ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 70 Mechanika z.16 1962

KAZIMIERZ JOSZT, WOJCIECH KRZYŻANOWSKI, JERZY STANEK

Katedra Metaloznawstwa, Instytut Metali Nieżelaznych

BADANIA UTLENIANIA MOSIĄDZÓW M70 I M63

1. Wstęp

Celem pracy było zbadanie zachowania się mosiądzów M70 i M63 podczas wyżarzania. Autorów interesowało zagadnienie, jak oddziaływują utleniające warunki podczas wyżarzania na własności tych stopów, ponieważ podlegają one kilkakrotnie w trakcie technologicznego procesu ich wytwarzania, temu zabiegowi obróbki cieplnej. Podstawę do odpowiedzi na to pytanie stanowić mogło zbadanie kinetyki procesu utleniania obu gatunków mosiądzów oraz zjawisk zachodzących równocześnie w podpowierzchniowych warstwach tych stopów jak np. odcynkowanie.

Nazwą utlenianie określano początkowo procesy przyłączania przez substancję tlenu lub odłączania od niej wodoru a nazwą redukcja procesy odwrotne. Szereg doświadczeń wykazało jednakże istnienie wielu reakcji, w których tlen i wodór nie brały udziału a mimo to musiano je zaliczyć do procesów utleniania - redukcji. Dopiero jonowo-elektronowa teoria reakcji utleniania - redukcji pozwoliła scharakteryzować te reakcje jako procesy chemiczne podczas których następuje przejście elektronów od jednych atomów lub jonów do drugich. Utleniaczem w tych reakcjach jest pierwiastek, który przyłącza elektrony i sam redukuje się przy tym, reduktorem zaś pierwiastek, który traci elektrony i utlenia się [1].

Dążność elektronów do przechodzenia od reduktora do utleniacza określa wielkość siły elektromotorycznej. Wyznaczenie jej wartości dla różnych ogniw pozwala na porównanie aktywności różnych utleniaczy lub reduktorów oraz na określenie potencjału danego utleniająco-redukcyjnego układu, w skali umownej, dla której potencjał elektrody wodorowej przyjęto za zero.

Kinetyczna teoria reakcji utleniania opisuje ich przebieg w czasie. Empirycznie wykryto szereg zależności pomiędzy

przyrostem masy zgorzeliny (Δm) na jednostkę powierzchni a czasem przebiegu reakcji (t). Zależności te są następujące [2,3]:

$$\Delta m = k_1 t \text{ - prawo liniowe} \quad (1)$$

$$(\Delta m)^2 = k_2 t \text{ - prawo paraboliczne} \quad (2)$$

$$(\Delta m)^2 = k_3 t + C \text{ - prawo paraboliczne} \quad (3)$$

$$(\Delta m)^2 + k_4 \Delta m = k_5 t \text{ - prawo paraboliczne} \quad (4)$$

$$(\Delta m)^3 = k_6 t \text{ - prawo kubiczne} \quad (5)$$

$$(\Delta m)^4 = k_7 t \text{ - prawo czwartej potęgi} \quad (6)$$

$$\Delta m = k_8 \log (at + 1) \text{ - prawo logarytmiczne} \quad (7)$$

$$1/\Delta m = \frac{k_7 t}{k_8 \log_0} \log t \text{ - prawo odwrotnie logarytmiczne} \quad (8)$$

gdzie k jest stałą szybkości utleniania.

Wpływ temperatury na przebieg reakcji jest określony równaniem Arrheniusa w myśl którego stała szybkości utleniania zmienia się zgodnie z wzorem (2):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

gdzie:

A - stała
E - energia aktywacji
R - stała gazowa.

Kinetyka procesu utleniania zależy od następujących czynników:

1) energii aktywacji dyfuzji,
2) stosunku średnic atomów,
3) składu chemicznego stopu,
4) temperatury, w której zachodzi reakcja utleniania - redukcji,
5) wartościowości składników stopu,
6) potencjału utleniająco-redukcyjnego,
7) rodzaju defektów tworzących się tlenków.

