

OKREŚLENIE MOŻLIWOŚCI WYELIMINOWANIA OŁOWIU W MOSIĄDZU $\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_2$

Andrzej JANUS, Bohdan ANKUDOWICZ

Zakład Odlewnictwa i Automatykacji ITMiA Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości wyeliminowania ołowiu z mosiądzu $\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_2$ w wyniku zastąpienia tego szkodliwego dla naturalnego środowiska pierwiastka bizmutem. Porównano wybrane właściwości mosiądzu z dodatkiem 2% ołowiu z właściwościami mosiądzu zawierającego 2% bizmutu. Ocenie poddano odlewy o średnicy 10 i 30 mm wykonane w formach skorupowych i w kokili. Określono mikrostrukturę, podstawowe właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na skręcanie w temperaturze 20 i 250°C, szybkość korozji w 10% wodnym roztworze NaCl oraz skrawalność badanych stopów.

1. Wprowadzenie

Ołów jest często stosowanym dodatkiem stopowym produkowanych w kraju mosiądzów i brązów. Zgodnie z normą PN-79/H-87026 jego zawartość w mosiądżach waha się od 1,1 % w MO59 do 3,0% w MO60, a w brązach od 2,0 % w B663 do 26,0 % w B525. Ze względu na szkodliwy wpływ ołowiu zarówno na ludzki organizm jak i na środowisko naturalne od wielu lat dąży się do maksymalnego ograniczenia stosowania tego pierwiastka [1, 2]. Dotyczy to szczególnie tych przypadków w których istnieje niebezpieczeństwo przedostawania się ołowiu do ludzkiego organizmu. Przykładowo w Stanach Zjednoczonych od 1992 r. obowiązują normy ograniczające do 15 ppb zawartość ołowiu w stopach przeznaczonych do produkcji armatury wodnej. Tymczasem w Polsce nadal najczęściej elementy instalacji wodociągowych produkuje się z mosiądzu ołowiowego MO59 i MO60.

Z tych względów wydaje się celowe podjęcie próby określenia możliwości zastąpienia ołowiu w stopach miedzi pierwiastkami nieszkodliwymi, które jednocześnie nie spowodują pogorszenia właściwości mechanicznych i użytkowych produkowanych w tych stopów odlewów.

W mosiądżach MO59 i MO60 ołów wprowadzany jest głównie w celu poprawy skrawalności materiału. W strukturze tych stopów występuje on w postaci równomier-

nie rozmieszczonych miękkich wtrąceń powodujących przerywanie wióra podczas skrawania. Jest on również składnikiem smarującym dla narzędzi skrawających dzięki czemu można stosować większą szybkość skrawania i uzyskiwać lepszą jakość powierzchni wyrobów.

Pierwiastkiem, który może zastąpić ołów w stopach miedzi jest sąsiadujący z nim w układzie okresowym pierwiastków bizmut [3]. Jest to jeden z mniej szkodliwych metali nieżelaznych i nie są znane przykłady jego ujemnego oddziaływania na środowisko naturalne. Znane są natomiast przykłady stosowania bizmutu w środkach farmaceutycznych i w kosmetykach.

Porównanie właściwości bizmutu i ołowiu wskazuje na ich duże podobieństwo (zbliżona gęstość, temperatura topnienia, struktura elektronowa, parametr sieci itp.). Podobne są również podwójne układy równowagi jakie tworzą te pierwiastki z miedzią i cynkiem [4]. W stanie stałym zarówno ołów jak i bizmut wykazują brak rozpuszczalności w miedzi i w cynku występując w postaci równomiernie rozmieszczonych, miękkich wydzielen w osnowie stopów.

