

## Korozja mosiądzów w atmosferze wilgotnego amoniaku

*Sur la corrosion des laitons par l'atmosphère d'ammoniaque humide*

**TREŚĆ:** Przeprowadzono badania zmian wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia próbek mosiądzów i tombaków, poddanych korodującemu działaniu par amoniaku, w zależności od czasu działania środka korodującego. Przy badaniach mosiądzów porównywano wyniki otrzymane dla próbek w stanie walcowanym z wynikami dla próbek wyżarzonych w temperaturze 325° w przeciągu 25 minut. Stwierdzono silny wpływ amoniaku na wytrzymałość na rozciąganie oraz na wydłużenie w przypadkach, gdy materiał posiadał naprężenia wewnętrzne. Spadek cech wytrzymałościowych był ponadto zależny od zawartości cynku w badanym materiale. Działanie korozji było zawsze międzykrystaliczne.

### Wstęp.

Zjawisko pęknięć występuje samorzutnie w przedmiotach mosiężnych odkształconych na zimno, a więc posiadających naprężenia wewnętrzne. Dowiodły tego prace *Rosenhain'a* i *Archbutt'a*<sup>1)</sup>, *Masing'a*<sup>2)</sup>, *Moore'a*<sup>3)</sup> i innych autorów. Stwierdzono w nich, że oprócz pośredniej przyczyny pęknięć, jaką są naprężenia wewnętrzne, wpływ wywiera czynnik bezpośredni, polegający na działaniu amoniaku atmosferycznego względnie jego związków. W podobny sposób jak amoniak, lecz bardziej powierzchownie i jak gdyby raczej mechanicznie, oddziałują związki rtęci, amoniak zaś dyfunduje w głąb materiału, niszcząc w gwałtowny sposób jego strukturę.

Dotychczasowe badania kładły główny nacisk na warunki, w jakich powstają pęknięcia, na wpływ naprężeń i t. p. Niniejsza praca miała na celu stwierdzenie stopnia szkodliwości par amoniaku

na własności wytrzymałościowe mosiądzów o różnej zawartości cynku.

### Przygotowanie próbek i pomiary.

Przy wyborze mosiądzów kierowano się użytecznością techniczną, a więc badano mosiądze o zawartości cynku poniżej 45%.

Jako materiał wyjściowy służyły blachy o grubości 1,5 mm, z których wykonano normalne próbki do badania wytrzymałości na rozciąganie. Badania chemiczne wykazały 40 i 33% cynku w mosiądzach oraz 20 i 15% cynku w tombakach. Próbki zawierały ponadto niewielkie ilości żelaza, manganu, siarki, fosforu, oraz ślady ołowiu i arsenu, w sumie nie przekraczające 0,1%.

Próbki zostały podzielone na dwie kategorie. Jedną część wycięto równolegle do kierunku walcowania blach i oznaczono literą „S”, drugą część wycięto prostopadle i oznaczono literą „D”.

Próbki poddano na wstępie pomiarom twardości, posługując się aparatem Vickers'a (obciążenie 20 kg, stożek diamentowy). Wyniki podane są w tablicy I.

T A B L I C A I.

Twardość próbek w stanie dostarczenia.

Materiał	Twardość w stopniach Vickers'a
Mosiądz 60/40	154,5
Mosiądz 67/33	149,0
Tombak 80/20	67,0
Tombak 85/15	74,4

Próbki do badania wytrzymałości na rozciąganie zawieszano na haczykach szklanych w dużych eksykatorach, na których dnie umieszczano miseczki ze stężonym roztworem wodnym amoniaku. Ponieważ temperatura wynosiła około 20°, przeto względne stężenia molowe składników atmosfery w eksykatorach mogły być w przybliżeniu

<sup>1)</sup> *W. Rosenhain, L. Archbutt, Proc. Roy. Soc. London (A), 96, 55 (1919).*

<sup>2)</sup> *G. Masing, Z. Metallkunde, 16, 257, 301 (1924).*

<sup>3)</sup> *H. Moore, L. Beckinsale, C. E. Mallison, J. Inst. Metals, 25, 35 (1921); H. Moore, L. Beckinsale, J. Inst. Metals, 27, 149 (1922).*