Czynniki te warunkują rodzaj zgorzeliny tworzącej się na utlenianym metalu.

W przypadku stopów dwuskładnikowych, za jakie można uważać mosiądze M70 i M63, istnieje szereg rodzajów mogących się tworzyć tlenków. Ogólną ich klasyfikację podano w tablicy 1 [4]. Oczywiście systematyka ta nie wyczerpuje wszystkich możliwości jak np. redukcji tlenku jednego metalu przez drugi pierwiastek dostarczany drogą dyfuzji do granicy stop/zgorzelina, spiekania powstałych tlenków i możliwości powstawania kilku tlenków tego samego metalu.

Mechanizm utleniania stopów miedzi z cynkiem w wysokich temperaturach stanowił przedmiot badań szeregu opublikowanych prac. Dunn [5] badał utlenianie mosiądzów o zawartości miedzi 68-95%. Wykazał on, że utlenianie tych mosiądzów zachodzi na ogół zgodnie z prawem parabolicznym

$$\log \Delta m = \frac{1}{2} \log t + \log k' \qquad (10)$$

gdzie $k'^2 = k$.

Z punktu widzenia szybkości utleniania wyróżnił on trzy zakresy składu chemicznego:

1. stopy zawierające więcej niż 86% miedzi, utleniają się z tą samą szybkością co miedź a zgorzelina zawiera oba metale, w postaci tlenków Cu_2O i ZnO, w tym samym stosunku co w stopie utlenianym;

2. stopy zawierające mniej niż 80% miedzi utleniają się zasadniczo z tą samą szybkością, niezależnie od składu a około 8-krotnie wolniej od stopów pierwszej grupy. Powstała zgorzelina składa się prawie wyłącznie z tlenku cynku, co autor tłumaczy redukcją tlenku miedziawego cynkiem dyfundującym ze stopu do granicy metal/zgorzelina;

3. stopy o zawartości miedzi 80-86%, których mechanizm utleniania jest bardzo skomplikowany.

Krupkowski [6] badając szybkość utleniania mosiądzu o zawartości 70,8% Cu w zakresie temperatur 528-885°C uzyskał odchylenia od prawa parabolicznego jedynie w przypadku, kiedy dyfuzja cynku przestaje być czynnikiem decydującym o przebiegu procesu a w zgorzelinie oprócz ZnO pojawia się Cu_2O. Na wykresie zależności ln k od $\frac{1}{T}$ otrzymał on linię prostą.

Tablica 1

Rodzaje tlenków powstających przy utlenianiu stopów dwuskładnikowych (AB)

Utlenianie selektywne				Utlenianie równoczesne			
dodatku stopowego B		metalu podstawowego A		tlenki są wzajemnie obojętne chemicznie		tlenki tworzą tlenki złożone	
Dyspersja tlenku B_xO w metalu podstawowym (A)	Tlenek B_xO tworzy warstewkę na powierzchni stopu	Dyspersja dodatku stopowego (B) w tlenku A_yO	Na granicy stop/tlenek A_yO powstaje warstewka dodatku stopowego (B)	Dodatek stopowy (B) utlenia się szybciej, wówczas powstaje dwuwarstwowa zgorzelina 1) mieszanina A_yO i B_xO 2) dyspersja B_xO w A	Metal podstawowy (A) utlenia się szybciej, zgorzelina jest mieszaniną A_yO i B_xO	Powstają roztwory stałe tlenków $(A,B)O$	Powstają tlenki podwójne $A_yB_xO_z$

Czerski wraz z współpracownikami [7] zajmując się utlenianiem mosiądzów o zawartości 9,1-15,1% Zn wykazał, że powstała zgorzelina jest dwuwarstwowa, warstwa zewnętrzna to Cu_2O, warstwa wewnętrzna to mieszanina tlenków Cu_2O i ZnO. Szybkość utleniania, w badanym zakresie składu chemicznego maleje ze wzrostem stężenia cynku w stopie.

