycznej, naborowanej stali wydziela się nadmiar Fe₂B z roztworu stałego (kryszta-

¹) Czas trwania doświadczenia liczono od chwili pokazania przez termoelement żądanej temperatury aż do chwili wyłączenia prądu (koniec procesu). Czasu podgrzewania i ochładzania nie wliczano do rachunku.

łów mieszanych) boru w Fe₃C i to tak z kryształów roztworu stałego boru i węgla w γ -Fe, jak i z odpowiednich składników potrójnej mieszaniny eutektycznej R. Skład tych wydzielających się kryształów mieszanych jest zmienny; zawartość rozpuszczonych ilości boru zmniejsza się z obniżeniem temperatury według linji NZ'Z". Przy obniżeniu temperatury do 690° C tworzy się kosztem rozpadającej się mieszaniny eutektycznej R nowa mieszanina pseudoeutektyczna "S"-potrójny bor-perlit — w razie zawartości węgla ponad 1°/₀ i boru ponad 1°/₀. Mieszanina ta otacza wtrącenia granicznego roztworu stałego ferro-borku w ferro-karbidzie (Z") i borków żelaza; w razie zaś mniejszych zawartości węgla, ta potrójna pseudoeutektyczna mieszanina "bor-perlit" będzie otaczała kryształy granicznego roztworu boru w α-Fe, a przy nadmiarze boru (więcej niż 3,5°/₀) będą widoczne wtrącenia Fe₂B.

10) Szybkość przenikania boru do żelaza i stali w temperaturach powyżej 1000° C silnie wzrasta. Jednakże tworzące się na obwodzie ferro-borki, a zwłaszcza ferro-bor-karbid, wywołujące tak wielką powierzchniową twardość naborowanych stopów Fe-C, są tak nietrwale mechanicznie związane z całą masą naborowanego przedmiotu, że spójność ta po ochłodzeniu staje się pozorną i łatwo zanika przy najmniejszym działaniu mechanicznem. I tak n. p. przy przecinaniu lub podczas przygotowawczej obróbki szlifu krucha ta warstewka całkowicie odskakuje. Dlatego przy wysokich temperaturach naborowywania lub przy długim czasie trwania procesu naborowywania warstwa ta uchodzi z pod naszej obserwacji, a to co pozostaje dla pomiarów z pewnością nie przedstawia pełnego wyniku naborowywania. To właśnie stanowi główną przyczynę niejednorodności w grubości naborowanej warstwy przy wysokich temperaturach (patrz fot. Nr. 12).

Już przy temperaturach powyżej 1000° C przy naborowywaniu nadeutektycznych stali spotykaliśmy się z eutektyczną mieszaniną potrójną. Kruchość jej była jedną z głównych przyczyn, dlaczego miejsca na obwodzie silnie naborowane tak lekko odpadają.

11) Zastosowanemu przez nas sposobowi bezpośredniego mierzenia grubości naborowanych warstw w mikroskopie przy 50- do 100-linjowem powiększeniu można uczynić zarzut, że w tym wypadku uchylają się od pomiaru te warstwy, w których bor jest rozpuszczonym w ilościach minimalnych, nie wystarczających do utworzenia "borków" t. j. roztworów stałych granicznych boru w α -Fe. Tego rodzaju roztwory stałe możnaby wykryć zapomocą odpowiedniego odczynnika, którego jednak nie znaleźliśmy. Wytrawianie pikrynianem sodowym, nawet przy gotowaniu, jak to poleca Czyżewski, nie daje zadawalających wyników dla roztworów stałych boru w α -Fe, chociaż zewnętrzna warstwa zabarwia się na ciemno-żółto, a często i z odcieniem barwy kory, podobnie jak to ma miejsce przy cementycie. Zwykły alkoholowy roztwór kwasu pikrynowego zabarwia również tę warstwę na dostatecznie ciemno-żółty odcień.

Tak samo wytrawianie zapomocą CuCl₂, jak poleca J. Hoffmann¹) nie doprowadza do celu (patrz fot. Nr. 14). Kwas azotowy, solny i inne. nawet w rozcieńczonym stanie działają bardzo energicznie na całą powierzchnię i roztwory ich nie są czułe na roztwory stałe boru w żelazie.

Trzecia serja badań dokonanych również w atmosferze wodoru przy stałej temperaturze 1000° C wykazuje znaczenie czasu trwania procesu naborowywania.

Pierwsza grupa tej serji obejmuje badania dokonane nad miękkiem żelazem $(0,075^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$, druga — badania nad stalą półtwardą $(0,40^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$, a trzecia — nad stalą instrumentalną $(0,87^{\circ}/_{\circ} \text{ C})$. (Patrz tabela na str. 25.).

Przy porównywaniu niżej przytoczonych danych nasuwają się następujące wnioski:

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

Badanie powierzchni próbek poddanych przez dłuższy czas procesowi naborowywania wykazało, że ich wygląd zewnętrzny był silnie zmieniony, miejscami nawet jak gdyby nadtopiły się. I w tych wypadkach mieliśmy do czynienia z odpadaniem poszczególnych kryształów "borków" z powierzchni.

V.

Naborowywanie żelaza w próżni.

Technicznie rozwiązano zagadnienie to bardzo prosto. W porcelanowej z wewnątrz i z zewnątrz polewanej rurze długości około 90 cm i o zewnętrznej średnicy 40 mm, umieszczonej w piecu

1) Z. f. Anorg. Chemie LIX. 1908, 127.

TABELA IV.

Wpływ czasu trwania procesu na wynik naborowania żelaza i stali w atmosferze wodoru przy stałej temperaturze 1000°.

	Townshine	Głębokość borowania w mm.				
nr. badania	i czas trwania	minimum	maximum	prawdopo- dobna śred- nia		
0.000	Makers R. Ha	A. Że	lazo mi	ękkie		
30	1000°- 1 godz.	0,00	0,01	0,01		
28	" — 2 "	0,03	0,09	0,06		
20	" — 4 "	0,07	0,15	0,114		
25	" — 8 "	0,06	0,25	0,128		
29	" — 16 "	0,09	0,22	0,14		
1.00	and the second second	B. Pó	łtwarda	stal		
30	1000°- 1 godz.	0,00	0,01	0,00		
28	" — 2 "	0,02	0,04	0,03		
20	" — 4 "	0,03	0,08	0,05		
25	" — 8 "	0,08	0,18	0,10		
29	" — 16 "	0,05	0,11	0,08		
		C. Stal i	nstrum	entalna		
30	1000°- 1 godz.	0,00	0,01	0,00		
28	" — 2 "	0,01	0,04	0,03		
20	" — 4 "	0,03	0,06	0,05		
25	" – 8 "	0,07	0,12	0,09		
29	" — 16 "	0,05	0,11	0,08		
				1		

Heraeus'a o długości 30 cm, wytwarzano próżnię przy pomocy pompy centryfugalnej (oliwnej), która dawała w czasie doświadczenia ciśnienie wewnątrz mniejsze niż 0,5 mm Hg, a zatem nie była to próżnia absolutna. Aparat sam był bardzo starannie zestawiony i złączony manometrem z rtęciowym, który na zimno utrzymywał próżnię o 0,003 mm Hg¹). Natomiast bezpostaciowy, su-