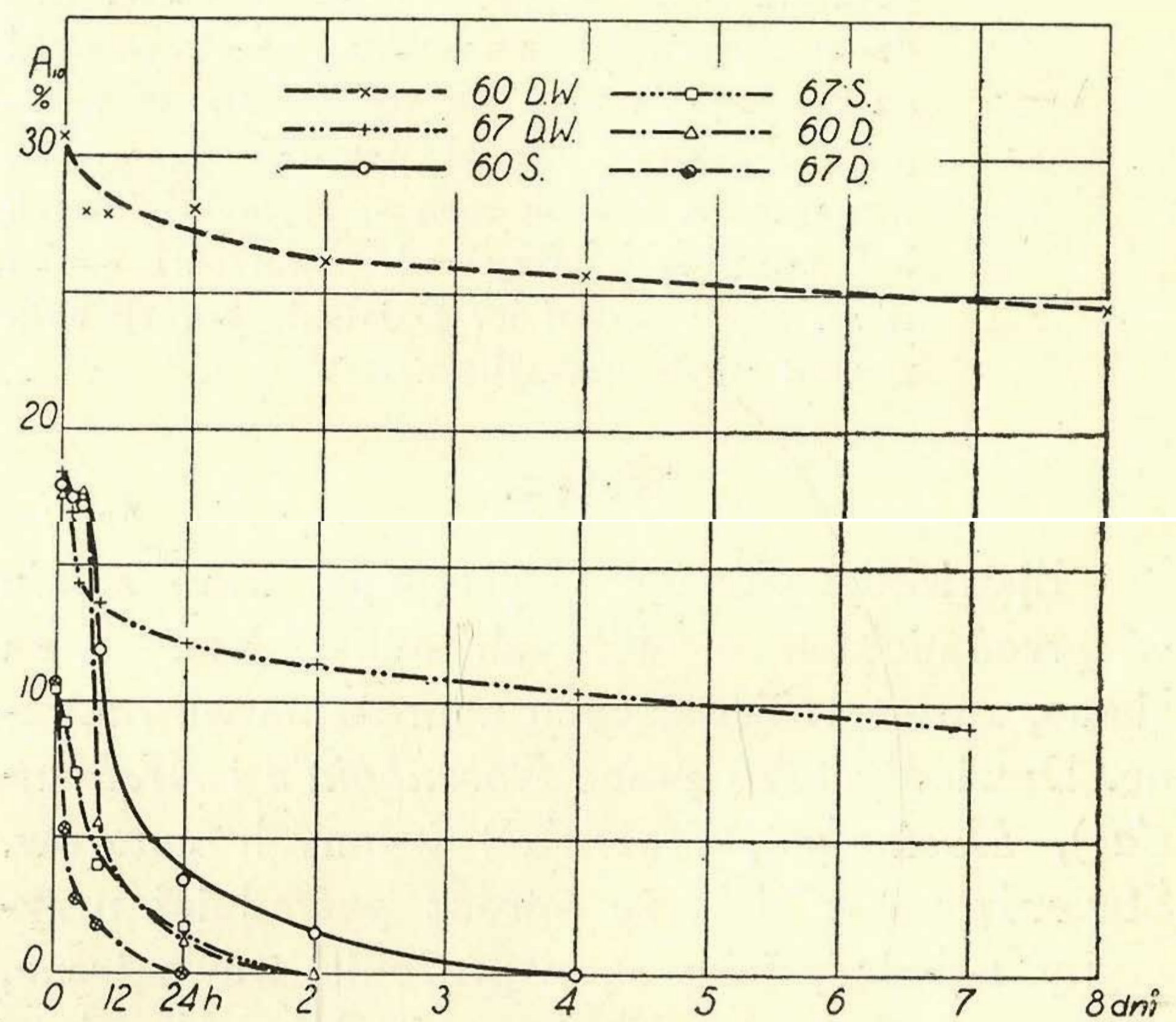
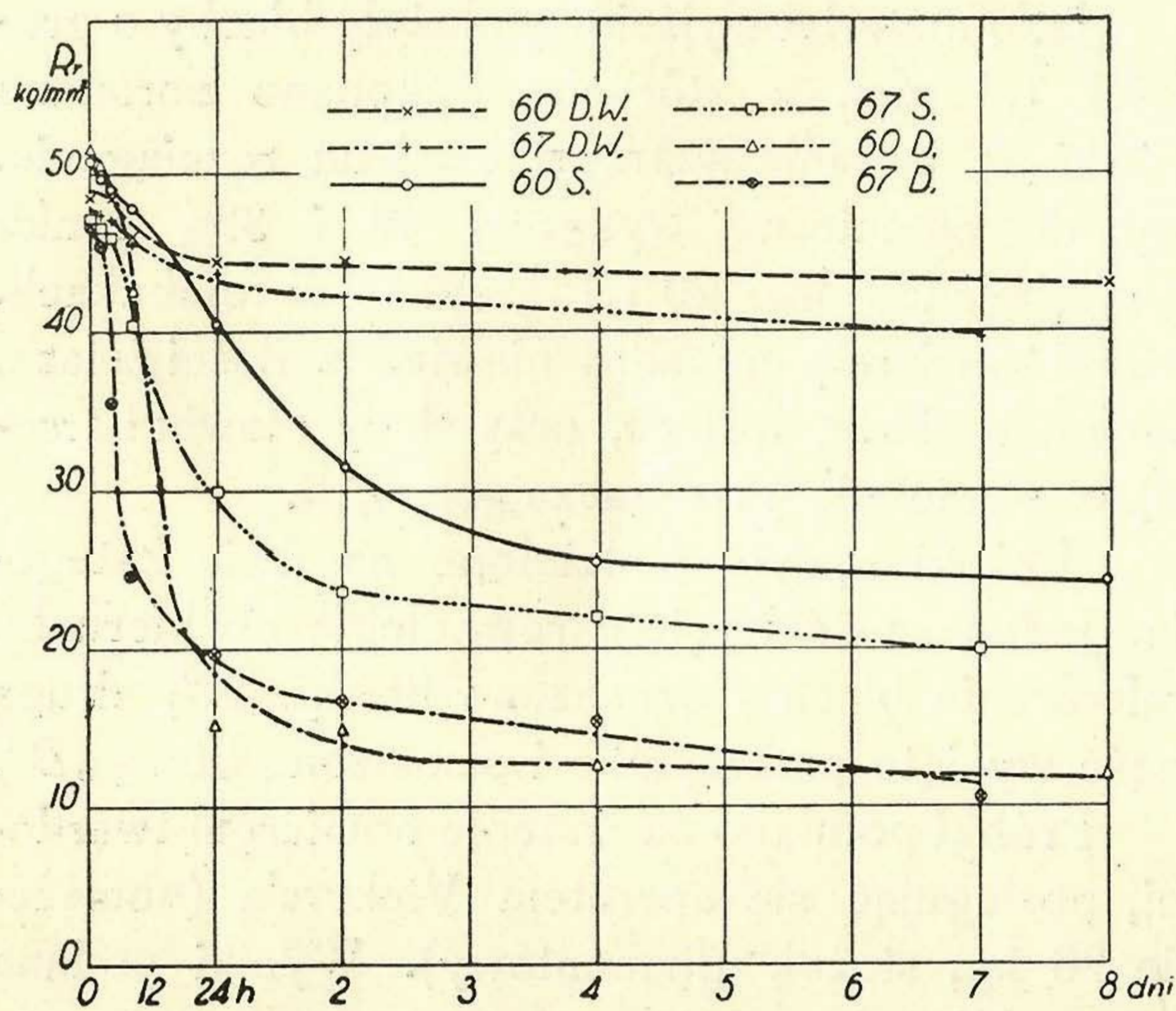
wyrażone następującymi liczbami: dla powietrza  $m=0,539$ , dla amoniaku  $m=0,449$ , dla pary wodnej  $m=0,012$ .