2. Część doświadczalna

2.1. Przygotowanie materiałów do badań

Badania [8] przeprowadzono dla dwóch gatunków mosiądzów M70 i M63 o składzie chemicznym podanym w tablicy 2. Próbki wycięto z blach o grubości 3 mm po zgniocie 50%, poczem ich powierzchnie szlifowano papierem ściernym o wielkości ziarna 220. Następnie próbki odtłuszczono w trójchloroetylenie i wygrzewano w temperaturach 600, 650, 700, 750 i 800°C przez czas od 15 sekund do 6 godzin. W trakcie utleniania zapewniono swobodny dostęp powietrza do wszystkich powierzchni próbek. Dokładność regulacji temperatury wynosiła ±5°C.

Tablica 2

Skład chemiczny badanych mosiądzów

	% Cu	% Pb	% Sn	% Fe	% Al	% P	% Ag	% Ni	% Zn
M70	69,79	0,03	z.śl	0,27	śl.	śl.	śl.	0,012	reszta
M63	62,14	0,07	0,028	0,08	śl.	śl.	śl.	0,051	reszta

2.2. Badania utleniania mosiądzów

Celem zbadania kinetyki procesu utleniania obu mosiądzów oraz zjawisk towarzyszących temu procesowi jak np. podpowierzchniowego odcynkowania, zastosowano następujące metody:

1) wagową,

2) analizy chemicznej i rentgenowskiej analizy strukturalnej,

3) metalograficzną.

Badania te przeprowadzono na tych samych próbkach za wyjątkiem analizy rentgenowskiej.

2.2.1. Metoda wagowa

Próbki dla których wykonywano badania tą metodą po opisanym przygotowaniu ważono (wszystkie ważenia dokonano z dokładnością $\pm 0,3$ mG), oznaczając ich ciężary jako G_1, następnie utleniano w danej temperaturze przez pewien okres czasu i znowu ważono a ich ciężary oznaczono jako G_2. Próbki utlenione trawiono w 5% wodnym roztworze H_2SO_4, przy czym każda próbka była trawiona w 50 ml świeżego roztworu. Roztwory po trawieniu stanowiły materiał do badań metodą analizy chemicznej, zaś próbki po trawieniu płukano w wodzie destylowanej i osuszano. Bezpośrednio potem ważono je po raz trzeci, oznaczając ich ciężary jako G_3.

Wykreślono następnie oddzielnie dla obu mosiądzów i każdej temperatury wykresy zależności: zmiany ciężaru próbki w procesie utleniania (Δm_1), zmniejszenia ciężaru próbki wskutek utleniania (Δm_2) i ciężaru tlenków (Δm_3) przeliczonych na jednostkę powierzchni próbki w funkcji czasu tzn.:

$$\Delta m_1 = \frac{G_2-G_1}{S} = f(t); \quad \Delta m_2 = \frac{G_1-G_3}{S} = \varphi(t); \quad \Delta m_3 = \frac{G_2-G_3}{S} = \psi(t) \tag{11}$$

gdzie:

S - powierzchnia próbki,
t - czas utleniania.

Wyniki eksperymentalne wykazały, że zgodnie z danymi literatury [5,6] można przyjąć dla obu gatunków mosiądzów wartość wykładnika n w ogólnym wzorze opisującym kinetykę utleniania:

$$(\Delta m)^n = kt \tag{12}$$

za równą 2. Zgodnie z tym dane doświadczalne przybliżono linią prostą, przy czym wzięto pod uwagę wyłącznie wyniki uzyskane dla dłuższych czasów, ponieważ jak widać z załączonej tablicy 3, po bardzo krótkich czasach utleniania zamiast zwiększenia ciężaru próbki następuje jego zmniejsze-

nie. Przykładowo na rys.1 pokazano przebieg zależności ciężaru tlenków przypadających na 1 cm^2 powierzchni mosiądzu M70 od czasu utleniania w temperaturze 700°C. Punkt przecięcia linii prostej na tym rysunku, przedstawionej równaniem (10) z osią rzędnych dla $t = 1$ wyznacza wartość współczynnika k' ze wzoru (10). W tablicy 4 podano wyznaczone wykreślnie wartości współczynnika k' oraz obliczone stąd wartości współczynnika k.