¹) Techniczny montaż aparatu do doświadczeń w próżni wykonał mechanik precvzyjny naszej Akademji St. W ójtów. Do końców rury porcelanowej przymocowane zostały żelazne pierścienie posiadające śrubowe nacięcia. Pierścienie, których średnica wewnętrzna (42 mm) była o parę milimetrów szerszą od zewnętrznej średnicy rury porcelanowej, uszczelniono ołowiem ściśle łączącym się z porcelaną. Na gwint pierścieni nakręcono czopy, które przyciskając gumowe podkładki do końców rury, doskonale utrzymywały próżnię. Druty ogniwa Le Chatelier'a, wstawione w jeden z czopów, zostały głęboko zalane piceiną. Temperatura na końcach rury porcelanowej nie przewyższała 30°–40° C, a w miejscu zalanem piceiną nie przekraczała 20°–25° C, nawet przy najwyższych temperaturach panujących wewnątrz pieca (1100°).

3

rowy bor, używany do naborowywania, wydzielał w temperaturze 1000° i wyżej ciężkie pary, które stykając się z zewnętrznemi ściankami rury porcelanowej i z powierzchnią ochronnej rurki termoelementu tworzyły na nich w miejscach najwyższych temperatur glazurę barwy ciemno-popielatej, a w miejscach dalszych dawały czarne naloty, najpierw szkliste, a dalej matowe. I porcelanowa łódka, w której umieszczano bor i próbki żelaza podlegające naborowywaniu, pokrywała się w takiż sposób na zewnątrz i wewnątrz podobną glazurą. Zawartość 2 gr. surowego boru, poddana podobnemu prażeniu w próżni przez 4 godziny przy 1000° C, traciła na wadze $9,2^{0}/_{0}$, nie licząc tej ilości boru, która wsiąkała w porcelanową łódkę (około $7^{0}/_{0}$), stosowaną do prażenia. Wyżej przytoczone okoliczności były przyczyną, dlaczego pompa musiała pracować prawie bez przerwy przez cały czas trwania doświadczenia, aby podtrzymywać tę wymienianą próżnię.

Chemiczna analiza próbek używanych do doświadczeń dała następujące wyniki:

Miękkie normalne żelazo: $C = 0.075^{\circ}/_{0}$, Si — ślady, Mn — $0.48^{\circ}/_{0}$, P = $0.032^{\circ}/_{0}$, S = ślady. Miękkie żelazo anormalne: C = $0.115^{\circ}/_{0}$, Si = ślady, Mn = $0.26^{\circ}/_{0}$, P = $0.02^{\circ}/_{0}$, S = $0.035^{\circ}/_{0}$, O₂ = $0.197^{\circ}/_{0}^{-1}$)

Instrumentalna stal: $C = 0.95^{\circ}/_{0}$, $Si = 0.20^{\circ}/_{0}$, $Mn = 0.22^{\circ}/_{0}$, $P = 0.01^{\circ}/_{0}$, $S = 0.025^{\circ}/_{0}$.

Przez "normalne" żelazo rozumiemy, idąc za Ew. E h n'e m ²), żelazo dobrze odtlenione już w martinowskim piecu jeszcze przed jego spustem i rozlewem, a za "anormalne" uważamy takie, które zawiera znaczne ilości tlenków żelaza.

Wyniki pomiarów wykonanych pod mikroskopem umieszczono w tabeli V. (Patrz str. 27).

Fot. Nr. 3. (powiększ. 150 razy) przedstawia powierzchniową warstwę niewytrawionego szlifu miekkiego "normalnego" żelaza, naborowanego w przeciągu 4 godzin przy 1020°. Naborowana warstwa dzieli się sama na dwie części: zewnętrzną, składającą się ze zwartych krystalicznych konglomeratów "borków" i wewnętrzną, składającą się z kryształów tychże "borków" wtłoczonych w α -Fe (patrz fot. Nr. 1 i 2).

¹) Średnia z dwóch określeń wykonanych przez asystenta Zakładu Metalografji Akad. Górn. p. T. Malkiewicza.

²) I. a. Steel Inst. 1922. CV. 158.

TABELA V.

27 -

Naborowywanie żelaza i stali instrumentalnej w próżni.

	a state of the state of	głębokoś	é naborowani	ia w mm.
Nr. badania	temperatura i czas	minimum	maximum	prawdop. średnia
		A. Miękki	ie żelazo (r	ormalne)
159	950° - 4 godz.	0,00	0,05	0,03
167	975° — "	0,10	0,20	0,12
165	1000° — "	0,10	0,50	0,26
164	1020° — "	0,30	1,00	0,60
163	1040° — "	0,70	1,40	0,90
162	1060° — "	0,60	2,00	1,60
161	1080° — "	0,60	1,60	1,00 1)
160	1100° — "	0,40	1,00	0,80 ³)
	Friday States	B. Miękki	e żelazo (ar	normalne)
157	950° — "	0,00	0,05	0,03
156	975° — "	0,10	0,20	0,14
154	1000° — "	0,20	0,60	0,30
153	1020° — "	0,30	1,20	0,70 ²)
152	1040° — "	0,80	1,50	1,10 ²)
151	1060° — "	1,00	2,50	2,00
150	1080° — "	0,60	2,00	1,00 ¹)
149	1100° — "	0,60	1,00	0,80 ³)
		C. Stal in	nstrumenta	alna (nad-
1993		e	utektyczna	a)
168	950° — "	0,00	0,04	0,02 2)
176	975° — "	0,06	0,10	0,06 ²)
174	1000° — "	0,15	0,50	0,30 ²)
173	1020° — "	0,30	1,20	0,80 ²)
172	$1040^{\circ} - "$	0,80	1,50	1,10 ²)
171	1060° — "	n	a wyl	o t 4)
170	1080° — "	n	a wyl	o t
169	1100° — "	nawylotz	wierzchuc	obtopiło się

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

²) Zauważyliśmy na obwodzie w warstwie naborowanej odtlenienie; ilość węglistego składnika coraz bardziej zmniejszała się (patrz fot. Nr. 4, 5, 6 i 8).

⁸) Próbki silnie nadtopiły się; pokrywa składająca się z grubych ziarn borków, słabo spojonych ze sobą, posiadała grubość 2–3 mm.

⁴) Wyraźnie widoczne odwęglanie, idące od powierzchni ku środkowi (patrz fot. Nr. 15). Część środkowa (fot. Nr. 10) składa się z bardzo grubych ziarn perlitowych, otoczonych jasną (ferrytową) siatką, w której widać biegnące wzdłuż granic kryształów kruche cienkie żyłki potrójnej mieszaniny eutektycznej.

