

J. CZOCHRAŁSKI i W. ŻELEWSKA

Rekrystalizacja wapnia

Sur la récrystallisation du calcium

TREŚĆ. Badano rekrystalizację wapnia. Próbki zgniecione o 5, 15, 25, 50 i 75% wyżarzano w różnych temperaturach (od 100° do 750°) i po przecięciu badano metalograficznie. Trawiono ok. 2% roztworem kwasu mlekowego w czystym alkoholu metylowym. Na podstawie pomiarów wielkości ziarna skonstruowano 2 wykresy rekrystalizacji, odpowiadające dwóm rodzajom wapnia elektrolitycznego f-my Schering-Kahlbaum. Nie stwierdzono na ogół większych różnic w charakterze wykresów rekrystalizacji wapnia w stosunku do większości innych zbadanych metali.

Wstęp.

Jako produkt handlowy znany jest wapń elektrolityczny *Kahlbauma* o 95,4% czystości; główne zanieczyszczenia stanowią: N₂ (1,7%), C, O oraz ślady Fe, K i Na¹⁾. Otrzymanie czystego wapnia jest trudne. Badania wapnia metalicznego, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, są utrudnione wskutek znacznej jego aktywności chemicznej. Rentgenograficznie stwierdzono występowanie kilku odmian allotropowych Ca. Wg ostatnich badań *Schulzego*²⁾ przemiany allotropowe wapnia zachodzą w temp. ok. 300° i ok. 450°. Z zakresu rekrystalizacji wapnia, badania rentgenograficzne *Graf'a*³⁾ wykazały, że całkowita rekrystalizacja zachodzi w 314° po 2 godz. ogrzewania, w 336° po 1/2 godz. i w 350° już po 5 min. Zgodnie z tym *A. Schulze* i *Schulte-Overberg*⁴⁾ stwierdzili w 345°, odpowiadające początkowi rekrystalizacji wapnia, załamanie krzywej zmiany oporu elektrycznego w zależności od temperatury.

¹⁾ W. Guertler, *Metallographie* (1935) str. 15.

²⁾ A. Schulze, *Zeitschr. f. Metallkunde* **28**, 55 (1936).

³⁾ L. Graf, *Metallwirtschaft*, **12**, 649 (1933).

⁴⁾ A. Schulze u. Schulte-Overberg, *Metallwirtschaft* **12**, 633 (1933).

W niniejszej pracy podjęto systematyczne badania nad rekrystalizacją wapnia. Jednocześnie postawiono sobie za cel opracowanie metody trawienia i mikroskopowej obserwacji struktury wapnia. Należy zaznaczyć, że według danych z literatury⁵⁾ natychmiastowe matowienie szlifów uniemożliwiało dotąd zbadanie mikrostruktury wapnia.

Część doświadczalna.

Do badań użyto wapnia elektrolitycznego firmy Schering-Kahlbaum w kawałkach, nadesłanego w dwóch partiach. Wapń z transportu wcześniejszego oznaczano Nr. 1, późniejszego Nr. 2. Na obydwóch obserwowano wtrącenia CaCl₂. Analiza chemiczna badanego materiału wykazała:

	Wapń Nr. 1	Wapń Nr. 2
Ca %	97,64	97,38
Cl %	0,92	0,97
Fe %	0,23	0,14
K + Na przelicz. na Na %	0,07	0,10
Si %	0,075	0,11
Al %	0,05	0,05
Reszta (N ₂ , C, O ₂)	ok. 1,00	ok. 1,25

