

## Wpływ tlenu na własności miedzi.

W BRONIEWSKI i S. JAŚLAN.

Miedź spotykana w handlu zawiera zawsze mniejsze lub większe ilości tlenu, który przenika do niej w czasie topienia. W stanie płynnym miedź rozpuszcza do 1,6% tlenu, tworząc fazę jednorodną. Przy krzepnięciu tlen wydziela się w postaci tlenku miedziawego  $\text{Cu}_2\text{O}$ , który z miedzią tworzy prawdziwy stop.

Pierwsze badania w tym przedmiocie przedsięwziął Heyn,<sup>1)</sup> wskazując punkt eutektyczny przy 3,5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  i 1065°, t. zn. 19° poniżej temperatury topliwości miedzi. Dejean<sup>2)</sup> umieszcza punkt ten przy 4,5%  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Wreszcie Vogel i Pocher<sup>3)</sup> rozszerzają znajomość wykresu topliwości aż do 18% tlenu i przyjmują dysocjację tlenku miedziawego poniżej 400° na miedź i tlenek miedziowy  $\text{CuO}$ .

Wpływ tlenu na własności miedzi dotąd nie został dokładnie ustalony. W technice zazwyczaj unika się utlenienia miedzi, przypuszczając, że obecność tlenu powoduje obniżenie ciągliwości i utrudnia walcowanie tego metalu. Przeciwnie Hanson, Marryat i Ford<sup>4)</sup> przyjmują, że zawartości nie przekraczające 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$  nie wpływają na przewodnictwo elektryczne ani na własności mechaniczne miedzi, co daje się wytłómaczyć nierozpuszczalnością tlenku miedziawego. Wniosek ten zgadza się z rezultatami pracy Heyn'a, ale pozostaje w sprzeczności z zapatrywaniem Vogel'a i Pocher'a, którzy dowodzą obecności roztworu stałego o granicy 0,8%  $\text{Cu}_2\text{O}$  w miedzi.

<sup>1)</sup> Heyn, Zs. anorg. 39 — 1 — 1904.

<sup>2)</sup> Dejean, R. de Metall. 3 — 233 — 1906.

<sup>3)</sup> Vogel i Pocher, Zs. f. Metallkunde, 21 — 333 — 1929.

<sup>4)</sup> Hanson, Marryat i Ford, J. Inst. of Metals, 30 — 197 — 1923.



Uważaliśmy za wskazane podjąć pracę nad stopami miedzi z tlenem, celem rozwiązania tej sprzeczności. Jako materiał wyjściowy posłużyła nam miedź otrzymana w laboratorium na drodze elektrolitycznej i stopiona w próżni pieca indukcyjnego wysokiej częstotliwości. Stopy tworzono przez wprowadzenie tlenu, w formie  $\text{CuO}$ , do stopionej miedzi. Próbkę odlewano w kokilach o średnicy 18 mm, walcowano do średnicy 6 mm, a następnie obtaczano do 5 mm i wyważano przy  $450^{\circ}$  w ciągu godziny. Aż do 3%  $\text{Cu}_2\text{O}$  walcowanie odbywało się na zimno, dla wyższych zawartości zaś na gorąco.

Pomiary były wykonywane w sposób analogiczny jak w poprzednich pracach.

Wyniki pomiarów własności fizycznych podane zostały w tablicy I i na rys. 1.

Tablica I.

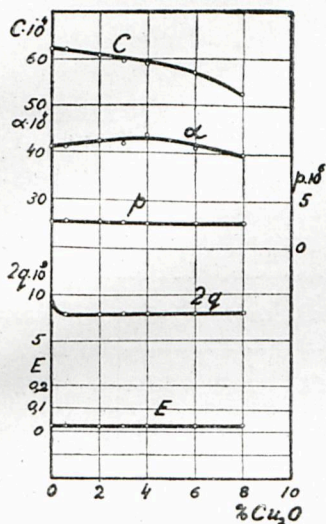
*Własności fizyczne stopów miedzi z tlenem.*

$C$ , przewodnictwo elektryczne przy  $0^{\circ}$ , jako odwrotność oporu elektrycznego w ohmach;  $\alpha$ , współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą pomiędzy  $0$  i  $100^{\circ}$ ;  $p$ , zdolność termoelektryczna przy  $0^{\circ}$  w voltach w stosunku do ołowiu;  $2q$ , zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy  $-78^{\circ}$  i  $+100^{\circ}$ ;  $E$ , napięcie elektrolityczne minimalne i maksymalne w voltach w stosunku do normalnej rtęciowej elektrody w 0,1 normalnym roztworze siarczaniu miedziowego.