Tablica 3

Wyniki analizy wagowej próbek z mosiądzu M70 utlenionych w temperaturze 700°C

Czas utleniania	$\Delta m_1 = \frac{G_2-G_1}{S}$ $mG.cm^{-2}.10^3$	$\Delta m_2 = \frac{G_1-G_3}{S}$ $mG.cm^{-2}.10^3$	$\Delta m_3 = \frac{G_2-G_3}{S}$ $mG.cm^{-2}.10^3$
15 sek.	-21,2	56,7	35,5
30 sek.	-24,8	60,3	35,5
1 min.	-10,6	56,7	46,1
2 min.	-39,0	106,4	67,3
4 min.	-21,3	85,1	63,8
8 min.	39,0	344,0	383,0
15 min.	113,5	730,5	844,0
30 min.	138,3	861,7	1000,0
1 godz.	191,5	1404,3	1595,8
2 godz.	297,9	1922,0	2219,9
4 godz.	556,7	3102,8	3659,5
6 godz.	450,4	3070,9	3521,3

Celem obliczania energii aktywacji (E) przedstawiono graficznie zależność stałej szybkości utleniania (k) od odwrotności temperatury utleniania w skali bezwzględnej rys.2. Dla mosiądzu M70 zależność $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ w zakresie temperatur 600-750°C obrazuje linia prosta, zaś dla mosiądzu M63 nie otrzymano takiej zależności. Wartości energii aktywacji wyliczone ze wzoru:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \qquad (13)$$

Tablica 4

Wartości współczynników szybkości utleniania

Gatunek mosiądzu	M70					M63				
Temp. °C	600	650	700	750	800	600	650	700	750	800
$k' \frac{mG}{cm^2 \cdot min^{\frac{1}{2}}}$	0,082	0,13	0,205	0,31	0,66	0,08	0,113	0,2	0,37	0,72
$k \frac{mG^2}{cm^4 \cdot min}$	0,0067	0,0169	0,042	0,0961	0,4356	0,0064	0,0128	0,04	0,1369	0,5184

Tablica 5

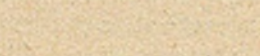
Wartości energii aktywacji procesu utleniania mosiądzów M70 i M63

Gatunek mosiądzu	M70		M63			
Zakres temperatur °C	600-750	750-800	600-650	650-700	700-750	750-800
E kcal/mol	31,487	66,696	22,221	41,157	47,899	58,824

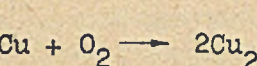
będącego przekształceniem wzoru (9) po podstawieniu R = 1,9867 kal/°K mol (9) podano w tablicy 5.

2.2.2. Analiza chemiczna i rentgenowska analiza strukturalna

Roztwory po trawieniu utlenionych próbek odparowywano, zaś otrzymany osad rozpuszczono w stężonym amoniaku i oznaczono w nim metodą polarograficzną zawartość miedzi i cynku. Zakładając, że utlenianie miedzi i cynku zachodzi zgodnie z reakcjami:



$$4Cu + O_2 \longrightarrow 2Cu_2O;$$



$$2Zn + O_2 \longrightarrow 2ZnO;$$

obliczono zawartości tlenków Cu_2O i ZnO z wyznaczonych polarograficznie ilości miedzi i cynku. Suma obliczonych ciężarów tlenków odniesiona do powierzchni próbki oznaczona została jako Δm_4. W tablicy 6 przedstawiono wyniki analizy chemicznej dla próbek z mosiądzu M70 utlenionych w temperaturze 700°C. Zależność Δm_4 od czasu utleniania dla danego mosiądzu i temperatury utleniania winna pokrywać się z analogiczną zależnością Δm_3. Na rys.1 przedstawiono przykładowo obie te zależności i zarówno w tym przypadku jak i pozostałych stwierdzono dobrą zbieżność wyników, choć wartości Δm_4 były w przeważającej ilości przypadków większe od wartości Δm_3.