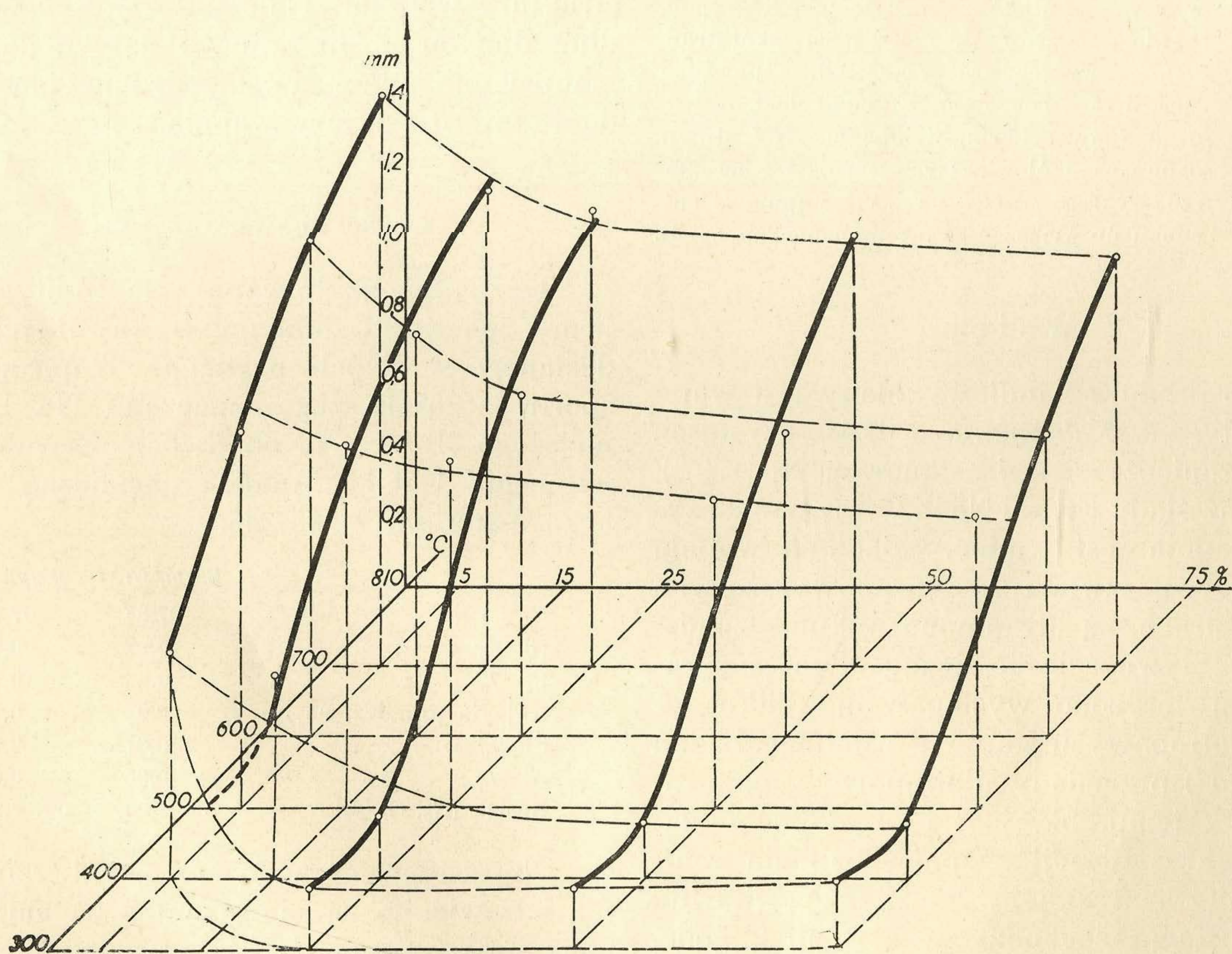
Na wstępie opracowano metodę szlifowania i trawienia wapnia, uznając za najlepszy odczynnik zaproponowany przez inż. Z. Becke-równę, kwas mlekowy, używany jako ok. 2% roztwór w alkoholu metylowym chem. czystym *Merck'a*. Próbki trawiono przez całkowite zanurzenie w odczynniku, następnie po kilkakrotnym opłókanii w alkoholu metylowym oglądano przez warstwę tegoż alkoholu. Stosując najczystszy alkohol, nie udało się mimo to uniknąć powstawania dziur na powierzchni szlifów (Fot. 2 Pl. I) prawdopo-

⁵⁾ Bastien, *Revue de Metallurgie* **32**, 120 (1935).

dobnie wskutek reakcji CH_3OH z zanieczyszczeniami wapnia⁶⁾.

