

Цементування кобальту борем і берилем.¹⁾

А. Кобальт.

Кобальт (Co) — метал сірозалізної краски з ледви помітним черволавим відблиском — найблизший сусід заліза о питомім тягарі 8,71 (залізо 7,86). Кобальт має атомовий нумер 27 (залізо — 26, а нікель — 28), має майже той самий атомовий обем (6,8) і атомовий тягар (58,94), що й залізо (7,1 і 55,84).

Кобальт виказує меньший степінь споріднення до кисня ніж залізо, однак більший ніж нікель. Звідси — відпорність кобальту на діланне повітря, вохкості і деяких kwasів є значно більша як у заліза а меньша як у ніклю. Під иншим оглядом хемічна природа кобальту мало чим відрізняється від заліза.

Точка топлення кобальту = 1440° С; кристалізуєть кобальт в гексагональнім укладі. Простірна сітка кобальту (альотропової відміни „β“) має параметр підстави $a = 2,514 \text{ \AA}$, а висоту елементарної простірної сітки $c = 4,11 \text{ \AA}$. В часі остигання кобальту від температури його ціплення, в температурі десь коло 1100° С відбуваєть альотропова переміна фази „β“-кобальт в фазу „α“-кобальт. В наслідок цієї переміни змінюєтья кристаллографічний уклад простірної сітки: гексагональний парамагнетний уклад альотропової відміни „β“-кобальт переходить в плоскоцентричний ферромагнетний уклад „α“-кобальт о пара-

¹⁾ Література до сього питання:

- 1) H. Moissan, *Traité de Chimie Minéral*, 1905. II.
- 2) Z. Jeffries і R. Archer — *The science of Metals*, New York 1924.
- 3) W. R. Barclay — *J. Soc. Chem. Ind.* 1922. 41. 167–168, referat *J. of Metals* 1924. I. 366.
- 4) W. Guertler, *Metallographie*, Bd. I. 359–361. і *Z. f. an. Chem.* 59. 325. 1908.
- 5) Ż. Jasiewicz. — *Przegląd Górniczo-Hut.* 1927, N. 9.
- 6) F. Mason. — *Chem. and Metal. Eng.* XXIX. 1923. 1135.

метрі 3,554 А. Фаза „ α “ -кобальт є сталою формою, тривалою в температурах від 1100° аж до температур звичайних і низших від звичайних.

Температура альотропової переміни „ β “ \rightarrow „ α “ -кобальт сьогодні не є точно окреслена і різні автори окресляють її різно в границях 1159—1056° С. Рівнож і температура топлення, як видно з причини різного степеня чистоти дослідженого металю, ріжними авторами подається иньшою, а власне в границях від 1492 до 1400° С. Цілком зрозуміло, що окремі означення певних фізичних властивостей кобальту, як пр. його плотність, коефіцієнт термічного видовження, електро- і тепло-провідництво, а рівнож і механічні властивости у ріжних дослідників несходяться. Окрім степеня чистоти матеріялу на високість механічних властивостей впливають ще й степені термічної а також механічної обрібки. Міцність кобальту в так званих звичайних температурах виносить для проб в стані відлятім = 23,0 kg/mm²; для проб в стані випаленім = 25,8 kg/mm²; для проб в стані вальцованім = 70,0 kg/mm². Пересічну міцність (R) кобальту можна прийняти 48 kg/mm²; пересічне видовження = 40%. Твердість кобальту випаленого = 121 kg/mm²; електролітично виділеного = 270—311 kg/mm² в скалі Брінеля. Чистий кобальт є сильно вязкий, тягучий; пила бере його з трудом. Ця остання властивість є дуже цінна під зглядом механічним. Кобальтові сталі є високо тягучі, високо відпорні на удари, а одночасово тверді й міцні. В сучасних часах кобальтові стопи найшли широке технольоґічне приміненне (ножі і інструменти) в виді „стелітів“ (стоп о пересічнім складі 38% Со + 30% Сг + 16% W + 10% Ni + 4% Мо + 2% С) і „фестелів“ (в котрих окрім складників стеліту знаходиться ще й 5% Fe). Стопи типу „Сохром“ (о пересічнім складі 60% Со + 12% Сг + 24% Fe + 2% Мо) посідають подібно ніхромам (о складі 60% Ni + 40% Сг) дуже малий степені окислення повітрєм при високих температурах.