Ponadto analiza chemiczna wykazała, że tlenki powstałe na mosiądzu M63 zawierają mniej miedzi niż tlenki pobrane z próbek mosiądzu M70, utlenionych w analogicznych warunkach.

Rentgenowską analizę strukturalną wykonano dla mechanicznie oddzielonych od materiału rodzimego tlenków. Tlenki te badano metodą proszkową przy użyciu kamery Debye'a-Scherrera o średnicy 114,6 mm, stosując promieniowanie KxCu. Warunki naświetlania były jednakowe dla wszystkich próbek a mianowicie: napięcie 45 kV, natężenie 10 mA, czas naświetlania 4 godziny.

Badania tlenków wykazały występowanie w największej ilości tlenku cynku, przy czym w sposób nie nasuwający zastrzeżeń stwierdzono obecność Cu_2O w tlenkach powstałych na próbkach z mosiądzu M63 utlenionych w temperaturach 750 i 800°C oraz z mosiądzu M70 utlenionych w 800°C. W tlenkach powstałych w niższych temperaturach dopuszcza się możliwość występowania niewielkich ilości tlenku miedziawego.

Po mechanicznym usunięciu tlenków obserwowano występowanie na powierzchni mosiądzów cienkiej warstewki o kolorze

czerwonym. Celem zidentyfikowania jej przeprowadzono badania rentgenowskie, które wykazały obecność cienkiej warstewki czystej miedzi na granicy mosiądz/tlenek.

2.2.3. Badania metalograficzne

Zgłady wykonano na płaszczyznach prostopadłych do powierzchni utlenionych. Wszystkie próbki trawiono w odczynniku o składzie: 10 cm^3 HCl+5g $FeCl_3$+100 cm^3 H_2O. Badania te stanowić miały próbę metalograficznego ustalenia grubości podpowierzchniowej warstwy odcynkowanej. Dla mosiądzu M70 wykazały one występowanie podpowierzchniowej mikroporowatości - rys.3 i 4, przy czym grubość warstwy, w której ona występowała, zwiększała się z przedłużeniem czasu i wzrostem temperatury utleniania.

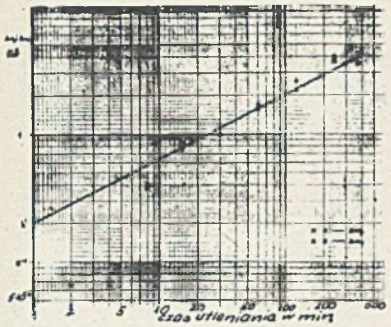
Badania mosiądzu M63 wykazały powstawanie podczas utleniania podpowierzchniowej jednofazowej warstewki roztworu stałego α-rys.5, 6 i 7, z wyraźnymi - szczególnie po dłuższych czasach utleniania - kolumnowymi kryształami. Warstewka ta była zauważalna w próbkach utlenionych w temperaturze 600°C po 2 minutach, zaś w 800°C już po czasie 15 sekund. Początkowo nie ma ona charakteru ciągłego, zanik fazy β jest punktowy, dopiero po dłuższym czasie utleniania 4-8 minut w zależności od temperatury występuje ona już w postaci regularnej warstwy, której grubość zwiększa się z przedłużeniem czasu i wzrostem temperatury utleniania. Na rys.8 przedstawiono zależność grubości tej warstwy od czasu utleniania dla temperatur 600, 700 i 800°C.