Niekiedy stwierdzano siatkowe ułożenie zanieczyszczeń, prawdopodobnie na granicach pierwotnych ziaren. Wyraźnie dało się to zauważyć na kawałku wapnia przetopionym pod pokrywką w tygielku porcelanowym (Fot. 3 Pl. I). Na innym kawałku wapnia, otrzymanym też przez przetopienie, zauważono wydzielenia zanieczyszczeń w postaci dendrytycznej (Fot. 4 Pl. I). W celu lepszego uwidocznienia zanieczyszczeń próbek tych nie trawiono jak zwykle alkoholowym roztworem kwasu mlekowego, lecz w tym przypadku zastosowano kwas solny (ok. 0,5% roztwór w alkoholu metyl. chem. cz. *Merck'a*), który rozpuszczał zewnętrzną warstwę wapnia dając gładką powierzchnię szlifu.

Próbki do badań przygotowywano przez wycięcie z większych kawałków wapnia sześciątów o krawędzi 1 cm. Celem homogenizacji wyżarzano je 2 godz. w 500° w próżni (poniżej 2 mm Hg), używając urządzenia pokazanego na Fot. 1 Pl. I. Próbki wsuwano w łódeczke porcelanowej do rury kwarcowej, umieszczonej w piecu elektrycznym i połączonej z pompą próżniową olejową firmy E. Leybold. Po wyżarzeniu próbek wysuwano rurę z pieca i nie wyłączając pompy próżniowej studzono na powietrzu. Wszystkie próbki szlifowano i trawiono, wybierając do badań próbki z wapnia Nr. 1 o przeciętnej średnicy ziarna 0,8 — 1,0 mm, z wapnia Nr. 2 \varnothing ok. 0,2 mm. Po ponownym wyszlifowaniu dwóch równoległych płaszczyzn próbek poddawano je zgniotowi przez ściskanie na 3-tonowej