3*

Fot, Nr. 4, 5 i 6 (powieksz, 50 razy) przedstawiaja miękkie, anormalne żelazo, naborowane na obwodzie (4 godz. - 975°). Szlif wytrawiony został przez nasycony wodny roztwór kwasu pikrynowego. Charakterystycznem jest tutaj: z jednej strony - niejednorodność budowy samego żelaza, z drugiej zaś - drobnokrystaliczność naborowanej warstwy; część boru zużytą została na zredukowanie tlenków żelaza, znajdujacych się w obwodowych warstwach stali. Na fot. Nr. 5 i 6 przedstawiono miejsca "łuszczenia się" większych krystalicznych mas borków od warstwy mieszanej. W obu tych wypadkach proces borowania trwał 4 godziny przy 1000° i 1020°. Na fot. Nr. 6 znajduje sie u dołu po lewej stronie cześć już odstających konglomeratów kryształów roztworu stałego boru w α-Fe (nazwanych przez nas w skróceniu borkami), rozdzielonych pomiędzy sobą mieszaniną eutektyczną. Ślady warstewek składających się z eutektyki i umieszczonych wzdłuż granic kryształów pojedynczych borków widać jasno na fot. Nr. 6 i to na tej cześci konglomeratów borków, która nie odpadła jeszcze od całości.

Ilość eutektyki w miarę wzrostu temperatury borowania silnie wzrasta. Tak n. p. fot. Nr. 7 (powiększ. 50 razy, miękkie żelazo normalne) i fot. Nr. 8 (powiększ. 50 razy, miękkie żelazo anormalne), zdjęte ze szlifów naborowanych przy 1100° w przeciągu 4 godzin i wytrawionych wodnym roztworem kwasu pikrynowego, wykazują nie tylko potężne warstewki, lecz całe wysepki składające się z eutektyki Fe-Fe₂ B. Fot. Nr. 9 (powiększ. 50 razy miękkie żelazo normalne, niewytrawione), zrobiona ze szlifu naborowanego w tychże samych warunkach temperatury i czasu co i poprzednie, wykazuje bardzo wyraźnie rolę kruchej eutektyki. W górnej części fot. Nr. 9 przedstawiona jest część konglomeratu borków otoczonych warstewkami eutektyki, oderwana już od całości; z kolei idą konglomeraty dopiero odstających kryształów. Warstewki eutektyki wciskają się głęboko do wnętrza żelaza i odwęglają je (por. fot. Nr. 8).

Fot. Nr. 11 (powiększ. 50 razy) zrobiona ze szlifu miękkiego normalnego żelaza, nie wytrawionego, borowanego przez 4 godziny przy 1020° C, przedstawia całkowitą kolejność wszystkich warstw: eutektycznej, podeutektycznej, warstwy borków i t. d. Podobnie pełnej gamy nie spotykałem często w moich badaniach. Aby otrzymać podobny obraz trzeba było zachować wielką ostrożność przy mechanicznem przyrządzeniu szlifu przez zalewanie szelakiem lub ołowiem, ostrożne rozpiłowanie, szlifowanie i t. p. (fot. Nr. 12, powiększ. 40 razy) przedstawia część próbki żelaza, naborowanego przy 1100° C w przeciągu 4 godzin, na której znajduje się warstwa składająca się z borków. Warstwa ta została nienaruszoną po lewej stronie u góry. Próbka ta posiadała przed borowaniem średnicę 7 mm, a po borowaniu tylko około 4 mm. Warstwa pokrywająca tę próbkę ze wszystkich stron (szczeg. patrz fot. Nr. 9) posiadała grubość około 2 mm. Powierzchnia próbki miała wygląd masy nadtopionej z rozrzuconemi na niej kroplami o eutektycznej budowie.

Rezultaty otrzymane przy borowaniu wysokowęglistych stali są bardziej skomplikowane, jak to już zaznaczyłem wyżej (wywody: 9–10, patrz: wykres potrójny T a m m a n n'a i V o g el'a Fe – Fe₃C – Fe₂ B). Fot. Nr. 13 (powiększ. 150 razy) przedstawia próbkę stali instrumentalnej, naborowanej w próżni przy 975° C w przeciągu 4 godzin i wytrawionej kwasem pikrynowym. Fot. Nr. 14 (powiększ. 500 razy) przedstawia tęsamą stal naborowaną w atmosferze wodoru przy 1000° C przez 4 godziny i wytrawioną roztworem Cu Cl₂. Obie te fotografje są ilustracjami dla wywodu dziewiątego (patrz strona 22. i 23.).

Fot. Nr. 15 (powieksz. 50 razy) zrobiona ze szlifu wytrawionego nasyconym wodnym roztworem kwasu pikrynowego, przedstawia wyniki borowania nadeutektycznej stali w próżni przy 1040°C przez 4 godziny. Na fotografii tej można zaobserwować całą gamę zmian w budowie naborowanej warstwy. Najpierw widoczna jest czysto eutektyczna (eutektoidalna) warstwa jedynie w lewym rogu wyżej wymienionej fotografji, a to dla tego, ponieważ reszta stosunkowo bardzo grubej eutektycznej warstwy odpadła przy mechanicznej obróbce szlifu. Następnie widoczna jest gruba warstwa podeutektyczna, która składa się początkowo z gęstych warstw roztworu stałego boru i wegla w «-Fe, a dalej z wielkich konglomeratów pierwotnych perlitowych ziarn, a mianowicie konglomeratów kryształów roztworu stałego boru i wegla w α-Fe z wtopionemi w nie perlitowemi wtraceniami, których ilość wzrasta w miarę zbliżania się ku środkowi. Warstwa ta jest warstwą "prawdopodobnej" decementacji. Pojedyncze krystaliczne konglomeraty (wielkich rozmiarów!) odgraniczone są od siebie cienką warstewką potrójnej eutektyki Fe-B-C, która przenika przez całą grubość próbki (patrz fot. Nr. 10 powiększ. 50 razy, przedstawiającą, środkową część tej samej próbki, której obwód znajduje się na fot. Nr. 15).

Fot. Nr. 16 (powiększ. 40 razy) przedstawia szlif słabo wytrawiony

nasyconym roztworem wodnym kwasu pikrynowego, zrobiony z naborowanej warstwy nadeutektycznej stali (4 godz. – 1100°). W tym wypadku zachowała się na obwodzie znacznie grubsza eutektyczna warstwa. Fot. Nr. 17 i 18 (powiększ. 50 razy) przedstawiają sąsiednie miejsca tej samej próbki po bardziej energicznem wytrawieniu wodnym roztworem kwasu pikrynowego¹), przedstawiają one szczegóły w warstwie naborowanej. Oprócz tego widoczne sa na fot. Nr. 17 z góry, a na fot. Nr. 18 po lewej stronie u dołu już odpadniete warstwy kryształów borków, otoczonych eutektyka. Fot. Nr. 19 (powieksz. 150 razy) przedstawia te sama nadeuktyczna stal naborowaną w tych samych warunkach. Należy tu zwrócić uwage na charakter, postać i barwe tych drobnych punkcików, które znajdują się wewnatrz koglomeratów perlitowych. Są to widocznie wtracenia roztworu stałego boru, a być może Fe,B, w karbidzie żelaza (lub granicznego roztworu stałego boru i wegla w α-Fe). Sa one widoczne i na poprzednich fotografiach.