Jedną z istotnych właściwości różniących obydwie pierwiastki jest ich rozszerzalność cieplna i skurcz odlewniczy. Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej bizmutu ($\alpha_{20-100} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) jest zbliżony do współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej miedzi ($\alpha_{20-100} = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) i ponad dwukrotnie mniejszy od rozszerzalności cieplnej ołowiu ($\alpha_{20-100} = 29,3 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$). W stosunku do ołowiu bizmut zmniejsza wielkość skurczu odlewniczego, powodując w szczególnych przypadkach (np. stopy drukarskie) zwiększenie objętości stopów podczas ich krzepnięcia. Wydaje się jednak, że w przypadku badanych stopów zawierających jedynie 2% tych pierwiastków różnice te nie będą miały istotnego znaczenia.

2. Badania własne

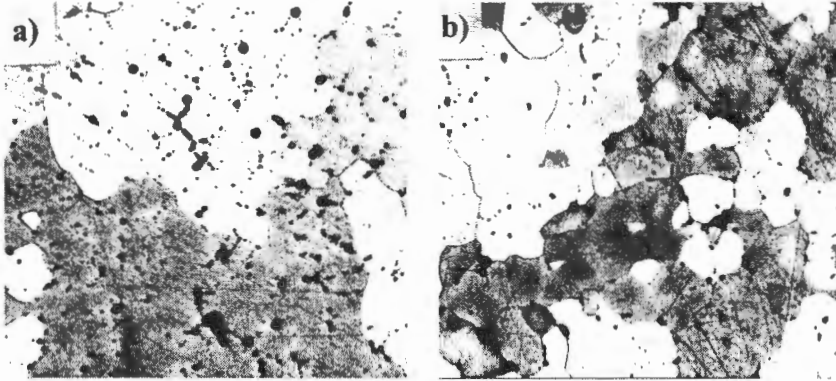
Badane stopy CuZn39Pb2 i CuZn39Bi2 przygotowano z technicznie czystych składników w szamotowo-grafitowym tyglu pieca indukcyjnego. Próbné odlewy o średnicy 10 i 30 mm wykonano w formach skorupowych i metalowych. Skład chemiczny uzyskanych stopów zamieszczono w tab. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny badanych stopów

Tab. 1. Chemical compositions of investigated alloys

Stop	Skład chemiczny [% wag.]				
	Cu	Zn	Pb	Bi	Fe
CuZn39Pb2	57,2	reszta	2,01	-	<0,1
CuZn39Bi2	57,6	reszta	-	1,94	<01

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe struktury badanych stopów wykazały, że zarówno ołów jak i bizmut występują w postaci drobnych wydzielen rozsmieszczonych w osnowie stopów. Wpływ zmiany szybkości krzepnięcia odlewów (rodzaj formy odlewniczej, średnica odlewów) na stopień rozdrobnienia struktury można uznać dla obydwu badanych stopów za jednakowy – zwiększenie szybkości krzepnięcia powodowało zwiększenie stopnia rozdrobnienia struktury osnowy metalowej. Stwierdzono natomiast, że we wszystkich przypadkach stopień rozdrobnienia struktury stopu z bizmitem był większy niż dla stopu zawierającego ołów - rys. 1.



Rys. 1. Struktura odlewów \varnothing 30 wykonanych w formie skorupowej: a – stop CuZn39Pb2, b – stop CuZn39Bi2. Pow. 100x. Trawiono Mi18Cu

Fig. 1. Castings structure \varnothing 30 made in shell mould: a – CuZn39Pb2, b – CuZn39Bi2. Mag. 100x. Etch. Mi18Cu