Celem uniknięcia pęknięcia główek próbek w miejscach, gdzie wybijane były litery i liczby oznaczające (Fot. 1, Pl. I.), pokrywano je grubą warstwą parafiny.

Pomiary wytrzymałościowe wykonywano za pomocą maszyny 1000 kg po 0, 2, 4, 8, 12, 24 godzinach oraz po 2, 4, 7, i 15 dniach działania korozji.

### Wyniki.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie ( $R_r$ ) i wydłużenia ( $A_{10}$ ) badanych mosiądzów podane są na rys. 1a i b.



Rys. 1a i b. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) i wydłużenie ( $A_{10}$ ), mosiądzów 60/40 i 67/33 w zależności od czasu działania wilgotnej atmosfery amoniakalnej.

Oznaczenia:	60S	mosiądz	60/40	próbki	wycięte równoległe	do kier. walc.
	60D	"	60/40	"	prostopadle	" " "
	67S	"	67/33	"	równoległe	" " "
	60D	"	67/33	"	prostopadle	" " "
	60Dw	"	60/40	"	"	wyżarzony
	67Dw	"	67/33	"	"	"

Jak widać z rys. 1a i b, do czterech godzin działania korozji na mosiądz o zawartości 60 i 67% Cu wyniki dla próbek serii „S” i „D” są bardzo zbliżone; potem zarówno wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ), jak i wydłużenie ( $A_{10}$ ) spada dużo szybciej w przypadku próbek wyciętych prostopadle do kierunku walcowania (D), niż wyciętych równoległe (S). Wydłużenie próbek „D” spada po czterech dniach do zera, wytrzymałość zaś do jednej czwartej pierwotnej wartości. Mosiądz 67/33 wykazał mniejszą odporność na działanie korozji pod wpływem amoniaku niż mosiądz 60/40.

Charakterystycznym zjawiskiem jest także brak dźwięku przy uderzaniu próbek korodowanych przez czas około 4 godzin. Również i wygląd złomu ulega zmianom; początkowo włóknisty i błyszczący, przybiera w miarę działania par amoniaku wygląd krystaliczny, bez połysku, miejscami zabarwiony.

Krzywe 60Dw i 67Dw na rys 1a i b podają wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia próbek wyżarzonych w ciągu 25 minut w temperaturze 325°. Z powodu prawie całkowitego usunięcia naprężeń wewnętrznych, spadek własności pod działaniem amoniaku był mniej gwałtowny i bardziej równomierny. Złom próbek dopiero po 2 dniach stawał się lekko krystaliczny, i to tylko na brzegach.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na próbkach wyżarzonych 60/40S, których tutaj nie przytaczamy, pozwoliły na stwierdzenie, że różnice odporności mosiądzów w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku walcowania zacierają się po usunięciu naprężeń.