Fot. Nr. 20, 21, 22 i 23 przedstawiają budowę potrójnej eutektyki (powiększ. 50 i 150) razy. Niewytrawione szlify, przedstawione na fot. Nr. 20 i 21 ilustrują przejście od warstwy eutektycznej do budowy zwykłej nadeutektycznej stali. Fot. Nr. 22 (powiększ. 50 razy) i fot. Nr. 23 (powiększ. 150 razy) przedstawiają to samo po wytrawieniu szlifu nasyconym wodnym roztworem kwasu pikrynowego.

Z wyżej wyłożonego można wyprowadzić następujące wnioski:

13) Energiczne borowanie, związane z występowaniem eutektycznego składnika nie tylko nie polepsza mechanicznych właściwości żelaza i stali, lecz przeciwnie doprowadza do przeciwnych wyników. Naborowane warstwy łuszczą się i lekko odchodzą od całości. W wypadkach borowania przy wysokich temperaturach (1040^o-1100^o C) cała próbka staje się kruchą z powodu pojawienia się kruchych warstewek o eutektycznej budowie na granicach krystalicznych konglomeratów.

14) Borowanie wysoko węglistych stali daje podobne wyniki i być może, w jeszcze bardziej ostrej formie.

15) Bor nie tylko odtlenia żelazo, lecz i odwęgla je. Odwęglanie to jest widocznie pozorne; węgiel widocznie daje w połączeniu z żelazem i borem nowe potrójne metalograficzne składniki.

16) Mechanizm przenikania boru w żelazo jest następujący:

¹) Szlif inkludowano w szelak w celu lepszej obserwacji pod mikroskopem cienkich obwodowych warstewek. Dlatego też używano wodnego nasyconego roztworu kwasu pikrynowego. przy temperaturach 906° —1100°C bor rozpuszcza się w γ -Fe¹). Przy obniżaniu temperatury wydzielają się wzdłuż linji UP₂ kryształy roztworu stałego boru w α -Fe o zmiennej zawartości boru od 0,00°/₀ (przy 906°C) do 0,08°/₀ B (przy 760°). Nadmiar roztworu boru w γ -Fe tworzy przy tej temperaturze (760°C) eutektoid z kryształów granicznego roztworu stałego boru (0,08°/₀) w α -Fe i ze związku chemicznego Fe₂B.

VI.

Naborowywanie niklu w atmosferze wodoru i w próżni.

Stosunek chemiczny boru do niklu opracował H. Moissan²) który otrzymał w r. 1896. związek chemiczny NiB, zawierający 15,75%, B. Następnie w r. 1909. M. A. Binet du Jassoneix³) wydzielił związki chemiczne: Ni₂B, zawierający 8,5%, B i NiB₂ z 27,2%, B. Giebenhausen⁴) opracował układ Ni-B dla stopów zawierających 21,8%, B, co odpowiada związkowi chemicznemu Ni₂B₃. W tym stosunkowo ograniczonym zakresie Giebenhausen oznaczył cztery związki chemiczne: Ni₂B z punktem topliwości -1225°C i z zawartością 8,65%, B, Ni₃B₂, NiB (p. topl. –1020°C i z zawart. 15,8%, B) i wreszcie Ni₂B₃ (p. topl. – około 1300°C i z zawart. 21,8% B). Eutektyka Ni-Ni₂B odpowiada temperaturze 1140°C.

Przy badaniach nad naborowywaniem niklu posługiwałem się tym samym borem, tą samą metodą i tym samym aparatem, co przy próbach borowania żelaza.

Próbkami do badań dla pierwszej serji doświadczeń (naborowywanie w atmosferze wodoru) były laseczki niklu otrzymane od pana inżyniera A. Krupkowskiego. Sztabki te zostały przez niego własnoręcznie odlane z elektrolitycznego niklu. Średnica laseczek wynosiła 6 mm. Przedmiotem badań w drugiej części doświadczeń (naborowywanie w próżni) był zwykły nikiel handlowy.

Proces naborowywania niklu odbywał się znacznie szybciej, niż proces naborowywania żelaza. Wynika to zresztą wyraźnie z niżej przytoczonych danych doświadczalnych (patrz tab.: VI i VII).

- 2) Comptes rendus CXII, 1896, 424.
- ³) Rozprawa, patrz wyżej str. 4.
- 4) Artykuł Z. f. Mkunde XI. 1919, 25-27.

¹) Mechanizm rozpuszczania na powierzchni i dalszego przenikania w głąb metalu podałem w artykule "O budowie metali i stopów". Przegląd Górniczo-Hutniczy. 1925, Nr. 5, ustęp. III.



Rys. 4.

TABELA VI.

Naborowywanie niklu w atmosferze wodoru przy temperaturach 850^o-1100^o C.

Nr	Tomporatura	Głębokość naborowywania w mm						
badania	i czas trwania	minimum	maximum	prawdop. średnia				
234	850°-4 godz.	0,003	0,015	0,01				
227	900°- "	0,018	0,050	0,02				
235	950°- "	0,025	0,09	0,045				
220	1000°— "	0,025	0,12	0,09				
233	1050°— "	0,150	0,60	0,32				
232	1100° "	0,70	3,00	1,00				
		1 -	-					

TABELA VII.

Naborowywanie niklu w atmosferze wodoru przy stałej temperaturze 1000° C.

Nr	Temperatura	Głębokość naborowania w mm						
badania	i czas trwania	minimum	maximum	prawdop. średnia				
230	1000°- 1 godz.	0,00	0,05	0,02				
228	" — 2 "	0,02	0,06	0,04				
220	" — 4 "	0,03	0,14	0,09				
225	" — 8 "	0,05	0,14	0,10				
229	" — 16 "	0,08	0,14	0,10				

Fot. Nr. 24. przedstawia grubość naborowanej warstwy niklu, otrzymanej podczas jedno-godzinnego naborowywania przy temperaturze 1000° C (powiększ. 250 razy).

Fot. Nr. 25 przedstawia tą samą próbkę naborowywaną przez 4 godziny przy tejże samej temperaturze (powiększ. 250 razy). Widzimy tu w dole grubą jeszcze nie odłamaną warstwę kryształów jakiegoś borku niklowego; w górnej części fotografji kryształy tego borku niklowego odpadły dzięki mechanicznym uszkodzeniom. Czarne plamy są to miejsca, z których wypadły kryształy borku niklowego podczas przyrządzania szlifu.

Dłużej prowadzony proces prawie nie zwiększa grubości naborowanej warstwy. Tworzące się na obwodzie kryształy borku niklowego zwiększają się w miarę zwiększania czasu trwania procesu. Warstwa mieszana, składająca się z kryształów borków niklowych wtopionych w masę niklu, posiada podobnie jak warstwa podeutektyczna w wypadku nawęglania żelaza, za każdym razem prawie taką samą grubość. Kryształy zaś borku niklowego, wzrósłszy do określonych wymiarów, łatwo odpadają, tem bardziej, że pomiędzy niemi tworzy się łatwotopliwa eutektyka. Im bardziej przedłużać będziemy czas trwania procesu, tem większe ilości boru przenikają w powierzchniową warstwę, tem słabszą staje się spójność pomiędzy poszczególnemi kryształami związków chemicznych — tworzących się na powierzchni próbki — a samym rdzeniem i tem większe ilości tych kryształów odpadają (patrz fot. Nr. 26., 27. temperatura—1000°, 16 godzin, powiększ. 250 razy).