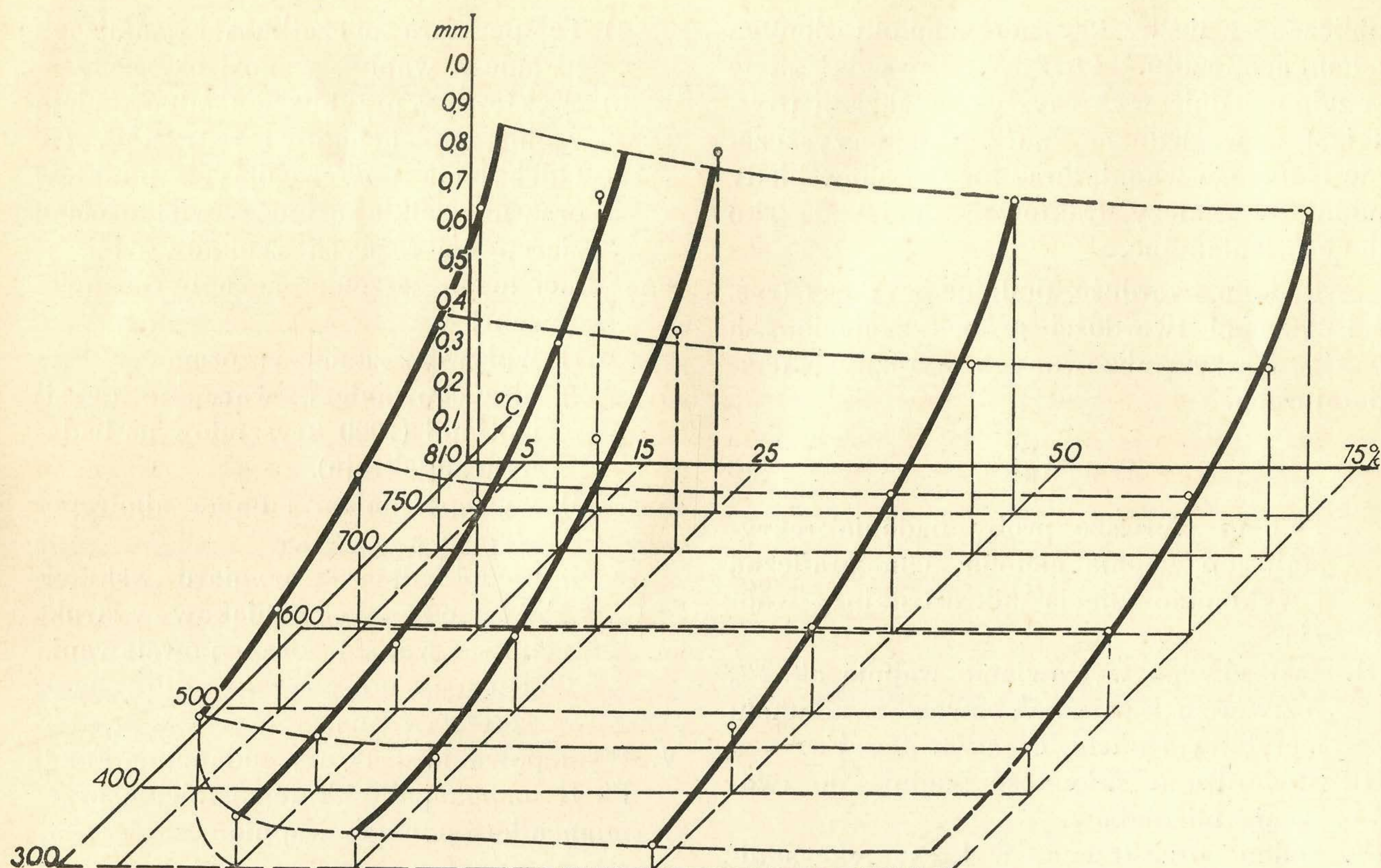
Rys. 1. Wykres rekrytalizacji wapnia Nr 1.

Na osiach odmierzano wielkość ziarna w mm, zgniot w % i temperaturę w $^\circ\text{C}$.

Zdjęcia wykonywano na pionowym aparacie *Reichert'a*, fotografując próbki zanurzone w alkoholu metylowym przez szklane dno naczynka. W czasie wstępnych prób zaobserwowano wybitne występowanie bliźniaków w strukturze wapnia (Fot. 5 i 6 Pl. II).

⁶⁾ *Antropoff u. German, Z. Physik Chem.* **137**, 209 (1928).

maszynie uniwersalnej *Amsler'a* względnie 50-tonowej *Mohr-Federhaff'a*, powodując zmniejszenie wysokości o 5, 15, 25, 50 i 75% z dokładnością do $\pm 1\%$. Próbki zgniecione z wapnia Nr. 1 (po 1 próbce z każdego zgniotu) wyżarzano w temp. 100° , 200° , 300° , 400° , 500° , 600° i 700° , z wapnia Nr. 2 (po 2 próbki z każdego zgniotu) w temp.: 100° , 200° , 300° ,



Rys. 2. Wykres rekrystalizacji wapnia Nr 2.