Після такого короткого перегляду властивостей чистого кобальту та стопів о високій завартости кобальту звертає на себе увагу висока вязкість і тягучість всіх кобальтових стопів, а обіч того висока міцність, твердість і відпорність на удари! Цілком слушно мусіла повстати ідея випробовання способу поверхневого утверднення кобальту дорогою впровадження з периферії в твердий розтвір кобальту иньшої субстанції. Анальоґічно нашим пробам наборовування й наберильовування заліза й ніклю поробили ми спроби над наборовуванням й наберильовуванням кобальту.

Б. Уклад В—Со.

На скільки нам відомо, термічний вичерк подвійного укладу Со—В до цих часів не є усталений. Рівнож і літературні відносини що до властивостей тих стопів дуже обмежені. Наші літературні шукання привели лише до посередніх вказівок. Так про природі стопів Со—В находимо дещо у Н. Moissan'a. Спеціальні досліди хемічних сполук між кобальтом і бором перепровадив Binet du Jassoneix¹⁾, який між иньшим сконстатував певну подібність між стопами Ni—В і Со—В в межах завартости бору до 5%. В цілях ілюстровання характеру будови цих стопів наводить він одну мікрофотографію²⁾, на котрій представлені призматичні дещо видовжені кришталіки хемічної сполуки Со₂В, аналогічної до Ni₂В, оточеної, як пише Binet du Jassoneix, евтектикою Со—Со₂В.

Binet du Jassoneix проявляв евтектичну будову горячим сільним квасом; однак та одинока фотографія, на котру спосилається Binet du Jassoneix, такої евтектики не представляє. Хемічна сполука Со₂В, згідно з твердженням Binet du Jassoneix, містить в собі 8,53% В. Н. Moissan подає хемічний склад другої хемічної сполуки СоВ, яка відповідає більшій процентовій завартости бору, а власне — 15,78%. Окрім тих двох хемічних сполук Binet du Jassoneix вказує на існування ще й третьої хемічної сполуки СоВ₂, що відповідає завартости 27,1% В. Температура топлення тих стопів Со—В, які своєю процентовою завартостью бору перевищують завартість бору, що відповідає хемічній сполуці Со₂В — сильно зростає в міру завартости бору.

В. Цементация кобальту бором.

Досліди наші над наборовуванням кобальту були переведені в атмосфері повітря, водня і в майже абсолютній порожній в умовах аналогічних до тих, які нами описані передше³⁾.

Для проб наборовування кобальту в атмосфері повітря користали ми з плоских проб кобальту 40 × 20 × 7 mm, оточених порошком аморфного бору і уміщених в залізній коробці; накривку сеї коробки принітовано на зимно, що давало не аби яку щільність. Правда, ця щільність в тих високих температурах, в яких нормально відбувався процес наборовування кобальту

¹⁾ „Recherches sur les combinaisons du bore avec quelques métaux“. Paris. 1909.

²⁾ Там-же, сторінка 31.

³⁾ Див. мої праці: Збірник Мат.-Пр.-Лік. Секції Наук. Т-ва ім. Шевченка у Львові. Т. XXV. 49—71 і XXVI. 27—50.

дещо ослаблялася, однак повставші від цього щілини в той же час заповнювалися окисами заліза і герметичність зберігалася майже непорушна; лише тоненька верства бору, що безпосередно прилягала до тих щілин, була дещо окиснена, а бор, що прилягав безпосередно до кобальту, оставав свіжий, не окиснений, навіть по розпакованню цьої коробки (т. в. по закінченню процесу наборовування і по охолодженню проби).

Кобальт ужитий до дослідів отримали ми з фірми С. А. F. Kahlbaum в Берліні в виді бляхи (відливу) завгрубшки 8 mm. Хемічний склад цього кобальту був означений на нашу просьбу асистентом п. інж. Ясевичем і містив: вугля = 0,57%; кремю = 0,11%; міді = 0,65%; заліза і мангану = 1,89%; кобальт по різниці = 96,18%.