Wodny roztwór $CuCl_2$ działa energicznie na powierzchnię naborowanej warstwy i tworzy obrazy przedstawione na fot. Nr. 28. i 29. (temperatura —1000[°], czas 4 godziny, powiększ. 1000 razy).

3

Możnaby przypuszczać, że mikrofotografje te przedstawiają kryształy borku niklowego i wtrącenia tegoż borku (Ni₂B) w masę eutektyki, a to dzięki temu, że borki te posiadają wyraźny relief wskutek swojej znacznej twardości. Jednakowoż granica pomiędzy naborowaną i nie naborowaną warstwą jest w tym wypadku dosyć ostrą i nie kończy się tak głęboko stopniowanem przejściem od eutektycznej do podeuktycznej warstwy, jak to dawało się zauważyć w wypadku naborowywania żelaza.

Znaczna część naborowanej powierzchni niklu była pokryta bardzo drobnemi białemi mikro-kropelkami i to na wszystkich mikrofotografjach, nawet na tych, które zdjęto z niewytrawionych szlifów. Kropelki te okazują się podobnemi do tych, które wystąpiły po wytrawieniu na fot. Nr. 28. i 29.¹). Mikrofotografja Nr. 30. przedstawia przypadek kiedy proces naborowywania niklu odbywał się wzdłuż szczelin i w porach. W tym wypadku cała powierzchnia naborowanej warstwy pokrytą jest drobnemi, białemi kropelkami, o których była mowa wyżej.

Doświadczenia w próżni dały bardziej wyraźne wyniki, jak się zresztą tego należało spodziewać (tabela VIII). Próbki miały średnicę 7 mm, wysokość 15 mm.

TABELA VIII.

Naborowywanie niklu w próżni przy temperaturze 950° do 1100° przez 4 godziny.

Nr	Temperatura	Grubość naborowania w mm							
badanla	i czas trwania	minimum	maximum	prawdop. średnia					
259	950°— 4 godz.	0,05	0,20	0,10					
267	975°— "	0,50	0,80	0,55					
265	1000°— "	0,80	2,00	1,10					
264	1020°- "	całkowite, ale	powierzchnia l	ekko obtopiona					
263	1040°- "	— ale	powierzchnia sil	nie nadtopiona					
262	1060°- "	— s	topiła się						
261	1080°— "	- S	topiła się						
260	1100°- "	— s	topiła się						

Fot. Nr. 31. (niewyt. powiększ. 50 razy) pokazuje wyniki naborowania niklu w próżni przy 1000°, przez 4 godziny.

¹) W pierwotnym materjale nie dało się zauważyć tych kropelek. Zjawiają się one widocznie jako skutek procesu naborowywania. Fot. Nr. 32. (niewytr. powiększ. 150r azy) przedstawia to samo dla temperatury 1020° C i czasu trwania procesu przez 4 godziny.

Fot. Nr. 33 (niewytr. pow. 50) przedstawia to samo dla temperatury 1020°C i czasu trwania przez 4 godziny. Jest to miejsce sąsiednie do poprzedniego.

Fot. Nr. 34. i 35 (niewytr. powiększ. 50 razy) przedstawiają prawie stopione próbki przy temperaturze naborowywania 1040° C. Są to te same prawie miejsca różniące się jedynie oświetleniem. To samo miejsce wykazuje po wytrawieniu nasyconym roztworem wodnym kwasu pikrynowego, że kryształy Ni₂B są wtopione w masę o eutektycznej budowie (fot. Nr. 37. powiększ. 320 razy).

Fot. Nr. 36, (powiększ. 150 razy) pokazuje eutektyczną budowę na obwodzie naborowanej próbki niklu przy 1100° C w atmosferze wodoru.

Wyniki osiągnięte są zatem następujące:

1) Proces naborowywania niklu rozpoczyna się w temperaturach nieco niższych od odpowiednich temperatur dla żelaza.

2) Proces naborowywania niklu odbywa się szybciej niż proces naborowywania żelaza.

3) Proces naborowywania niklu w próżni odbywa się szybciej niż w atmosferze wodoru, a w tej ostatniej szybciej niż w powietrzu. Przyczyną tego jest, jak wyjaśniono w ustępie III, wielkie powinowactwo boru do tlenu. Tworzą się przy tem tlenki boru, które hamują a niekiedy zatrzymują całkowicie proces przenikania boru w nikiel.

Na podstawie wykresu podanego przez Giebenhausen'a należałoby się spodziewać, że nawet przy najsłabszych stopniach naborowywania niklu powinniśmy spotkać chociażby ślady eutektyki Nia-Ni₂B. W miarę wzrostu intensywności tego procesu¹) powinnaby ilość tej eutektyki silnie wzrastać. Jednakowoż, przy małej

¹) W celu wszechstronnego określenia efektu cementacji zaproponowaliśmy w 1914 r. wykonanie dwóch równoległych oznaczeń: a) oznaczenie całkowitej głębokości nacementowanej warstwy, wykonane na matówce mikroskopu przy określonym powiększeniu (głębokość cementacji) i b) określenie za pomocą analizy chemicznej zawartości węgla, który przeniknął w obwodowa warstwę o stałej grubości, np. 0,5 mm dla "powierzchniowej cementacji" (intensywność cementacji).

Podobnie do zupełnego scharakteryzowania efektu naborowania niklu należałoby w myśl wyżej wyłożonego przeprowadzić dwa równoległe określenia: a) głębokość borowania i b) intensywność borowania. Jednak nie udało się nam określić "intensywności naborowania", a to z powodu

3*

intensywności borowania, spotykamy na powierzchni niklu jedynie same skupienia borków niklowych, które następnie dopiero są wtopione w eutektykę. Z tego należy wnioskować że:

4) Do wykresu Giebenhausen'a należy wprowadzić poprawkę.

Jasnem bowiem jest, że bor może znajdować się w pewnych ilościach w roztworze stałym nietylko w β -Ni lecz i α -Ni.

A zatem mechanizm dyfuzji boru w nikiel objaśnia się jak następuje:

5) Początkowo tworzy się na powierzchni roztwór stały boru w β -niklu aż do ilości określonej jego graniczną zawartością przy danej temperaturze. Widocznem jest, że graniczna zawartość boru w β -Ni zmienia się wraz ze zmianą temperatury naborowywania. Sprawa charakteru tych zmian wychodzi w danym wypadku poza ramy obecnego badania.

6) Przy przejściu przez allotropową przemianę β w α zmienia się nieco wewnętrzna struktura naborowanego niklu. Tworzy się bowiem eutektoid, który składa się według naszego zdania, z granicznego roztworu stałego boru w α -Ni i ze związku chemicznego Ni_oB.