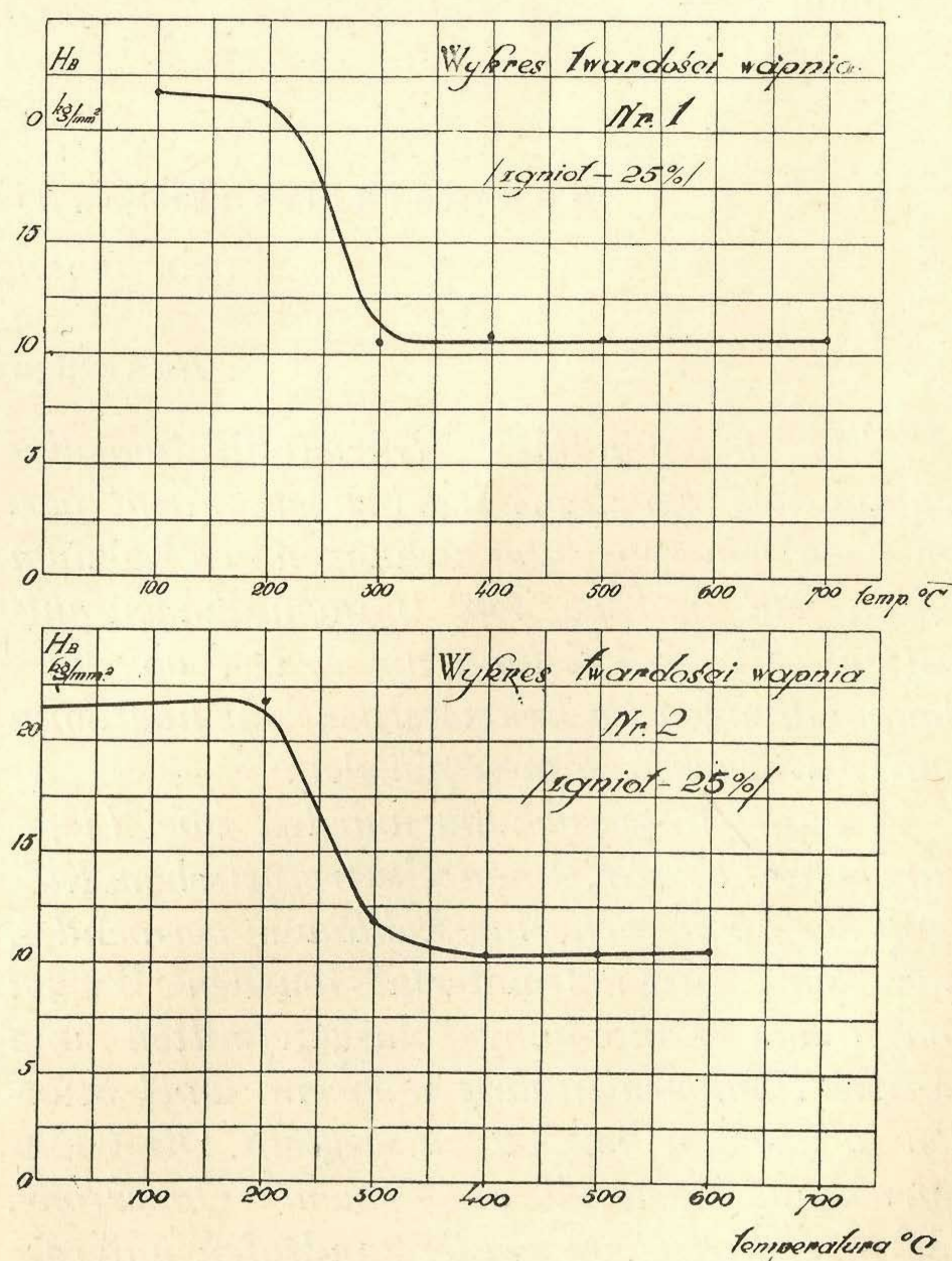
Na osiach odmierzano wielkość ziarna w mm, zgniot w % oraz temperaturę w °C.

400°, 500°, 600°, 700°, 750°. Do 300° wyżarzano w suszarce elektrycznej, utrzymując próbki 1/2 godziny w żądanej temperaturze i studząc na powietrzu. W 400° i wyżej żarzone 1/2 godz. w próżni sposobem opisanym poprzednio.