В наслідок ряду перепроваджених дослідів над наборовуванням кобальту в температурах від 900° до 1300° С ми прийшли до таких висновків:

1) Процес наборовування кобальту в такім степені, що ми могли завважити його наслідки дорогою металюграфічного аналізу в порожні, розпочинається в температурах около 900° С.

2) Процес наборовування кобальту в порожні відбувається значно інтензивніше ніж в атмосфері водня, хотя цей остатній дає наслідки трохи більш виразні як процес наборовування кобальту в занітованих коробках в атмосфері повітря.

Наслідки наборовування кобальту в порожні в температурі 950—1150° С протягом чотирьох годин, окреслені дорогою металюграфічної контролі, зіставлені в слідуючій таблиці:

Таблиця 1.

Температура процеса наборо- вування в ° С	Грубість наборованної верстви в mm		
	мінімальна	максимальна	правдоподібна пересічна
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	наскрізь		
1060	наскрізь; поверхня слабо обтопилася		
1100	наскрізь; поверхня сильно обтопилася		
1150	пробка стопилася		

Зміни поверхневої твердості, зміреної способом Brinell'a при обтяженні 750 kg. на кульку проміром в 5 mm і часі обтяження 30 sec. в залежності від грубости наборованої верстви зіставлені в слідуєчій таблиці:

Таблиця 2.

Степень наборовання поверхні ніклю	В стані повільно охолодж.		В стані гартуванім
	Твердість в kg/mm ²	Приріст твердості	Твердість в kg/mm ²
Чистого кобальту	92	—	142,5
Кобальту о набор. поверх. на глибокiсть ок. 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

*) Пробки з поверхні обтопилися.

3) Як з вище наведеної таблиці слідує, твердість наборованого з поверхні кобальту зростає більше ніж о 100%. По загартуванню наборованого кобальту від температури дещо вищої від 1200° дістаємо дальший приріст твердості. Однакож цей приріст твердості не є такий значний; твердість наборованого кобальту по загартуванню зростає з 188 kg/mm² на 216 kg/mm² при твердості чистого кобальту = 92 kg/mm², то значить тільки о 15%.

Мікрофотографія N. 1. побільш. 150. представляє характер перших структуральних змін, які заходять в поверхневій верстві кобальту в наслідок уміркованого наборовування. Бачимо на тлі кобальту кришталі твердого граничного розтвору бору в кобальті. Мікрофот. N. 2. поб. 50. представляє з поверхні проби підвтектичну верству, а трохи глибше — верству кристалів твердого розтвору бору в „α“-кобальті, наповнену кроплями фази, що виділилася додатково з твердого розтвору бору в кобальті в наслідок обниження степеня розпуцальности бору в кобальті в міру обниження температури. Що ця нова фаза представляє з себе? Це можуть бути або кришталі якогось тривалого твер-

дого розтвору, чи кришталі тривалої в звичайних температурах хемічної сполуки (Co_2B ?).

Мікрофот. N. 3. поб. 50. представляє підевтектичну верству о більшій завартости евтектики, а мікрофот. N. 4, поб. 50. — представляє процес лущення поверхневих верств здовж крихких прожилків евтектики.

Мікрофот. N. 5, поб. 150, представляє будову евтектики: твердий розтвір бору в кобальті — Co_2B . Мікрофот. N. 6 і 7. поб. 150, представляють місця з проб, які повстали з плинної фази (стоплені). На цих мікрофотографіях бачимо кришталіки хемічної сполуки на тлі евтектики. То може бути Co_2B , а може й CoB . На підставі повищих обсервацій ми можемо окреслити перебіг розпушання бору в твердм кобальті в високих температурах перебігу цементації кобальта борем.

4) Понизше температури альотропової переміни процес розпушання бору в „ α “ кобальті відбувається дуже повільно і то тільки в незначних кількостях, що не вистарчають до витворення евтектики і в температурах близьких до температури альотропової переміни.

