

J. CZOCHRALSKI i Z. BUKOWSKI

## Odtlenianie mosiądzów i bronzów

*Sur la désoxydation des laitons et des bronzes*

TREŚĆ: Celem stwierdzenia wpływu środków odtleniających przeprowadzono próby wstępne, w których poddano tlenki niektórych metali ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ) działaniu środków redukujących, chlorujących i redukująco-chlorujących. Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu pięciochlorku fosforu. Następnie przystąpiono do właściwych badań, odtleniając mosiądz ( $10\% Zn + 90\% Cu$ ) i bronz ( $8\% Sn + 92\% Cu$ ) pięciochlorkiem fosforu i fosforomiedzią. Wykonano ogółem 6 doświadczeń porównawczych: dwa nad działaniem pięciochlorku fosforu na mosiądz, dwa na bronz, jedno nad wpływem fosforomiedzi na mosiądz i jedno — na bronz. Każde doświadczenie obejmowało dwa wytopy, wykonane w identycznych warunkach, lecz jeden przy działaniu środka odtleniającego, a drugi bez odtleniacza. Z poszczególnych wytopów otrzymano po 5 próbek, które poddano, w stanie nieobrobionych odlewów piaskowych, badaniu wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia i twardości. Stwierdzono, że pięciochlorek fosforu, użyty w odpowiedniej ilości, wywiera na mosiądz i bronz o badanym składzie korzystniejszy wpływ niż fosforomiedź, powodując wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia i twardości (tablica I) i nadając odlewom jednorodną drobnoziarnistą budowę.

### 1. Uwagi ogólne.

*Claus*<sup>1)</sup> poddał proces odtleniania stopów miedzi szczegółowym rozważaniom, zarówno z teoretycznego, jak i praktycznego punktu widzenia, przyczem stwierdził, że korzystne wyniki może przy odtlenianiu dać jedynie taki środek redukujący, który:

- 1) wiąże znaczną ilość tlenu,
- 2) ma wysokie ciepło spalania,
- 3) ma wysoką prężność pary w temperaturze odlewania stopu,
- 4) wytwarza tlenki, nierozpuszczalne w ciekłym stopie,
- 5) wytwarza tlenki, posiadające niski ciężar właściwy.

Ze względu na to, że pewne stopy zawierają w swoim składzie takie metale, które same już mogą spełniać rolę odtleniaczy (np. cynk w mosiądzu), *Claus* dzieli stopy miedzi na dwie grupy: a) stopów „autodezoksydatywnych” (np. mosiądz, czerwone stopy z cynkiem i t. p.), b) stopów nie-autodezoksydatywnych, wymagających wprowadzenia dodatkowego składnika odtleniającego (np. bronz, czerwone stopy z ołowiem i t. p.). W praktyce, celem skutecznego przeprowadzenia odtlenienia, można jeszcze według *Claus*'a stosować dla stopów grupy a) dodatek  $0,01\%$  fosforu (np. w postaci  $10\%$ -owej fosforomiedzi), podczas gdy stopy b) wymagają dodatku  $0,2$  do  $0,5\%$  *P*. Autor przytacza ponadto wykaz innych środków, mogących służyć do odtleniania stopów miedzi.

*Reitmeister*<sup>1)</sup> stosował węgiel dla dezoksydacji czerwonych stopów, przyczem zwrócił uwagę na konieczność używania ściśle określonej ilości odtleniacza.

*Fraenkel*<sup>2)</sup> odtleniał miedź fosforem; przy stosowaniu dodatku  $0,01\%$  *P* ulegały polepszeniu: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, przewodność elektryczna i gęstość.

<sup>1)</sup> *W. Claus*, *Giesserei - Z.*, 22, 557 (1925).

<sup>1)</sup> *W. Reitmeister*, *Die Giesserei*, 16, 945 (1929).

<sup>2)</sup> *W. Fraenkel*, *Z. Metallkunde*, 23, 224 (1931).