3. Dyskusja wyników

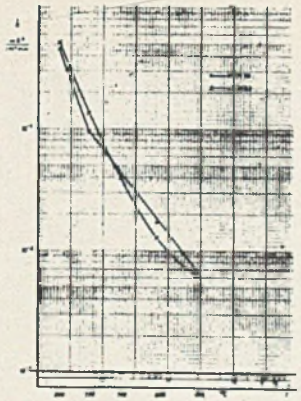
Wyniki pomiarów zależności ciężaru powstającej zgorzeliny, w odniesieniu do jednostki powierzchni, od czasu utleniania potwierdziły zgodność ze wzorem:

$$(\Delta m)^2 = kt;$$

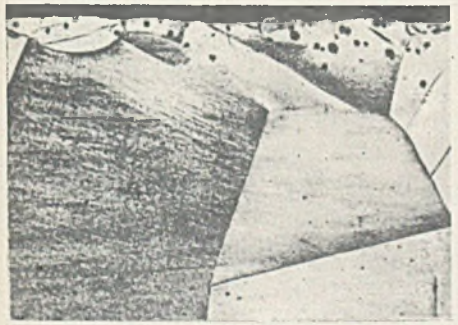
podawanym w literaturze [5,6]. Odchylenia danych eksperymentalnych od linii obrazującej ten przebieg, jakie stwierdzono po krótkich czasach utleniania, spowodowane zostały nieuwzględnieniem czasu nagrzania próbek do temperatury utleniania (czas mierzono od chwili włożenie próbek do pieca) oraz początkowym parowaniem cynku do atmosfery pieca, o czym



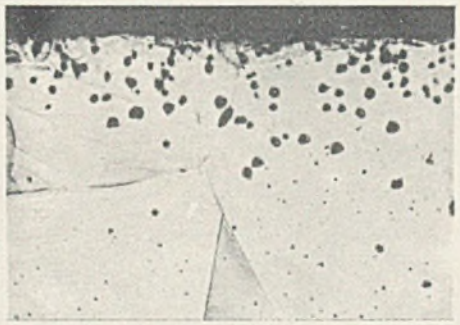
1



2



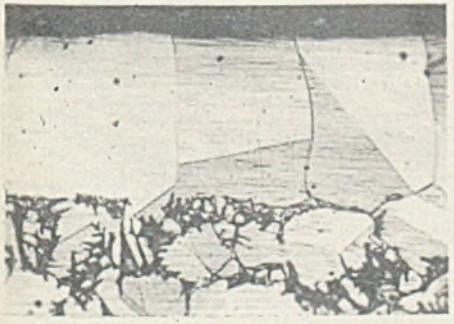
3



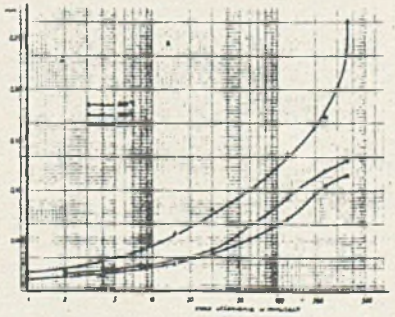
4

5

6



7



8

OPIS RYSUNKÓW

Nr rys.	Opis (struktura)	Powiększenie ×
1	Zależność ciężaru tlenków powstających na 1 cm² mosiądzu M70 od czasu utleniania w temperaturze 700°C.	—
2	Zależność stałej szybkości utleniania (k) od odwrotności temperatury utleniania w skali bezwzględnej.	—
3	Struktura mosiądzu M70 po utlenianiu w temperaturze 800°C przez 1 godzinę.	125 ×
4	Struktura mosiądzu M70 po utlenianiu w temperaturze 800°C przez 6 godzin.	125 ×
5	Struktura mosiądzu M63 po utlenianiu w temperaturze 600°C przez 6 godzin.	125 ×
6	Struktura mosiądzu M63 po utlenianiu w temperaturze 700°C przez 6 godzin.	125 ×
7	Struktura mosiądzu M63 po utlenianiu w temperaturze 800°C przez 6 godzin.	125 ×
8	Zależność grubości powierzchniowej, jednofazowej warstewki roztworu stałego α, powstającej podczas utleniania mosiądzu M63 od czasu, dla temperatur wygrzewania 600, 700 i 800°C.	—

Tablica 6

Wyniki analizy chemicznej tlenków powstałych na mosiądzu M70 podczas utleniania w 700°C i obliczone ilości tlenków