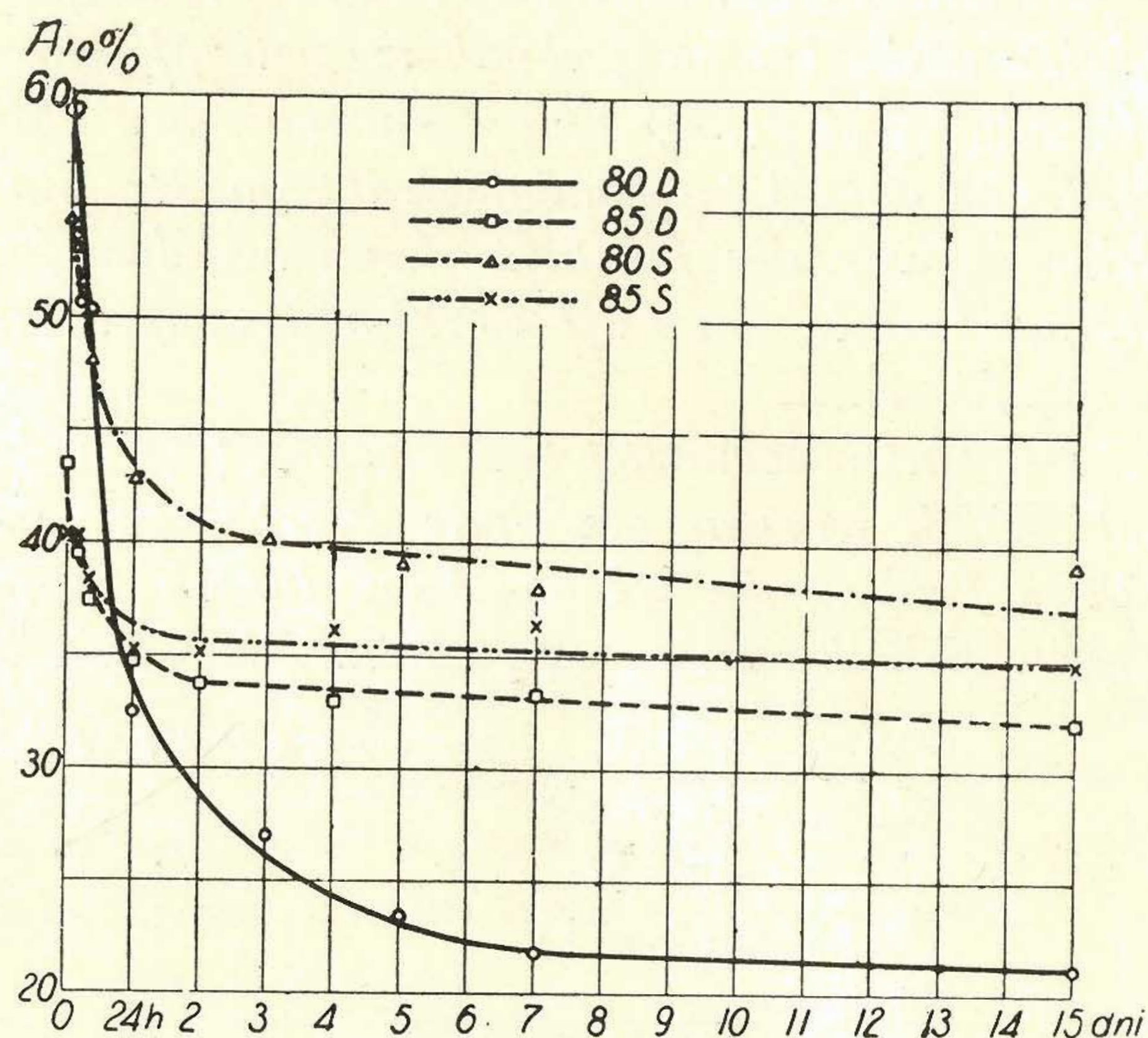
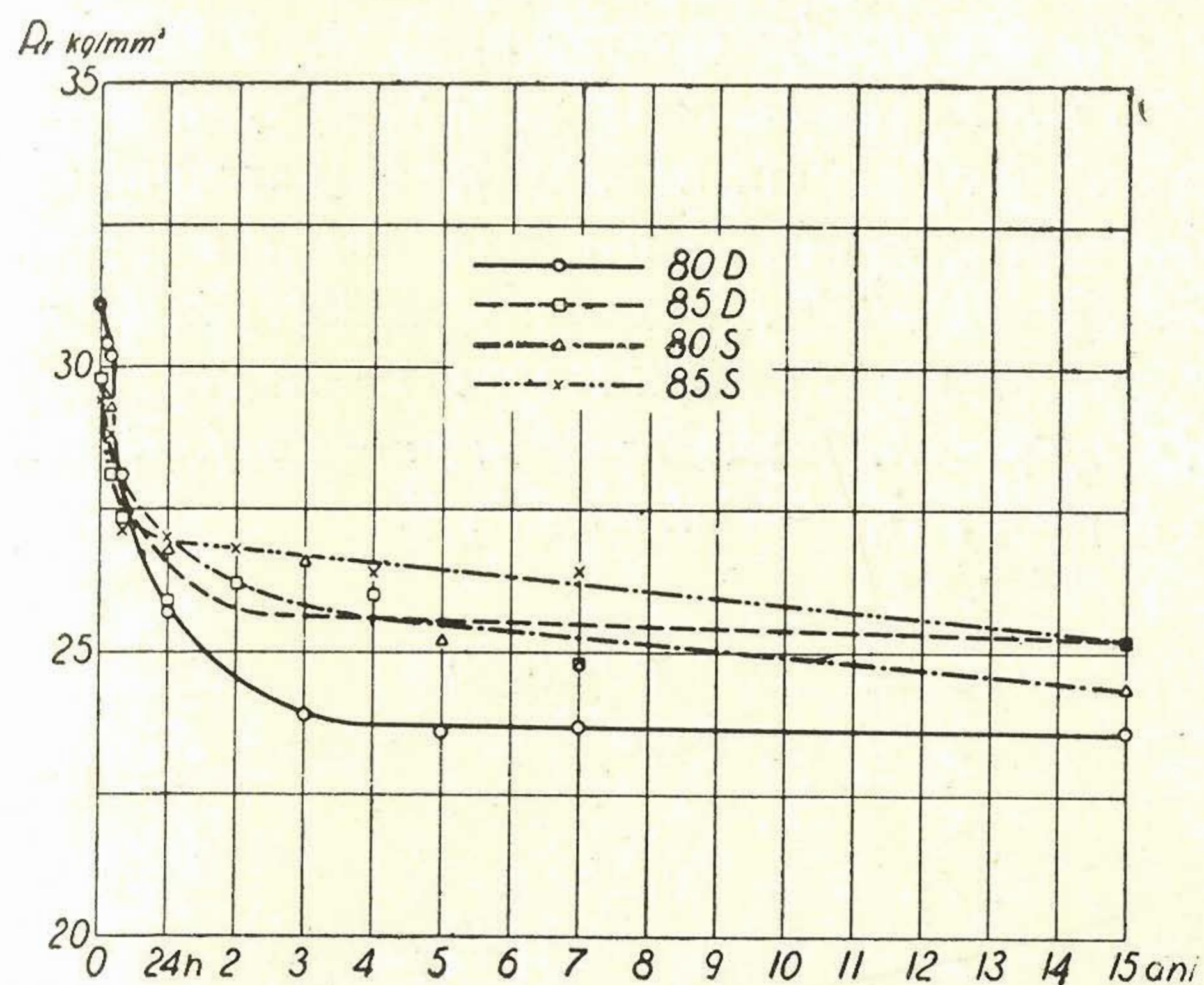
Próbki tombaków 80/20 i 85/15 wykazały znacznie łagodniejszy spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie (rys. 2a i b) aniżeli mosiądze. Przyczyną tego mogła być zarówno mniejsza zawartość cynku jak i fakt, że tombaki zostały dostarczone w stanie miękkim. Zanik dźwięku w próbkach tombaku zachodził po 24 godzi-