5) В температурах цементації кобальта борем повище температури альотропової переміни „ α “ \rightarrow „ β “ швидкість розпушання бору в „ β “ кобальті є значна. На початку утворюється твердий розтвір бору в „ β “ кобальті, якого концентрація може бути — досить значна; вона може бути навіть рівна евтектичній концентрації. В міру збільшення температури й часу та особливо в частинах, що перейшли через плинну фазу — утворюються кришталі хемічної сполуки.

В часі остигання в міру обниження температури спадає степень граничної розпушальности бору як в „ β “ кобальті, так ще більш енергічно в „ α “ кобальті. Нова кристалічна фаза, яка при тім виділяється, буде правдоподібно хемічне сполучення о найменшій завартости бору. А може то бути і новим твердим розтвором о децю більшій завартости бору, ніж пересічна завартість оточення.

6) Спроби гартовання наборованих з поверхні проб кобальту навіть від температури 1250° не доправили до отримання однородного твердого розтвору. Тому, що температура альотропової переміни „ β “ \rightarrow „ α “ лежить дуже високо, то навіть при найбільшій швидкості охолодження не удається обнизити цю переміну до температур низших від звичайних. Мікрофот. N. 8, поб. 300, по витравленню поверхні шліфа персульфатом амону пред-

ставляє пробку міцно наборованого кобальта і загартованого від температури 1250°C . Ми не бачимо на цій пробці виразної евтектичної будови, хоча вона була присутна. Звідси ми робимо висновок, що:

7) евтектична будова, яку ми обсервуємо на мікрофотографіях N. 2. 3. і 4. є будова евтектоїдальна.

Г. Цементация кобальту берилем.

Подвійний термічний уклад Co—Be на сьогодні ще не є опрацьований; бодай в літературі ми не зустріли ніяких вказівок ні на характерні риси того укладу, ні на властивости стопів Co—Be. З поводу високих цін і кобальту і ще вищих берилію, трудно було передбачати якоесь ширше технольоґічне застосування тих стопів, навіть в випадку додатнього характеру їх фізичних властивостей. Досліджуючи дорогою цементации кобальту берилем ми преслидували виключно теоретичний інтерес.

На підставі повище окреслених стосунків з одного боку — між берилем та залізом і ніклем, а з другого боку — між борем і кобальтом та на підставі, з одного боку анальоґії між фізичними й хемічними властивостями бору й берилію, а з другого боку — тих же у заліза ніклю й кобальту можна було передбачати, що процес дифузії берилію в кобальті в твердій фазі, тоб-то повище температури топлення одного й другого — буде заходити. Однак, вважаючи на високе положення температури альотропової переміни „ β ” \rightarrow „ α ” кобальт, та з поводу троха більшого атомового об'єму берилію і низшого степення кристалльоґрафічної симетрії в елементарнім устрою простірної сітки його (меньшої контрастовости!), треба було сподіватися, що процес дифузії берилію в кобальті відбуватиметься не так легко як процес дифузії бору в кобальті. Фактично й довелося це спостерігти.

Позитивні наслідки дифузії берилію в кобальті удалося сконстатувати тільки в температурах вищих від температури альотропової переміни „ α ” \rightarrow „ β ” кобальт і то переважно місцями, в більшости випадків наоколо заглиблень поверхні, або наоколо бувших міхурів. Кобальтовий відлив був богатий в міхурі, які купчилися переважно наоколо горішньої поверхні листа; після зістругання поверхні на товщину около 1,0 mm ці міхурчики стали відкриті на зовні. Наоколо цих заглибин найчастійше спостерігали ми появленне нових структуральних складників.

Першою структуральною відміною будови наберильованого кобальту була евтектика; будова її представлена на мікрофот.

N. 9, поб. 300; безпосередно за евтектичною верствою наступає границя проникання берилію; ніякі тверді розтвори при тім не повставали. Мікрофот. N. 10. поб. 300, представляє на тлі евтектики кристалки хемічної сполуки, яку ми по аналогії з Co_2V , Ni_2V і Ni_2Be ототожнюємо як Co_2Be . При вищих температурах в тій самій верстві окрім двох тільки що описаних структуральних складників себто евтектики $\text{Co} - \text{Co}_2\text{Be}$ і хемічної сполуки Co_2Be місцями ми констатували присутність ще нової кристалічної фази в постаті темно-сірих прожилків, формою і краскою дуже подібних на графітові включення в сірих чавунах, дивись мікрофот. N. 11. поб. 300.