 W wypadkach, kiedy nastąpiło stopienie, mamy widocznie do czynienia z bardziej niskotopliwą eutektyką i z innym związkiem chemicznym, co potwierdza porównanie fotografji Nr. 36. i 37.

VII.

Naborowywanie kobaltu w atmosferze wodoru i w próżni.

Nie znamy wykresu dla układu B-Co, wiadomości z literatury o tych stopach są bardzo skąpe. Istnieją jedynie pośrednie wskazówki u H. Moissan'a¹). Specjalne poszukiwania związków chemicznych pomiędzy kobaltem i borem przeprowadzał B i n et du Jassoneix²), który wskazuje na stronie 30. na podobieństwo w budowie stopów Ni-B i Co-B. zawierających 5% B, na stronie zaś 31. podaje jedyną fotografję, na której przedstawione są pryzmatycznie wydłużone kryształy związku chemicznego Co₂ B (analogicznie do związku Ni₂B), otoczone eutektyką Co-Co₂B. Eutektykę indywidualnych właściwości naborowanych próbek: ich wysokiej powierzchniowej kruchości i twardości.

1) Comptes rendus CXXII. 1896. 425.

²) Rozprawa, str. 30-32, patrz wyżej str. 4.

tę wytrawił Binet du Jassoneix kwasem solnym na ciepło¹). Binet du Jassoneix podał analizę chemiczną tego związku $= 8,53^{\circ}/_{\circ}$ B. H. Moissan ustalił istnienie drugiego związku chemicznego CoB zawierającego $15,78^{\circ}/_{\circ}$ B. Binet du Jassoneix otrzymał oprócz tych dwóch, jeszcze jedno połączenie chemiczne CoB₂, zawierające $27,1^{\circ}/_{\circ}$ B. Topliwość tych stopów odpowiadających zakresowi układu Co-B, który znajduje się poza tym związkiem chemicznym, wzrasta silnie w miarę zwiększenia zawartości boru.

Badania nasze nad naborywaniem handlowego kobaltu w atmosferze wodoru dały wyniki podobne do tych, któreśmy otrzymali przy naborowywaniu niklu, a mianowicie:

1) Proces naborowywania kobaltu w takim stopniu, że daje się zauważyć, rozpoczyna się w temperaturach ponad 850° C.

2) Przebiega on słabiej niż dla niklu, lecz silniej niż dla żelaza.

3) Proces naborowywania kobaltu w próżni przebiega bardziej intensywnie niż w atmosferze wodoru, jak to wykazuje poniższa tabela (IX).

TABELA IX.

Naborowywanie kobaltu w próżni w temperaturach 950°-1100° C przez 4 godziny.

		Głębokość naborowania w mm				
Nr. badań	Temperatura i czas	minimum	maximum	prawdop. średnia		
257	$950^{\circ} - 4$ godz.	0,05	0,20	0,10		
256	975° — "	0,20	0,70	0,45		
254	1000° — "	0,70	1,20	0,90		
253	1020° — "	1,20	2,20	1,60		
252	$1040^{\circ} - $ "	na	a wylo	o t		
251	1060° — "	nadt	topiła	się		
250	$1080^{\circ} - "$	sto	piła	się		
249	1100° — "	sto	piła	się		

Fot. Nr. 38. i 39. (powiększ. 150 razy) przedstawia całą kolejność przenikania boru w kobalcie od powierzchni do wnętrza. Na fot. 38.

¹) Jednakże fot. Nr. 8 (str. 31) przy pow. 80 nie przedstawia takiej eutektyki.

widzimy oprócz tego w kolejnych stadjach proces łuszczenia się krystalicznych konglomeratów, nasyconych borem.

Fot. 40. i 41. (powiększ. 50 razy) zrobiono z niewytrawionych szlifów kobaltu, naborowanego w próżni przy 1000° przez 4 godziny (fot. Nr. 41.) i przy 1020° przez 4 godziny (fot. 40.). Fot. Nr. 40. i 41. przedstawiają proces tworzenia się na powierzchni początkowo kruchej warstwy eutektycznej łatwo odłupującej się i odchodzącej, a następnie podeutektycznej warstwy, również łatwo odpadającej, wdzieranie się eutektycznych warstewek wzdłuż granic poszczególnych konglomeratów (fot. 41. i 42.), tworzenie się borków kobaltu (fot. 38, 39, 40. i 42.) i wydzielenie związku chemicznego z przesyconych roztworów stałych (fot. 41.).

W wypadku naborowania kobaltu w temperaturach około 1050° zaobserwowaliśmy znaczniejsze "obtapianie" powierzchni.

Podobnie do poprzedniego (co szczegółowo omówiliśmy w poprzednim rozdziale) należy przyjąć, że:

4) Bor może się rozpuszczać w określonych ilościach nie tylko w β -Co (znacznie większe ilości), lecz i w α -Co.

W takim razie mechanizm przenikania będzie podobny do tego jaki określiliśmy dla niklu i żelaza, a mianowicie dla naszych badań:

5) W pierwszym okresie tworzy się na powierzchni roztwór stały boru w α -Co, aż do pewnej stałej granicznej zawartości, określonej każdorazowo przez temperaturę. Prawdopodobnie ta graniczna rozpuszczalność boru w α -Co zmienia się wraz ze zmianą temperatury.

6) Przy wyższych stopniach naborowywania tworzy się eutektoid, złożony z granicznego roztworu stałego boru w α -Co i ze związku chemicznego Co₂B.

Fot. Nr. 43, 44 i 45. (powiększ. 150 razy) przedstawiają stopione miejsca silnie naborowanego przy 1060° kobaltu (czas trwania procesu 4 godz.). Na fotografjach tych widzimy kryształy związku chemicznego Co₂B otoczone eutektyką złożoną z roztworu stałego granicznego boru w α -Co i z Co₂B.

Fot. 46. i 47. (powiększ. 150 razy) przedstawiają miejsca silnie naborowanego kobaltu przy 1100° (czas 4 godz.) i miejsca, które stopiły się w kulkę. Na fot. Nr. 46. widzimy kryształy jak gdyby nowego związku chemicznego różniącego się swoim charakterem od przedstawionego na fot. Nr. 43. i 44. jak gdyby nową eutektykę, utworzoną widocznie przy współudziale nowego składnika o większej zawartości boru.

VIII.

Naborowywanie niklowych i chromoniklowych stali.

Poprzednio stwierdziliśmy, że proces naborowywania niklu przy zachowaniu wszystkich innych warunków (atmosfera, temperatura i czas trwania) odbywa się szybciej niż proces naborowywania żelaza miękkiego. Stąd możnaby było przypuszczać, że naborowywanie stali niklowych będzie się łatwiej odbywało niż naborowywanie stali zwykłych.