nach, złom zaś w ciągu pierwszych dwóch dni działania korozji był całkowicie włóknisty i dopiero później wykazywał w zewnętrznych warstwach pasma krystaliczne. Tombak 80/20 wykazał mniejszą odporność na działanie amoniaku aniżeli stop 85/15.

Badania mikrograficzne, wykonane na szlifach

dłużnym (fot. 2b, Pl. I). W przypadku próbek wyżarzonych (60Dw i 60Sw) nie były widoczne ani podłużne, ani poprzeczne rysy.

Mosiądz 67/33 posiadał prawdopodobnie odmiennie naprężenia, gdyż rysy tworzyły się po obu stronach próbki, choć z jednej strony były



Rys. 2a i b. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) i wydłużenie ( $A_{10}$ ) tombaków 80/20 i 85/15 w zależności od czasu działania wilgotnej atmosfery amoniakalnej.

Oznaczenia: 80S tombak 80/20, próbki wycięte równolegle do kier. walc.  
 80D „ 80/20 „ „ prostopadle „ „ „  
 85S „ 85/15 „ „ równolegle „ „ „  
 85D „ 85/15 „ „ prostopadle „ „ „

prostopadłych do podłużnej osi próbek, pozwoliły na stwierdzenie, że korodujące działanie amoniaku ześrodkowuje się, w przypadku mosiądzów zawierających tylko składnik  $\alpha$ , na granicach kryształów, zaś w mosiądzu 60/40 przedewszystkiem na składniku  $\beta$ . Na fotografii 3 (Pl. I.) przedstawiona jest struktura próbki mosiądzu 60/40D (wyciętej prostopadle do kierunku walcowania) w stanie dostarczenia. Widoczny jest składnik  $\beta$  (ciemny) na tle jasnych kryształów  $\alpha$ . Fotografia 4 przedstawia ten sam mosiądz po 15 dniach działania korozji. Wskutek wyżarcia składnika  $\beta$  przez amoniak naprężenia wewnętrzne spowodowały powstanie głębokich pęknięć i rys. Rysy te były widoczne również przy obserwacji próbek gołym okiem (fot. 2a, Pl. I); tworzyły się one już w ciągu pierwszych 8 godzin działania korozji i stawały się stopniowo coraz wyraźniejsze. Ponieważ rysy te powstawały głównie na jednej stronie próbek, należy przypuszczać, że jedna strona blachy posiadała większe naprężenia (prawdopodobnie wskutek wyginania się podczas walcowania). Próbki wycięte równolegle do kierunku walcowania (S) wykazały mniej wyraźne rysy, biegnące w kierunku po-