Спроби гартовання від температури 1250°C дали зменшення евтектичної будови, або, що може буде більш точно — певного рода інтеграцію в евтектичній будові, див. мікрофот. N. 12. поб. 300. Всі шліфи, з котрих здійснено мікрофот. N. 9—12. перед фотографуванням були витравлені водним розчином персульфату амонію. Рекомендований Binet du Jassoneix до витравлення кобальтових стопів горячий розтвір сільного квасу дійсно добре виявляє будову стопів $\text{Co}-\text{V}$, однак не є бездоганним реактивом на стопи $\text{Co}-\text{Be}$.

Як удалося нам спостерігти при цім, стопи $\text{Co}-\text{V}$ і $\text{Co}-\text{Be}$, як рівнож і чистий кобальт, є високо відпорні на діланне сільного квасу, навіть в температурах кипіння.

Проби застосувати контролю твердості наберильованої поверхні кобальту кулькою Brinell'a не доправили до переконуючих й бездоганих висновків. Так наприклад, твердість чистого кобальту $= 92 \text{ kg/mm}^2$ в наслідок енергійного наберильовування в температурі $1200-1250^\circ\text{C}$ протягом чотирьох годин піднеслася тільки до $130,5-142,5 \text{ kg/mm}^2$; можливо, що до тих неудач трохи спричинилася ще й загальна пороватість кобальту. Гартованне від 1250°C не збільшило твердості ($142,5 \text{ kg/mm}^2$).

На підставі повищого ми робимо такі висновки:

1) Процес дифузії берилію в кобальт відбувається лише в температурах існування альотропової відміни „ β “.

2) Бериль не розпускається в твердій фазі кобальта; термічний уклад $\text{Co}-\text{Be}$ для стопів багатих в кобальт посідає евтектику між чистим кобальтом а хемічним сполученням, якому ми на підставі вище наведених аналогій признаємо формулу Co_2Be .

3) Твердість наберильованої поверхні кобальту збільшується стосунково незначно, однак є залежна від грубости наберильо-

ваної верстви; швидко охолодження (гартовання) не підносить цієї твердості.

Оцими дослідями ми закінчуємо цикл пошукувань доказів для нашого твердження, що дорогою цементації ми можемо установити існування чи відсутність часткової розпушальності одного первня в другім — розпушальнику в стані твердім.

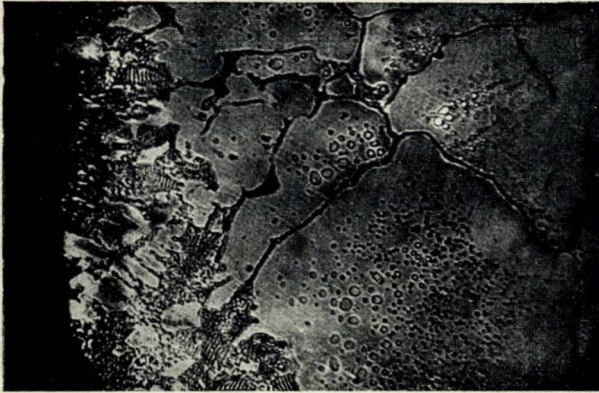
Як нам видається, на прикладах дифузії бору в залізо, нікель і кобальт та берилію в залізо, нікель і кобальт, ми довели правдивість нами висказаної тези. Рівнож довели ми можливість констатування цією-ж дорогою факта обниження степеня розпушальності первня розпушеного в певнім металічнім розпушальнику в міру обниження температури. В укладах $B \rightarrow Fe$; $B \rightarrow Ni$; $B \rightarrow Co$; $Be \rightarrow Ni$; ми находимо ясні докази виступання нової кристалічної фази наслідком обниження розпушальності в відповіднім твердім розтворі в міру обниження температури. Більш стислі докази в цілях підтримання цього остатнього нашого твердження ми маємо надію подати в близшому майбутньому.