Rosenhain, Grogan i Shofield<sup>1)</sup> otrzymali dodatnie wyniki, działając na stopy glinu lotnymi chlorkami: czterochlorkiem węgla, - krzemu, - cyny lub - tytanu, czterochloroetanem i chlorkiem żelazowym. Stopy ulegały rafinacji i przybierały budowę drobnokrystaliczną.

Zarówno w pracach badawczych jak i w technice przeprowadzono pozatem próby dezoksydacji przy użyciu najrozmaitszych innych pierwiastków, stopów i związków, jak: *Li, Be, Al, Si, K, Cd, As + Cu, Si + Cu, Si + Al, Mn + C, Al + Ni, Mg + Zn, P + Sn, P + Pb, P + Cd, ZnCl<sub>2</sub>, NaF*.

## 2. Fosfor i chlor jako czynniki rafinujące.

Z pośród pierwiastków najkorzystniejsze własności odtleniające zdaje się posiadać fosfor. Jego niski punkt wrzenia, a zatem wysoka prężność pary w temperaturze odlewania stopów miedzi, duże ciepło spalania, a więc wysoka zdolność redukcyjna, wielka ilość wiązanego tlenu, lotność tlenków i ich nierozpuszczalność w stopach miedzi powodują, że pierwiastek ten ma wszelkie dane do skutecznego przeprowadzania dezoksydacji.

Działając chlorem na tlenki metali w obecności środków redukujących, można spowodować przejście ich w chlorki, zazwyczaj lotne w wysokich temperaturach. Chlor może więc być uważany również za środek dezoksydacyjny. Należy oczekiwać, że równoczesne użycie fosforu i chloru, czy to w postaci pierwiastków, czy też związków, będzie powodować skuteczną rafinację stopów.

Niniejsza praca miała na celu sprawdzenie działania pięciochlorku fosforu, najpierw na kilka tlenków metali (*ZnO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO*), a następnie na stopy miedzi.

## 3. Próby wstępne.

Szereg tlenków, zarówno bardzo trwałych, t. j. o wysokim cieple tworzenia (*MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*), jak i mniej trwałych (*ZnO, CuO*), poddawano w temperaturze 900° działaniu rozmaitych środków redukujących, oraz chloru lub jego związków. Największe straty pierwotnej masy tlenków stwierdzono przy użyciu pięciochlorku fosforu. Tak np. tlenek cynko-

wy tracił na ciężarze przy ogrzewaniu z *PCl<sub>5</sub>* około 50%, tlenek miedziowy 40%, tlenek manganowy 2%, tlenek glinowy 0%.

Wyniki powyższych doświadczeń potwierdziły naogół pierwotne założenia teoretyczne co do korzystnego działania pięciochlorku fosforu jako odtleniacza.

## 4. Metodyka badań.

Sprawdzianem skutecznego działania środka odtleniającego były badania własności wytrzymałościowych surowych odlewów. Równolegle i w identycznych warunkach wykonywano dwie próby, które różniły się pomiędzy sobą tylko tem, że w jednej z nich poddawano stop działaniu odtleniacza.

Wytopy prowadzono w oporowo-węglowym piecu Tammanna, a zatem w atmosferze redukującej. Wsad wynosił 2 kg i składał się z miedzi elektrolitycznej i z technicznie czystego cynku lub cyny. Najpierw topiono miedź, poczem wrzucano do niej cynk lub cynę i, po wymieszaniu stopu, rozpoczynano dezoksydację. Pięciochlorek fosforu wprowadzano do stopu zapomocą urządzenia dzwonowego, wykonanego z elektrody grafitowej z odpowiednim otworem, zamkniętym od dołu cienką blaszką cynkową lub miedzianą. Przy wprowadzaniu dzwona do dna tygla blaszka ulegała stopieniu, a wytworzona para *PCl<sub>5</sub>* rozkładała się, przenikając stop w całej objętości.