Posługiwaliśmy się do doświadczeń następującemi rodzajami stali:

	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr
Żelazo czyste Stal niklowa 5 Stal niklowa 25 Stal chromowa Stal chromniklowa I Stal chromniklowa II	$\begin{array}{c} 0,075\\ 0,20\\ 0,50\\ 0,14\\ 0,14\\ 0,14\end{array}$	około 0,2%,0 około	0,48 0,60 1,00 0,40 0,50 0,35	mniej niż 0,020%	mniej niż 0,020%	ok. 5,0 " 25,0 — ok. 2,5 " 4,2	 ok. 1,2 " 0,5 " 1,12

Proces naborowywania przeprowadzono w próżni w temperaturach 975° i 1020° przez 4 godziny.

TABELA X.

Naborowywanie niklowych i chromoniklowych stali.

	Głębokość naborowywania w mm						
	przy 975°–4 godzin			przy 1020°-4 godzin			
	minimum	maximum	prawdopod. średnia	minimum	maximum	prawdopod. średnia	
Żelazo czyste	0,10	0,20	0,12	0,20	1,00	0,60	
Stal niklowa 5	0,10	0,17	0,14	0,80	1,20	1,00	
Stal niklowa 25	0,17	0,27	0,21		na wylo	t	
Stal chromowa	0,06	0,10	0,07	0,20	0,30	0,24	
Stal chromniklowa I .	0,07	0,12	0,10	0,28	0,60	0,42	
Stal chromniklowa II .	0,10	0,13	0,11	0,60	0,90	0,75	

Fot. Nr. 48. (powiększ. 50 razy) przedstawia stal "niklową 5" niewytrawioną, naborowaną w temperaturze 975°–4 godziny.

Fot. Nr. 49. (powiększ. 50 razy) przedstawia stal chromową w tychże samych warunkach.

Fot. Nr. 50. (powiększ. 150 razy) przedstawia stal "niklową 25" w tychże warunkach. Jako szczegół zwraca na siebie uwagę łuszczenie się konglomeratów naborowanych (porównaj fot. Nr. 30. i 38.).

Fot. Nr. 52 (pow. 50) przedstawia stal "niklową 5" naborowaną w temperaturze 1020° C przez 4 godziny. Należy zwrócić uwagę na eutektyczną warstwę utworzoną na powierzchni jako szczegół charakterystyczny. Warstwa podeutektyczna, wytrawiona nasyconym wodnym roztworem kwasu pikrynowego (powiększ. 150 razy) przedstawioną została na fot. Nr. 51. Rozróżniamy tutaj kryształy eutektycznych warstewek, przestrzeń zaś pomiędzy niemi stanowi widocznie roztwór stały, z którego przy następnem ochładzaniu wydziela się prawdopodobnie znaczna ilość nowego składnika (związku chemicznego, lub granicznego roztworu stałego) w postaci drobnych, okrągłych kropelek (porówn. fot. Nr. 16, 18, 19, 36 i 37 i tekst do fot. Nr. 19.).

Fot. Nr. 53. (powiększ. 50 razy) przedstawia granicę warstw eutektycznej i podeutektycznej w stali "niklowej 25", naborowanej w temperaturze 1020° C.

Fot. Nr. 54, 55 (powiększ. 50 razy) przedstawia stal chromoniklową II: z lewej szlif niewytrawiony, z prawej wytrawiony nasyconym wodnym roztworem kwasu pikrynowego.

Praktyczny wniosek z tej serji badań jest następujący: stal niklowa i chromoniklowa w porównaniu z czystem żelazem bardziej nadaje się do naborowywania w temperaturach poniżej 1000°. Z drugiej strony miękkie żelazo jest bardziej podatne do naborowywania, niż stal wysoko-węglista. W obu wypadkach okres naborowywania musi być krótki, by nie wytworzyła się krucha i łuszcząca się warstwa eutektyczna.

Jak już wyżej zaznaczono, pracę obecną autor rozpoczął w r. 1922. w Metalurgicznym Laboratorjum Warszawskiej Politechniki (naborowywanie w atmosferze wodoru), a zakończył w Metalograficznem Laboratorjum Krakowskiej Akademji Górniczej (naborowywanie w próżni).

Przy tej sposobności autor składa wyrazy serdecznego podziękowania profesorowi politechniki Warszawskiej W. Broniewskiemu za cenne wskazówki i chętne zaofiarowanie środków materjalnych, ś. p. panu profesorowi J. Stokowi byłemu prof. Akademji Górniczej za ofiarowanie pompy na czas prac prowadzonych w Krakowie i za pożyczenie innych przyrządów fizycznych.

Zaznaczam również, że przy licznych zdjęciach mikrofotograficznych był mi pomocnym asystent Zakładu Metalografji Krakowskiej Akademji Górniczej p. Z. Jasiewicz.

Kraków, kwiecień 1925.

Zementierung mit Bor (Borierung) von Eisen, Nickel und Kobalt.

Die Zementierung des Eisens mit Bor findet in der Luft nicht statt. Ebenso findet sie nicht in der Atmosphäre von Stickstoff statt. In Gasen, welche Kohlenstoff enthalten, verläuft die Zementierung des Eisens mif Kohlenstoff parallel zur Zementierung mit Bor. Die Diffusion des Bors in Eisen, Nickel und Kobalt geht viel rascher vor sich in der Wasserstoffatmosphäre und noch besser im Vakuum.

Zur Zementierung des Eisens, Nickels und Kobalts wurde amorphes, nach H. Moissan hergestelltes, Bor verwendet.

Man unterzog der Borierung: weiches Eisen "normales" (nach Ew. Ehn, J. of I. and Steel Inst. 1922. CV. 158) mit $0,075^{\circ}/_{\circ}$ Kohlenstoff, weiches Eisen "anormales" (C- $0,115^{\circ}/_{\circ}$; O₂- $0,197^{\circ}/_{\circ}$), untereutektischen Stahl (C- $0,4^{\circ}/_{\circ}$), übereutektischen Stahl (C- $0,95^{\circ}/_{\circ}$), Nickel und Kobalt, ausserdem Nickel-Stähle (mit $5^{\circ}/_{\circ}$ und $25^{\circ}/_{\circ}$ Nickel) und Chrom-Nickel-Stähle (Cr- $0,5^{\circ}/_{\circ}$, Ni- $2,5^{\circ}/_{\circ}$ und Cr- $1,12^{\circ}/_{\circ}$, Ni- $4,2^{\circ}/_{\circ}$). Die Tiefe der Borierung wurde auf nicht geätzten Schliffen bei Zimmertemperaturen und 50- bis 150-fachen Vergrösserungen bestimmt.

Auf Grund der Experimente, welche man mit der Zementierung des Eisens und Stahls mit Bor im Temperaturenbereiche von 900° bis 1100°, binnen 1 bis 16 Stunden, hauptsächlich in der Atmosphäre von Wasserstoff und Vakuum und außerdem in anderen Gasen ausgeführt hat, kommt der Verfasser zu folgenden Ergebnissen.

1) Das Borieren findet in der Luftatmosphäre nicht statt.

2) In der Kohlenstoff enthaltenden Atmosphäre kann man zwei parallel vor sich gehende Prozesse wahrnehmen: die Zementation mit Kohlenstoff und mit Bor, was eine gewisse Anwendung in manchen praktischen Verfahren finden könnte.