Краків, Червень 1927 р.

Металлографічна лабораторія Гірничої Академії.

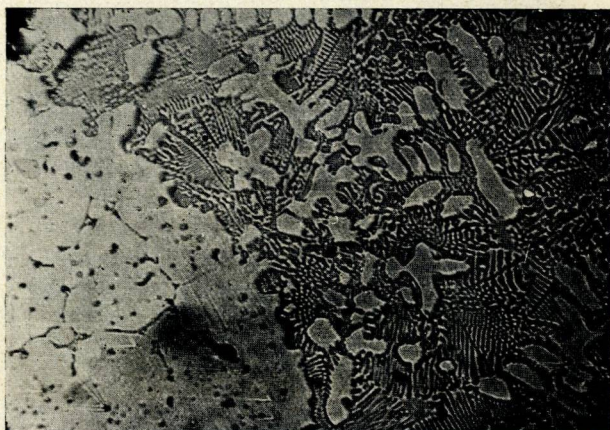


Мікрофотографія № 1.



Мікрофотографія № 2.

Проф. І. А. Фешенко-Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.

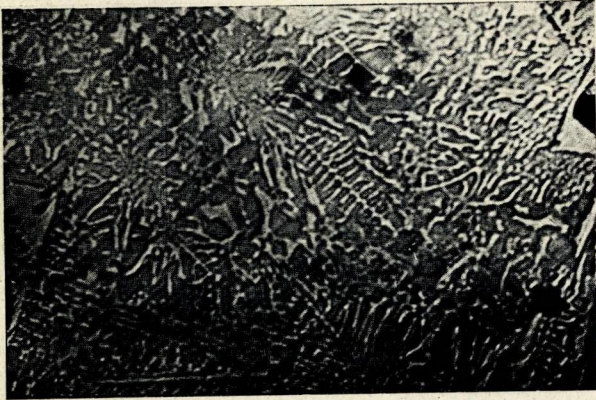


Мікрофотографія № 3.

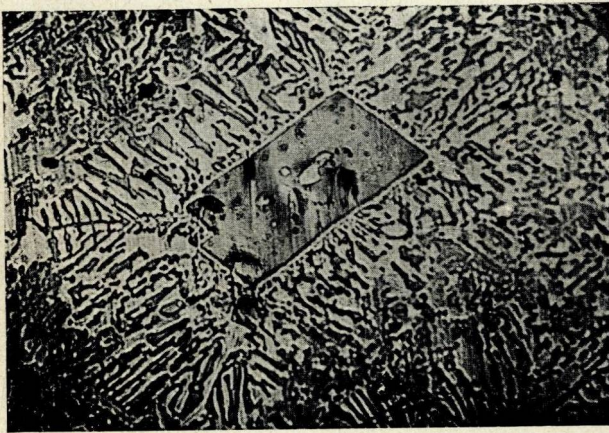


Мікрофотографія № 4.

Проф. І. А. Феценко-Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.

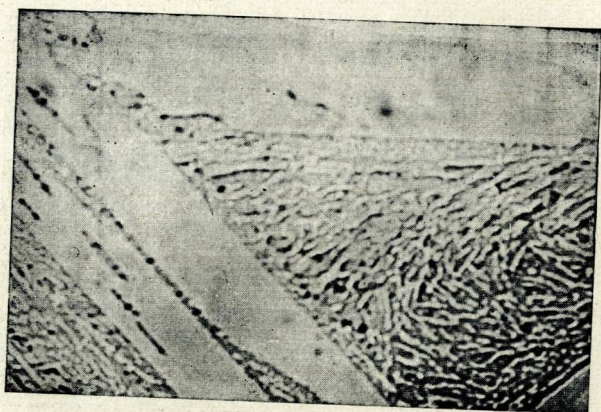


Мікрофотографія № 5.