Dla dezoksydacji samym fosforem stosowano 10%-wą fosfomiedź.

Odlewanie odbywało się po 8 minutach od chwili włożenia cynku, względnie cyny. Temperatura, mierzona termoparą *Pt/Pt — Rh*, wynosiła zazwyczaj 1200°, jedynie w doświadczeniu Nr. 5 była o 50° niższa. Stopy odlewano do piasku, uformowanego w kształt 5 próbek do badania wytrzymałości na rozciąganie, ułożonych promienisto (rys. 1 Pl. III).

Po wyjęciu odlewu z formy odcinano nadlewki, poczem, nie stosując już obróbki plastycznej, termicznej ani mechanicznej, poddawano próbki pomiarom wytrzymałości na rozciąganie i twardości. Postępowanie to miało na celu uniknięcie wprowadzenia dodatkowych czynników, które mogłyby zaciemnić obraz wpływu dezoksydacji na własności badanych stopów.

Ogółem wykonano 6 par doświadczeń, trzy na mosiądzu o składzie: 10% *Zn* i 90% *Cu*,

<sup>1)</sup> W. Rosenhain, J. D. Grogan a. T. H. Shofield, J. Inst. Metals, 44, 305 (1930).



T A B L I C A I.

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ), wydłużenie ( $A$ ) i twardość ( $H_B$ ) odtlenianych i nieodtlenianych próbek mosiądzu i bronzu. Liczby w nawiasach oznaczają rozsiew otrzymanych wartości  $R_r$  i  $A$ . Procentowy wzrost  $R$ ,  $A$  i  $H$ , odniesiony do własności próbek stopu nieodtlenianego, oznacza stopień polepszenia tworzywa przez dezoksydację.

Stop	Nr. doświadczenia	Temp. °C	Odtleniacz	Ilość P w %		$R_r$ kg/mm <sup>2</sup>	$A$ %	$H_B$ kg/mm <sup>2</sup>	Wzrost procentowy		
				użyta	stwierdzona analizie				$R_r$	$A$	$H_B$
Mosiądz 10/90	1	1200	$PCl_5$	0,011	0,011	20,6 (20,1 — 21,4)	33,8 (29,8 — 42,2)	70,5	13,2%	82,7%	13,7%
			—	—	—	18,2 (17,0 — 19,1)	18,5 (17,1 — 20,4)	62,0			
	2	1200	$PCl_5$	0,015	0,014	20,4 (20,1 — 20,8)	28,1 (25,7 — 32,6)	80,0	13,3%	44,1%	31,5%
			—	—	—	18,0 (16,1 — 19,9)	19,5 (15,7 — 24,3)	61,0			
	3	1200	$P + Cu$	0,012	0,011	20,3 (18,6 — 21,4)	28,7 (20,5 — 33,7)	73,0	8,5%	22,1%	23,7%
			—	—	—	18,7 (17,8 — 19,5)	23,5 (19,5 — 28,5)	59,0			
Bronz 8/92	4	1150	$PCl_5$	0,022	0,014	28,2 (26,4 — 29,4)	15,7 (12,8 — 17,7)	81,5	13,7%	12,1%	4,5%
			—	—	—	24,8 (23,8 — 26,4)	14,0 (13,3 — 18,4)	78,0			
	5	1200	$PCl_5$	0,011	0,09	30,5 (29,8 — 31,4)	21,3 (17,7 — 24,6)	79,6	1,0%	-9,4%	1,9%
			—	—	—	30,2 (28,7 — 32,1)	23,3 (20,6 — 27,6)	78,1			
	6	1200	$P + Cu$	0,12	0,11	30,2 (27,0 — 31,8)	12,9 (7,9 — 17,4)	87,0	0%	-45,2%	11,4%
			—	—	—	—	—	—			

trzy zaś na bronzie o zawartości 8% Sn i 92% Cu. Wybrano do badań mosiądz o niskiej zawartości cynku w tym celu, aby osłabić jego zdolność autodezoksydatywną.