Czas utleniania	Wyniki analizy polarograficznej			Wyliczone ilości tlenków			Ciężar tlenków na jednostkę powierzchni Δm_4 mG·cm^{-2}·10^3
	Cu mg	Zn mg	Cu+Zn mg	Cu_2O mg	ZnO mg	Cu_2O+ZnO mg	
15 sek.	0,30	0,50	0,80	0,34	0,62	0,98	34,7
30 "	0,30	0,40	0,70	0,34	0,50	0,84	29,8
1 min.	0,40	0,40	0,80	0,45	0,50	0,95	33,6
2 "	0,50	0,60	1,10	0,56	0,75	1,31	46,5
4 "	0,40	1,60	2,00	0,45	1,99	2,44	80,5
8 "	0,80	8,40	9,20	0,90	10,46	11,36	402,8
15 "	1,10	16,70	17,80	1,24	20,79	22,03	781,2
30 "	1,00	24,60	25,60	1,13	30,62	31,65	1125,9
1 godz.	1,40	37,50	38,90	1,58	46,68	48,26	1711,3
2 "	1,70	56,60	58,30	1,91	70,45	72,36	2566,0
4 "	2,60	88,90	91,50	2,93	110,65	113,8	4027,7
6 "	5,50	90,40	95,90	6,19	112,52	118,71	4209,6

z kolei świadczą ubytki wagi próbki po krótkich czasach wygrzewania (tablica 3). Obliczone wartości energii aktywacji procesu utleniania mosiądzu M70 wykazują znaczny, bo przeszło dwukrotny jej wzrost w zakresie temperatur 750-800°C w stosunku do zakresu 600-750°C. Można to wytłumaczyć zbyt małą dyfuzją cynku nie wystarczającą do zredukowania powstającego Cu_2O. Potwierdziły to wyniki analizy rentgenowskiej tlenków, która wykazała obecność Cu_2O w tlenkach powstałych na próbkach mosiądzu M70 utlenionych w 800°C.

Dla mosiądzu M63 dla każdego zakresu temperatur uzyskano inną wartość energii aktywacji. Spowodowane jest to nakładaniem się wpływu przemiany $\alpha \rightleftharpoons \beta$ na proces dyfuzji cynku do granicy stop/zgorzelina. W zakresie temperatur 600-650°C energia aktywacji procesu utleniania mosiądzu M63 jest mniejsza niż mosiądzu M70, ponieważ przemiana $\beta \rightarrow \alpha$, która zachodzi w tych temperaturach, staje się jakby dodatkowym źródłem atomów cynku i proces redukcji Cu_2O przebiega bez zahamowań. W miarę podwyższania temperatury energia aktywacji wzrasta, ponieważ przemiana $\alpha \rightarrow \beta$, która zachodzi w tych temperaturach, powoduje zmniejszenie ilości cynku dyfundującego do granicy stop/zgorzelina i powolne zahamowanie reakcji:

$$Cu_2O + Zn \longrightarrow 2Cu + ZnO$$

Świadczą o tym wyniki badań rentgenowskich, które wykazały obecność Cu_2O już w tlenkach tworzących się w temperaturze 750°C na mosiądzu M63. Należy także przy tym pamiętać o progu wykrywalności poszczególnych faz w ich mieszaninie przy badaniach rentgenowskich.

Jednakże nawet w zakresie temperatur 750-800°C, w którym mosiądz M63 jest dwufazowy ($\alpha + \beta$), energia aktywacji procesu jego utleniania jest mniejsza niż mosiądzu M70, co spowodowane jest dużo większą zawartością cynku. Potwierdziły to wyniki analizy chemicznej, która wykazała mniejszą zawartość miedzi w tlenkach powstałych na powierzchni mosiądzu M63 niż na powierzchni próbek mosiądzu M70 utlenionych w analogicznych warunkach. Reasumując, wyniki obliczeń energii aktywacji procesu utleniania wykazały dużą zgodność tych wartości z wielkością energii aktywacji dyfuzji cynku w mosiądzu M70 wynoszącą 46 kcal/mol [10].