Próbki rekrystalizowane oraz jedną serię próbek zgniecionych i nie wyżarzonych, przecięto delikatnie piłką przez środek prostopadle do kierunku zgniotu i po szlifowaniu poddawano obserwacji metalograficznej. Nie zauważono wyraźnej zmiany struktury odkształconych do 5 (Fot. 7a Pl. II) i 15% a nie wyżarzonych próbek. Natomiast widoczny był wpływ zgniotu 25% (Fot. 7b Pl. II), 50% i 75% (Fot. 7c Pl. II) na strukturę homogenizowanych próbek wapnia.

Początek rekrystalizacji zauważono w temperaturze ok. 300°. Obserwując strukturę próbek rekrystalizowanych w wyższych temperaturach napotkano zjawisko występowania na brzegach próbki kryształów wydłużonych w kierunku prostopadłym do ścian (Fot. 8 Pl. II). Prawdopodobnie było to wynikiem istnienia przemiany alotropowej Ca poniżej temperatury wyżarzania próbki⁷⁾.

⁷⁾ G. Wassermann, Mitteilungen K. Wilhelm-Institut für Eisenforschung **17**, 203 (1935).



Rys. 3 i 4.

Wykonano pomiary wielkości kryształów próbek rekrystalizowanych. Średnice ziaren

obliczano z liczby kryształów na określonych odcinkach szlifu. Otrzymane wyniki ujęte w odpowiednie wykresy rekrytalizacji (Rys. 1 i 2) ze względu na znaczne zanieczyszczenie badanego wapnia oraz nieuniknione błędy pomiarów należy traktować poniekąd jako dane orientacyjne.

Badano twardość, podając wykresy (rys. 3 i 4) zmian twardości próbek zgniecionych o 25% i rekrytalizowanych w różnych temperaturach.

Wnioski.

- I. Podjęto pierwsze próby badania rekrytalizacji wapnia metodą metalograficzną i wykonano zdjęcia mikrostruktury wapnia.
- II. Zastosowano wytrawianie wapnia ok. 2% roztworem kwasu mlekowego w alkoholu metylowym chem. czystym Merck'a.
- III. Stwierdzono skłonność wapnia do tworzenia bliźniaków.
- IV. Podano przestrzenne wykresy rekrytalizacji 2-ch gatunków wapnia elektrolitycznego firmy Schering-Kahlbaum i stwierdzono, że:

- a) Temperatura początku rekrytalizacji badanego wapnia wynosi ok. 300°.
- b) Wykresy w przybliżeniu odpowiadają ogólnemu schematowi rekrytalizacji.
- c) Odchylenia poszczególnych punktów oraz niewielkie różnice w wielkościach ziaren dla różnych zgniotów i tej samej temp. żarzenia mogą być spowodowane:
 - 1) wpływem zanieczyszczeń,
 - 2) niezachowaniem warunku quasi-izotropii (1000 kryształów na badanym przekroju),
 - 3) występowaniem odmian allotropowych Ca,
 - 4) niedokładnością pomiaru wskutek występowania bliźniaków w strukturze wapnia oraz powstawania dziur na powierzchni szlifów podczas trawienia.
- V. Występowanie struktury podanej na Fot. 8 Pl. II uznano jako skutek istnienia przemian allotropowych wapnia.

Warszawa, 1938.

Zakład Metalurgii i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

„Rekristallisationsdiagramm des Kalziums”

von J. CZOCHRALSKI und W. ŻELEWSKA

Zusammenfassung

Ein vollständiges Rekristallisationsdiagramm des Kalziums lag bis jetzt nicht vor. Da nach neueren Untersuchungen das Kalzium bei ca 300° und ca 450° Umwandlungen aufweisen soll, so entstand die Frage, ob diese Umwandlungen im Rekristallisationsdiagramm zum Ausdruck kommen würden.