% $\text{Cu}_2\text{O}$ wagowo	$C \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^4$	$p \cdot 10^6$	$2q \cdot 10^6$	$E_{\min}$	$E_{\max}$
0 (Cu)	62,1	41,0	2,53	-6,86	0,012	0,018
0,6	62,0	40,8	2,64	-7,91	0,015	0,018
2	60,7	42,3	2,64	—	0,015	0,018
3	59,5	41,5	2,64	-7,79	0,015	0,018
4	58,9	43,6	2,64	-7,91	0,015	0,018
6	56,9	40,8	2,66	-7,62	0,012	0,018
8	52,4	39,9	2,65	-7,76	0,060	0,020

Wykresy powyższe wskazują, że zdolność termoelektryczna ( $p$ ) i napięcie elektrolityczne ( $E$ ) miedzi nie podlegają wpływowi utlenienia. Przeciwnie zmiana zdolności termoelektrycznej ( $2q$ ) wykazuje punkt szczególny poniżej 0,8%  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Przewodnictwo elektrycz-





Rys. 1.

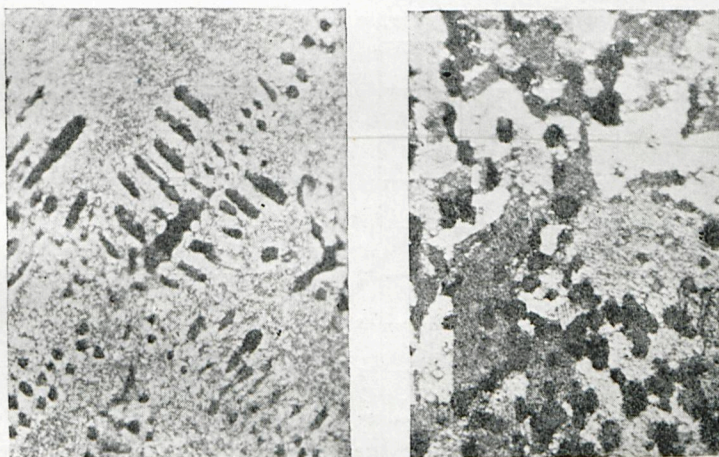
C, przewodnictwo elektryczne,  $\alpha$ , współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą, p, zdolność termoelektryczna, 2q, zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą; E, minimalne i maksymalne napięcia elektrolityczne.

ne (C) w obecności  $\text{Cu}_2\text{O}$  nieco maleją, podczas gdy współczynnik zmiany oporu z temperaturą ( $\alpha$ ) cokolwiek wzrasta, przechodząc przez płaskie maksimum. Fakt ten możnaby tłumaczyć wzrostem z temperaturą rozpuszczalności tlenu w miedzi, co pociągałoby za sobą przyrost oporu elektrycznego.

Mikrograficznie wykazują stopy miedzi z tlenem normalną budowę, wskazaną przez analizę termiczną, jedynie po odlaniu. Natomiast ogrzewanie powoduje koagulację  $\text{Cu}_2\text{O}$  zawartego w eutektyce, tak, że dają się zauważyć jedynie większe kryształy tlenku miedziowego na tle kryształów miedzi (rys. 2).

Wyniki pomiarów własności mechanicznych zostały podane w tablicy II i na rys. 3.

Twardość (H) powiększa się prawie o 30% do składu eutektycznego



Rys. 2.

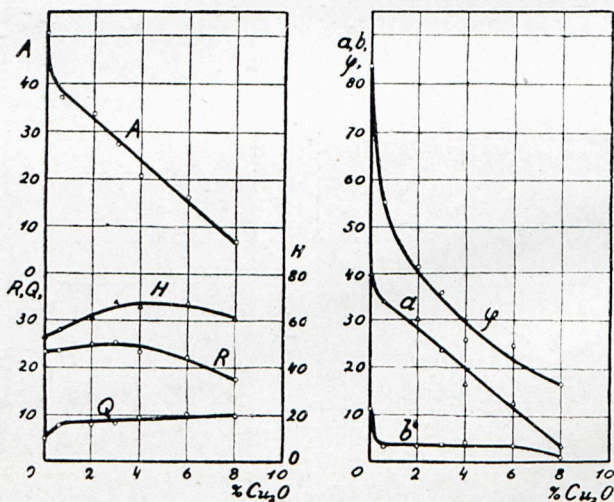
Miedź zawierająca 8%  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Na lewo, po odlaniu; widać ciemne kryształy  $\text{Cu}_2\text{O}$  na tle eutektyki  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ . Na prawo, po przewalcowaniu na gorąco i wyżarzeniu przez godzinę przy  $400^\circ$ ; widać ciemne kryształy  $\text{Cu}_2\text{O}$  na tle miedzi. Pow. = 500.