Analiza fazowa powstałych tlenków wykazała przewagę ZnO. Jedynie w wyższych temperaturach, 800°C dla mosiądzu M70 oraz 750 i 800°C dla M63, stwierdzono w sposób nie nastrę-

czający zastrzeżeń, również obecność Cu_2O w tlenkach. Spowodowane to zostało niedostateczną dyfuzją cynku do granicy stop/zgorzelina i zahamowaniem redukcji tlenku miedziawego cynkiem. Ilość Cu_2O w tlenkach obliczona na podstawie wyników analizy chemicznej jest za wysoka, co zostało spowodowane nadtrawianiem mosiądzu podczas trawienia próbek po zabiegu utleniania. Stąd też obliczone wartości Δm_4 są większe w przeważającej ilości przypadków od odpowiednich wartości Δm_3 wyliczonych z pomiarów wagowych. Wykrycie powstałej na granicy stop/zgorzelina cienkiej warstewki miedzi potwierdziło założony przez Dunna [6] następujący mechanizm utleniania mosiądzów:

1) dyfuzja tlenu przez tlenek,

2) utlenianie miedzi i cynku,

3) dyfuzja cynku do zgorzeliny,

4) redukcja tlenku miedziawego cynkiem,

5) dyfuzja zredukowanej miedzi do granicy stop/zgorzelina.

Badania struktury obu mosiądzów wykazały, że proces podpowierzchniowego odcynkowania powoduje w obu gatunkach mosiądzów powstawanie odmiennych zjawisk: w mosiądzu M70 mikroporowatości, w mosiądzu M63 przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Zasięg mikroporowatości w głąb mosiądzu M70 zwiększa się ze wzrostem temperatury i czasu utleniania. Zjawisko to powstaje przy istnieniu różnicy współczynników dyfuzji składników stopu. Wskutek dyfuzji cynku do granicy stop/zgorzelina i przechodzenia jego do tlenku w sieci krystalicznej mosiądzu powstają nieobsadzone węzły. Defekty te koagulują tworząc porowatość. Zjawisko powstawania i koagulacji porowatości występuje także podczas wyżarzania mosiądzów w próżni i może doprowadzić do utworzenia gąbki miedzianej [11]. W mosiądzu M63 powstawanie podpowierzchniowych mikroporowatości jest znacznie zahamowane dyfuzją cynku z przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ do granicy stop/zgorzelina. Występuje jednak zjawisko powstawania jednofazowej warstewki kryształów kolumnowych roztworu stałego α. Proponuje się przyjęcie za autorami grubości tej warstewki, tzn. odległości między powierzchnią stopu a równoległą do niej granicą faza α/mieszanina faz $\alpha + \beta$ za grubość warstewki odcynkowanej.

LITERATURA

[1] S.Tołłoczko, W.Kemula - Chemia nieorganiczna Warszawa 1954 r.

[2] O.Kubaschewski, B.Hopkins - Okislenije mietałłow i spławow Moskwa 1955 r.

[3] S.Mrowec, D.Wajszel, T.Werber - Wiadomości Chemiczne 10. 1957, 95.

[4] J.Bernard, J.Moreau - Mem. Scient. Rev. Metallurgie 59. 1962, 161.

[5] J.S.Dunn - J. Inst. Metals 46, 1931, 25.

[6] A.Krupkowski, J.Jaszczurowski - Przegląd Mechaniczny 1936, 783.

[7] L.Czerski, S.Mrowec, T.Werber - Archiwum Hutnictwa 3. 1958, 113.

[8] W.Krzyżanowski, J.Stanek - Utlenianie i odcynkowanie mosiądzów M70 i M63 w wysokich temperaturach. Sprawozdanie IMN 546/58 (Praca dyplomowa Katedry Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej).

[9] Kalendarz chemiczny część I str.132 Warszawa 1954.

[10] I.Jenkins - J. Inst. Metals 73. 1947, 641.

[11] F.A.Santałow - Żurnał Tiechn. Fiziki 20. 1950, 564.