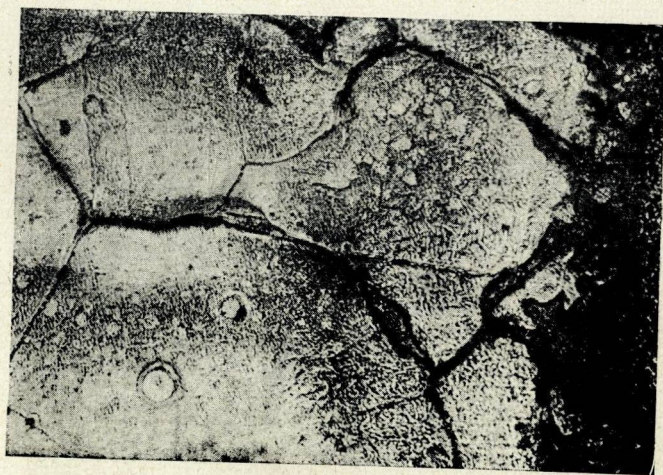


Мікрофотографія № 6.

Проф. І. А. Фещенко Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.

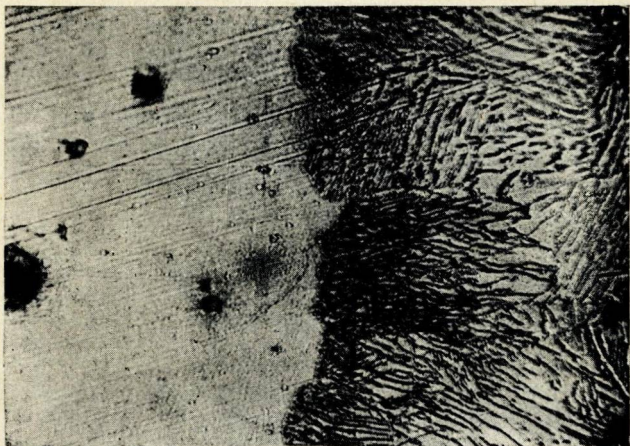


Мікрофотографія № 7.



Мікрофотографія № 8.

Проф. І. А. Фещенко-Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.

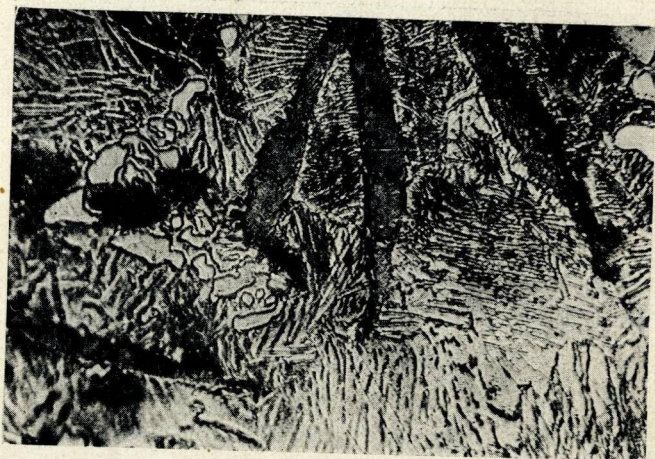


Мікрофотографія № 9.

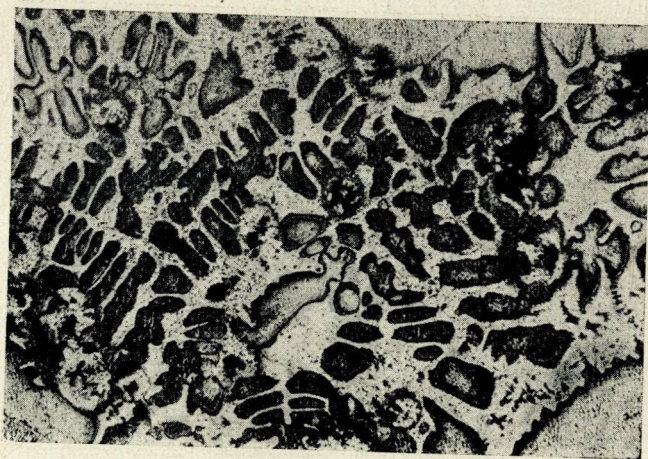


Мікрофотографія № 10.

Проф. І. А. Феценко-Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.



Мікрофотографія № 11.



Мікрофотографія № 12.

Проф. І. А. Фещенко-Чопівський: Цементування кобальту борем і берилем.