Tablica II.

Własności mechaniczne stopów miedzi z tlenem.

$H$ , twardość Brinella mierzona kulką 3 mm pod ciśnieniem 12 kg;  $R$ , wytrzymałość na rozzerwanie w  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ;  $Q$ , granica proporcjonalności utożsamiona z granicą sprężystości w  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ;  $A$ , wydłużenie całkowite przy rozrywaniu w % dla próbki międzynarodowej  $L = 10 d$ ;  $a$ , wydłużenie równomierne przy rozrywaniu w %;  $b = A - a$ , wydłużenie przewężeniowe przy rozrywaniu w %.

% $\text{Cu}_2\text{O}$ wagowo	$H$	$R$	$Q$	$A\%$	$a\%$	$b\%$	$\varphi\%$
0 (Cu)	53.2	23.3	5.0	50.8	39.8	11.0	83.5
0,6	56.0	23,7	7.9	37.2	34,0	3,2	55.0
2	61.3	25.1	8,0	33.8	30.0	3,8	41.2
3	68,1	25,3	8,3	27,5	23,5	4,0	35,5
4	65,5	23,3	9,7	20,9	16,5	4,4	25,4
6	67,4	22,2	10,3	16,4	12,9	3,5	24,5
8	60,7	17,5	9,7	4,5	3,5	1,0	16,6



Rys. 3.

$H$ , twardość;  $R$ , wytrzymałość na rozzerwanie;  $Q$ , granica sprężystości;  $A$ , wydłużenie przy rozrywaniu;  $a$ , wydłużenie równomierne;  $b$ , wydłużenie przewężeniowe.



go  $\text{Cu}_2\text{O}$ , poczem zwolna maleje. Podobny przebieg posiada krzywa wytrzymałości na rozrywanie (R), wzrost jej jednak i opadanie jest bardziej łagodne. Granica sprężystości (Q) wykazuje na krzywej zmianę kierunku w pobliżu 0,8%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , t. zn. w pobliżu przewidywanej granicy roztworu stałego.

Największy wpływ wywiera utlenienie na wartości przewężenia ( $\varphi$ ) i wydłużenia przy rozrywaniu (A). Krzywe wykazują spadek gwałtowniejszy dla pierwszego procentu zawartości  $\text{Cu}_2\text{O}$  niż dla następnych. Porównując przebieg krzywej wydłużenia równomierne-  
nego (a) i wydłużenia przewężeniowego (b) widzimy ponadto, że spadek ten ogranicza się głównie do krzywej b i pozostaje w związku z granicą roztworu stałego.

Całokształt tych wyników pozwala wnioskować o obecności roztworu stałego granicznego bliskiego 0,8%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , objawiającego się szczególnie przebiegiem krzywych zmiany zdolności termoelektrycznej (2q), granicy sprężystości (Q), przewężenia ( $\varphi$ ) i wydłużenia przewężeniowego (b).

Wpływ tlenu, nawet w ilościach nie przekraczających 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nie jest bez znaczenia dla twardości (H) i granicy sprężystości (Q), które zwiększają się, jak również dla wydłużenia (A) i przewężenia ( $\varphi$ ), które to własności pogarszają się znacznie dla miedzi utlenionej.

Pogląd o szkodliwym wpływie tlenu na ciągliwość miedzi okazuje się więc, na podstawie tych badań, uzasadnionym.

## RÉSUMÉ\*)

Le cuivre du commerce est toujours plus ou moins souillé par l'oxygène introduit pendant la fusion. A l'état liquide, le cuivre dissout jusqu'à 1,6 pour 100 d'oxygène. Lors de la solidification, cet oxygène se sépare sous forme d'oxyde de cuivre, en formant un véritable alliage.