zwykle wyraźniejsze. Jak widać z mikrografii fot. 5 (Pl. I), rysy przebiegały wzdłuż granic kryształów  $\alpha$ . Podobnie zachowywał się tombak, w którym jednak działanie amoniaku było znacznie słabsze. Korozja międzykryształiczna ograniczała się do stosunkowo cienkiej warstwy zewnętrznej (fot. 6, Pl. I).

### Wnioski.

Jakkolwiek powyższa praca może być uważana tylko za wstępną, gdyż nie uwzględniono w niej wpływu stopnia przewalcowania blach i innych ważnych czynników, to jednak dowiodła ona w sposób bardzo wyraźny, jak gwałtownie niszczące działanie wywiera amoniak na własności wytrzymałościowe stopów miedzi z cynkiem w obecności naprężeń wewnętrznych. Po pewnym okresie „indukcyjnym”, który przy danym stężeniu amoniaku wahał się dla mosiądzów w granicach 6 — 8 godzin, korozja zachodziła w sposób niezmiernie silny, niszcząc tworzywo praktycznie całkowicie w ciągu kilku dni.

Warszawa, 1937,

Zakład Metalurgii i Metaloznawstwa  
 Politechniki Warszawskiej.

## Korrosion von Messing in feuchter Ammoniakatmosphäre

von J. CZOCHRALSKI und H. SCHREIBER

### Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurden Untersuchungen über die Zugfestigkeits- und Dehnungsabnahme von Messing (Ms 60/40 und 67/33) und Tombakblechen (Ms 80/20 und 85/15) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des feuchten Ammoniakdampfes in Anwesenheit von Luft bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Bei Untersuchungen von Messing (Ms 60/40 und 67/33) wurden gewaltzte Bleche mit geglühten Proben, die beinahe keine innere Spannungen mehr besaßen, verglichen. Die Glühzeit

betrug bei 325° 25 Minuten. Die Widerstandsfähigkeit der geglühten Proben war erheblich grösser als die der gewaltzten.

Ferner wurde festgestellt, dass der Zinkgehalt ebenfalls einen grossen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit und auf die davon abhängige Festigkeitsabnahme, ausübt. Die Messergebnisse sind in Abbildungen 1—4 graphisch wiedergegeben. Bezeichnungen:  $R_r$ —Zugfestigkeit in  $\text{kg/mm}^2$ ,  $A_{10}$ —Dehnung in %,

60S	parallel	zur Walzrichtung	geschnittene Proben	aus Ms 60/40
60D	senkrecht	"	"	"
67S	parallel	"	"	67/33
67D	senkrecht	"	"	"
60Dw	"	"	"	60/40 geglüht
67Dw	"	"	"	67/33 geglüht
80S	parallel	"	"	80/20
80D	senkrecht	"	"	"
85S	parallel	"	"	85/15
85D	senkrecht	"	"	"

Die Einwirkung des Ammoniaks war immer zwischenkristallinisch, sowohl bei Messing wie bei Tombak (vergl. Phot. 1-6, P. I).

Obwohl die obige Arbeit nur als einleitende bezeichnet werden kann, da einige wichtige Faktoren (z. B. Walzgrad) nicht berücksichtigt wurden, hat sie doch sehr ausdrücklich bewiesen, wie stark korrodierend das feuchte Ammoniakgas in Anwesenheit von Luft und von inneren

Spannungen auf Messing wirkt. Nach einer Induktionsperiode, die bei Messing etwa 3—4 Stunden und bei Tombak etwa 6—8 Stunden dauert, wird das Material schnell sehr stark angegriffen und bald fast völlig zerstört.

Warszawa, 1937,

Institut für Metallurgie und Metallkunde  
der Technischen Hochschule.