3) Der Prozess des Borierens verläuft in der Atmosphäre des Wasserstoffs mit grösserem Erfolge und noch besser im Vakuum.

4) Das erste Kennzeichen des günstigen Verlaufes des Borierens ist das Erscheinen der "Boride" (gesättigte feste Lösung des Bors in α -Fe) an der Oberfläche in der Gestalt von Hufnageln.

5) Der Prozess des Borierens des Eisens und des Stahls verläuft sehr ungleichmässig. Regelmässig wächst die Dicke der borierten Schicht bei Temperaturen bis 1000°C; bei höheren Temperaturen beobachtet man einen plötzlichen Zuwachs des Borierens.

Das Eindringen des Bors in das Innere der übereutektischen Stähle folgt längs des Zimentit-Netzes: die bei hohen Temperaturen des Prozesses an der Oberfläche entstehenden Boride des Eisens verbinden sich mit Zementit des Netzwerkes und der Perlit-Körner und bilden eine ternäre Legierung Eisen-Bor-Karbid (feste Lösung des Bors und des Kohlenstoffes im γ -Fe). Diese Legierung tritt auf den Anschliffen bei gewöhnlichen Temperaturen in der Gestalt von einem Eutektoid vor. Daneben kann man eine "scheinbare" Dezementation beobachten, d. h. die Menge des freien Perlits vermindert sich mit der Stärke der anborierten Schicht.

7) Die Schnelligkeit der Diffusion des Bors im Eisen und Stahl nimmt bei Steigerung der Temperatur schnell zu. Dennoch sind die an der Oberfläche sich bildenden Ferro-Boride, besonders Ferro-Bor-Karbid, so spröde und so schwach mit dem Kern verbunden, dass die ganze eutektische und häufig auch die untereutektische Schicht bei normalen Temperaturen sogar wegen kleinster mechanischer Beanspruchung abfällt (z. B. beim Zersägen, Schleifen u. s. w.). Trotz größter Vorsicht und Umhüllung (Inklusion) in Schellack oder Blei entziehen sich infolgedessen diese spröden Schichten in vielen Fällen unserer Beobachtung. Diese Erscheinung bildet auch die Ursache der Ungleichmässigkeit und Unregelmässigkeit der borierten Schicht. Das Äussere der energisch und bei hohen Temperaturen borierten Proben war beschädigt und stellenweise angeschmolzen.

8) Bor desoxydiert das Eisen und die anormalen (nicht desoxydierten) Stähle zeigen viel schwächere Resultate als die normalen (desoxydierten).

9) Der Mechanismus der Diffusion des Bors im Eisen ist folgender: Bor löst sich im y-Fe bei Temperaturen von 906° bis 1100°. Zufolge der Senkung der Temperatur längs der Linie UP, (siehe Diagramm von Tammann und Vogel) scheiden sich Kristalle der festen Lösung des Bors in «-Fe aus, welche abwechselnd von 0,0% (bei 906%) bis 0,08% B (bei 760%) besitzen. Der Überschuss der festen Lösung des Bors in "
7"-Fe bildet bei dieser Temperatur (760°) ein Eutektikum, welches aus Kristallen der gesättigten festen Lösung des Bors (0,08%) in «-Fe und der chemischen Verbindung Fe, B besteht.

10) Der Prozess des Borierens von Nickel fängt bei etwas niedrigeren Temperaturen als beim Eisen an und verläuft schneller als für Eisen. Die atmosphärischen Bedingungen bleiben dieselben wie für das Eisen.

11) Bor ist im Stande sich in bestimmten Grenzmengen nicht nur in β-Ni, sondern auch in α-Ni zu lösen. Auf Grund dessen kann man behaupten, dass es notwendig ist auf dem von Giebenhausen angegebenen Diagramme Ni-B eine Korrektur im Bereiche der festen Lösungen des Bors in α-Ni einzuführen. Dasselbe bezieht sich auch auf Kobalt, welches ebenfalls an der Oberfläche bei normalen Temperaturen Kristalle der festen Lösung des Bors in α-Co bildet. Diese besitzen eine charakteristische Gestalt von Hufnageln, welche mit der Spitze nach der Richtung der Diffusion gerichtet sind. In beiden Fällen besteht das Eutektoid aus der gesättigten festen Lösung des Bors in «-Ni oder α-Co und der chemischen Verbindung Ni, B oder Co, B.

12) Bei einer tiefen und energischen Borierung bildete sich ein neues, leicht schmelzbares Eutektikum, welches dem im Giebenhausen'schen Diagramme als Ni, B-Ni B bestimmten Eutektikum ähnlich war. In diesem Falle sind die Proben zusammengeschmolzen.

13) Die Resultate des Borierens von Kobalt waren bei Bewahrung aller anderen Bedingungen schwächer als für Ni und stärker als für Fe.

14) Nickel-Stähle und teilweise Chrom-Nickel-Stähle sind im Vergleiche mit Weich-Eisen praktisch mehr für kurzes Borieren anwendbar. Dagegen eignet sich weiches Eisen mit einem kleinen Gehalte von Kohlenstoff mehr als kohlenstoffhaltiger Stahl für eine kurzandauernde Borierung.









Fot. Nr. 1., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 2., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 3., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 4., powiększ. 50 razy.





Fot. Nr. 5., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 6., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 7., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 8., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 9., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 10., powiększ. 50 razy.





Fot. Nr. 11., powiększ. 50 razy. Fot. Nr. 12., powiększ. 40 razy. 4



Fot. Nr. 13., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 14., powiększ. 500 razy.



1*



Fot. Nr. 15., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 16., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 17., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 18., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 19., powiększ. 150 razy.





Fot. Nr. 20., powiększ. 50 razy. Fot. Nr. 21., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 22., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 23., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 24., powiększ. 250 razy.



Fot. Nr. 25., powiększ. 250 razy.



Fot. Nr. 26., powiększ. 250 razy. Fot. Nr. 27., powiększ. 250 razy.





Fot. Nr. 28., powiększ. 1.000 razy. Fot. Nr. 29., powiększ. 1.000 razy.







Fot. Nr. 30., powiększ. 50 razy. Fot. Nr. 31., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 32., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 33., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 34., powiększ. 50 razy. Fot. Nr. 35., powiększ. 50 razy.





Fot. Nr. 36., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 37., powiększ. 320 razy.





Fot. Nr. 38., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 39., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 40., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 41., powiększ. 50 razy.







Fot. Nr. 43., powiększ. 150 razy. 5



Fot. Nr. 44., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 45., powiększ. 150 razy.





Fot. Nr. 46., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 47., powiększ. 150 razy. 5*



Fot. Nr. 48., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 49., powiększ. 50 razy.





Fot. Nr. 50., powiększ. 150 razy. Fot. Nr. 51., powiększ. 150 razy.



Fot. Nr. 52., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 53., powiększ. 50 razy.



Fot. Nr. 54., powiększ. 50 razy. Fot. Nr. 55., powiększ. 50 razy.