Les premières recherches au sujet de cet alliage furent entreprises par Heyn (1900) qui indique un eutectique Cu-Cu<sup>2</sup>O pour 3,5 pour 100 d'oxydure à 1065°, soit à 19° au-dessous de la température de fusion du cuivre. M. Dejean (1906) place cet eutectique à 4,5 pour 100 de Cu<sup>2</sup>O. Enfin MM. Vogel et Pocher (1929) poussent l'étude du diagramme de solidification jusqu'à 18 pour 100 d'oxygène et admettent une dissociation de l'oxydure, au-dessous de 400° en cuivre et CuO.

L'influence de l'oxygène sur les propriétés du cuivre n'a pas été nettement établie. Dans l'industrie, on craint ordinairement la

\*) C. R. 196 — 174 — 1933.



souillure par l'oxygène que l'on accuse d'abaisser la ductilité du cuivre et d'en rendre plus difficile le laminage. Par contre, MM. Hanson, Marryat et Ford (1923) admettent que jusqu'à la teneur de 1 pour 100 environ de  $\text{Cu}^2\text{O}$ , ni la conductivité électrique du cuivre, ni ses propriétés mécaniques ne sont sensiblement influencées. Ils expliquent ce résultat par l'insolubilité de l'oxydure dans le cuivre. Cette interprétation se trouverait d'accord avec l'étude de Heyn, mais en contradiction avec celle de MM. Vogel et Pocher qui indiquent une solution solide limitée à 0,8 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ .

Afin de résoudre, autant que possible, cette double controverse, nous avons cru utile de reprendre le sujet. Comme matière première, nous avons employé du cuivre déposé électrolytiquement au laboratoire et fondu dans le vide au moyen d'un four à haute fréquence. Pour les alliages, l'oxygène était introduit à la fusion sous forme de  $\text{CuO}$ . Les échantillons étaient coulés en coquilles de 18<sup>mm</sup> de diamètre, laminés en baguettes de 6<sup>mm</sup>, tournés en éprouvettes de 5<sup>mm</sup> de diamètre, et recuits à 450° pendant 1 heure. Jusqu'à 3 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ , le laminage se faisait à froid, pour les teneurs supérieures à chaud.

Les mesures étaient faites de la façon mentionnée dans les études antérieures et leurs résultats sont reproduits sur les diagrammes (fig. 1 et 3).

Ces diagrammes nous montrent que le pouvoir thermo-électrique ( $p$ ) et la force électromotrice de dissolution ( $E$ ) du cuivre ne paraissent pas être influencés par son oxydation. Par contre, la variation du pouvoir thermo-électrique ( $2q$ ) manifeste un point singulier au-dessous de 0,8 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ . La conductivité électrique ( $C$ ) est faiblement réduite par l'oxydation, alors que la variation de la résistance électrique ( $\alpha$ ) augmente légèrement pour passer par un maximum plat. Cet effet pourrait être expliqué en admettant une augmentation de la solubilité de l'oxygène dans le cuivre avec la température, ce qui contribuerait à élever davantage sa résistance électrique (fig. 1).

La dureté ( $H$ ) s'élève de 30 pour 100 jusqu'à la teneur eutectique de  $\text{Cu}^2\text{O}$  et diminue lentement ensuite. La courbe de résistance à la traction ( $R$ ) affecte la même allure, mais sa hausse est plus faible et sa descente plus accentuée. La limite élastique ( $Q$ ) montre un changement d'allure au voisinage de 0,8 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ , limite présumée de la solution solide.



Les propriétés le plus fortement influencées par l'oxydation sont la striction ( $\varphi$ ) et l'allongement total à la rupture (A). On remarque sur ces courbes une descente plus rapide pour le premier pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$  que pour les suivants. La comparaison de l'allongement uniforme (a) et de l'allongement dû à la striction (b) montre que le changement d'allure est surtout localisé dans cette dernière propriété et peut encore correspondre à la limite de la solution solide (fig. 3).

L'ensemble de ces faits nous permet de conclure à la présence d'une solution solide limite voisine de 0,8 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ , particulièrement manifestée par les courbes de la variation du pouvoir thermo-electrique (2  $q$ ), la limite élastique (Q), la striction ( $\varphi$ ) et l'allongement dû à la striction (b).

L'influence de l'oxygène, même dans les limites, ne dépassant pas 1 pour 100 de  $\text{Cu}^2\text{O}$ , n'est pas négligeable pour la dureté (H) et la limite élastique (Q) qu'elle augmente, ainsi que pour l'allongement (A) et la striction ( $\varphi$ ) qu'elle diminue sensiblement.

L'opinion imputant à l'oxydation du cuivre une diminution de sa ductilité, apparaît donc justifiée par ces essais.