Für die Untersuchung wurden zwei Lieferungen Nr. 1 u. Nr. 2 von elektrolytischen Kalzium der Firma Schering-Kahlbaum verwendet. Aus dem Ausgangsmaterial wurden Würfel von 1 cm Kantenlänge ausgeschnitten und zwecks Homogenisierung während zwei Stunden in Vacuum bei 500° ausgeglüht. Die Glüh-einrichtung bestand aus einem Quarzrohr, das in elektrischem Widerstandsofen untergebracht war und durch eine Leyboldpumpe auf 2 mm Hg evakuiert wurde (Vgl. Fot. 1 Pl. I). Nach dem Schleifen und Ätzen wurden für die Versuchsausführung Proben gewählt von

0,8 bis 1 mm Korndurchmesser (Lieferung Nr. 1) und ca 0,2 mm Korndurchmesser (Lieferung Nr. 2).

Die Proben wurden auf einer 3 t Amsler-Universal-Maschine bzw. auf der 50 t Mohr und Federhaff-Zerreiss-Maschine gestaucht, wobei die Würfelhöhe um 5%, 15%, 25%, 50% und 75% vermindert wurde.

Die gestauchten Proben (Lieferung Nr. 1 je eine Probe, Lieferung Nr. 2 je 2 Proben von jedem Stauchgrad) wurden geglüht bei 100, 200 und 300° in elektrisch-geheiztem Trockenschrank. Die restlichen Proben wurden bei 400°, 500°, 600°, 700° und 750° in Vacuum ausgeglüht (bei 750° nur Kalzium der Lieferung Nr. 2). Die rekristallisierten Proben wurden senkrecht zur Stauchrichtung vorsichtig durchgeschnitten und der metallographischen Prüfung unterworfen. Zur Kontrolle wurde auch eine Serie Stauchproben in ungeglühtem

Zustand untersucht. In Fot. 7 u. 8 Pl. II ist das Gefüge der Proben wiedergegeben und zwar in Fot. 7 die ungeglühten Proben, Stauchgrad 5%, 25% und 75%, in Fot. 8 das Gefüge der rekristallisierten Proben. Stauchgrad 25%, Glühtemperatur 750°.

Die Korngrösse wurde aus der Anzahl von Kristallen in gegebenem Gesichtsfeld errechnet. Die Resultate der Korngrössemessungen wurden in üblichem Rekristallisationsdiagramm zum Ausdruck gebracht (Rys. 1 und 2).

In Rys. 3 und 4 sind Härtekurven einiger Proben bei einem Stauchgrad von 25% in Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur wiedergegeben. Der Härteabfall liegt zwischen 200 und 300°.

Das erhaltene Rekristallisationsdiagramm weicht nicht ab von dem allgemein bekannten Rekristallisationsschema. Die untere Rekristallisationstemperatur beträgt ca: 300°. Anzeichen

einer Umwandlung bei ca: 300 und ca: 450° finden sich im Rekristallisationsdiagramm nicht vor. Allenfalls kann das Auftreten von langgestreckten, senkrecht zu den Würfelwandungen gerichteten Kristallnadeln auf die Anwesenheit von allotropen Formen des Kalziums hinweisen (Fot. 8 Pl. II).

Für die Ätzung hat sich am besten eine ca 2% Milchsäurelösung in reinstem Methylalkohol bewährt. Nach der Ätzung wurden die Proben in ein Schälchen mit reinem Methylalkohol überführt. Die Gefügebeobachtung erfolgte durch die Glaswand des Gefässes. Das Kalzium zeigt ausgesprochene Neigung zur Bildung von Deformations- und Rekristallisations-Zwillingen (Fot. 5 und 6 Pl. II).

Warszawa, 1938.

Institut für Metallurgie u. Metallkunde
der Technischen Hochschule.