Wszystkie odlewy poddano analizie chemicznej, oznaczając zawartość fosforu, miedzi i cynku, względnie cyny.

### 5. Wyniki.

Tablica I podaje rezultaty badań wytrzymałości na rozciąganie ( $R_r$ ), wydłużenia całkowitego przy rozciąganiu ( $A$ ) i twardości Brinell'a ( $H_B$ ), (wyniki średnie z 5 pomiarów). W nawiasach podany jest rozsiew uzyskanych wartości  $R_r$  i  $A$ . Twardość badano na 2 próbkach, notując wynik średni. Polepszenie tworzywa dezoksydowanego wyrażono w procentach w od-

niesieniu do własności próbek stopu niedezoksydowanego.

Rysunki 2 do 4 (Pl. III i IV) przedstawiają fotografie złomów próbek zginanych i rozciąganych, na których wpływ odtlenienia jest wyraźnie widoczny. Zginane (rys. 2) i rozciągane (rys. 3) próbki bronzu dezoksydowanego ( $D$ ) wykazały drobniejszą i bardziej jednorodną budowę niż próbki niedezoksydowane ( $N$ ). W przypadku mosiądzu wybitniejsze różnice w wyglądzie złomów wystąpiły jedynie na próbkach rozciąganych (rys. 4). Rys. 5 (Pl. IV) przedstawia dwie zerwane próbki mosiądzu, jedną dezoksydowaną pięciochlorkiem fosforu ( $D$ ), drugą nieodtlenianą ( $N$ ).

### 6. Wnioski.

Przytoczone powyżej wyniki wskazują na korzystne działanie pięciochlorku fosforu



jako odtleniacza. Związek ten, użyty w odpowiednim stosunku do masy stopu, wywiera na własności mosiądzu i bronzu o danym składzie lepszy wpływ aniżeli fosforomiedź. Zarówno zbyt mała, jak i zbyt wielka ilość fosforu, wprowadzonego do stopu, nie wywołuje pożądanego skutku.

Pogląd niektórych autorów, jakoby topienie stopów miedzi w atmosferze redukującej usuwało konieczność stosowania dezoksydatorów, nie znalazł uzasadnienia w niniejszej pracy.

Warszawa, 1935.

Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa  
Politechniki Warszawskiej.

## Beitrag zur Desoxydation von Messing und Bronze

von J. CZOCHRALSKI und Z. BUKOWSKI

### Zusammenfassung

*Zwecks Bestimmung des Einflusses von desoxydierenden Mitteln sind Voruntersuchungen durchgeführt worden, bei welchem die Oxyde einiger Metalle ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ) der Einwirkung von reduzierenden Mitteln unterzogen wurden. Die besten Ergebnisse sind bei Verwendung von Phosphorpentachlorid erzielt worden.*

*Die Desoxydationswirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorkupfer auf Messing (10%  $Zn$  + 90%  $Cu$ ) und Bronze (8%  $Sn$  + 92%  $Cu$ ) ist näher untersucht worden. Es wurden 6 Vergleichsversuche durchgeführt.*

*Jeder Versuch umfasste zwei unter gleichen Bedingungen durchgeführte Schmelzen mit und ohne Verwendung von desoxydierenden Mitteln. Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden im unbearbeiteten Zustand auf Zugfestigkeit, Dehnung und Härte geprüft. Es wurde festgestellt, dass der Einfluss von Phosphorpentachlorid auf Messing und Bronze günstiger ist, als der des Phosphorkupfers. Bei Verwendung von Phosphorpentachlorid ist eine Erhöhung der Zugfestigkeit, Dehnung und Härte (Tabelle I) sowie ein homogeneres, feinkörnigeres Gussgefüge festgestellt worden.*