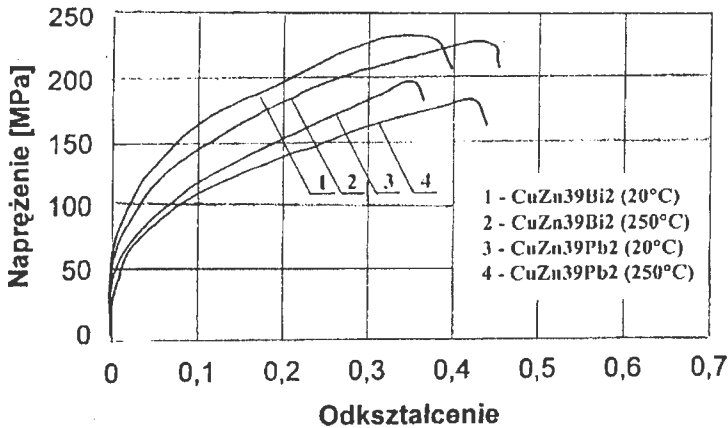
Twardość badanych stopów określono na poprzecznych przekrojach odlewów. Uzyskane wyniki zamieszczono w tab. 2. Nie stwierdzono występowania istotnych różnic pomiędzy twardością stopu CuZn39Pb2 i stopu CuZn39Bi2. Można więc przyjąć, że zastąpienie ołowiu bizmitem nie spowodowało zmiany twardości odlewów.

Pomiary podstawowych właściwości wytrzymałościowych (R_m i A_5) przeprowadzone dla odlewów o średnicy 30 mm nie wykazały istotnych różnic pomiędzy badanymi stopami. Wytrzymałość na rozciąganie odlewów wykonanych ze stopu CuZn39Pb2 w formach skorupowych wyniosła 252 MPa a dla odlewów kokilowych 275 MPa. Wytrzymałość odlewów wykonanych ze stopu CuZn39Bi2 była nieznacznie większa i wyniosła odpowiednio 261 i 287 MPa. Wydłużenie A_5 dla obydwu badanych stopów można uznać za jednakowe. Dla odlewów wykonanych w formach osiągnęło ono wartość 11,6% dla stopu CuZn39Bi2 i 11,8% dla stopu CuZn39Pb2 natomiast dla odlewów kokilowych odpowiednio 14,3 i 14,6 %.

Tab. 2. Twardość HB badanych stopów
 Tab. 2. Hardness HB of investigated alloys.

Odlew	Odlewy 10		Odlewy 30	
	HB _{sr}	σ	HB _{sr}	σ
CuZn39Pb2 (forma skorupowa)	75	2	70	2
CuZn39Bi2 (forma skorupowa)	77	3	72	2
CuZn39Pb2 (kokila)	94	3	89	3
CuZn39Bi2 (kokila)	96	3	91	2

Z uwagi na to, że badane stopy oceniano przede wszystkim z punktu widzenia możliwości stosowania ich w produkcji armatury wodnej przeprowadzono dodatkowo pomiary wytrzymałości na skręcanie w temperaturze 20 i 250°C. Badaniom poddano odlewy $\phi 30$ wykonane w formach skorupowych. Uzyskane wyniki, które przedstawiono w postaci wykresów naprężenia – odkształcenie (rys. 2) wykazały, że zarówno w temperaturze otoczenia jak i w podwyższonej temperaturze stop zawierający bizmut wytrzymuje podczas skręcania o 10–20% większe naprężenia i odkształcenia niż mosiądz ołowiowy.



Rys. 2. Wykresy przebiegu próby skręcania dla odlewów $\phi 30$ wykonanych w formach skorupowych

Fig. 2. Simple torsion diagram for $\phi 30$ castings made in shell mould

Z uwagi na dużą odporność mosiądźców na korozję w środowisku wodnym badania korozyjne przeprowadzono w bardziej agresywnym chemicznie 10% wodnym roztworze NaCl. Badaniom poddano walcowe próbki o średnicy 25 mm wykonane z odlewów uzyskanych w formach skorupowych. Próbki poddano półrocznemu działaniu nie mieszanego roztworu NaCl w temperaturze otoczenia. Stwierdzono, że średnia prędkość korozji stopu CuZn39Bi2 wynosząca $22 \text{ mg/m}^2\cdot\text{h}$ jest prawie czterokrotnie większa od średniej prędkości korozji mosiądzu z dodatkiem ołowiu.

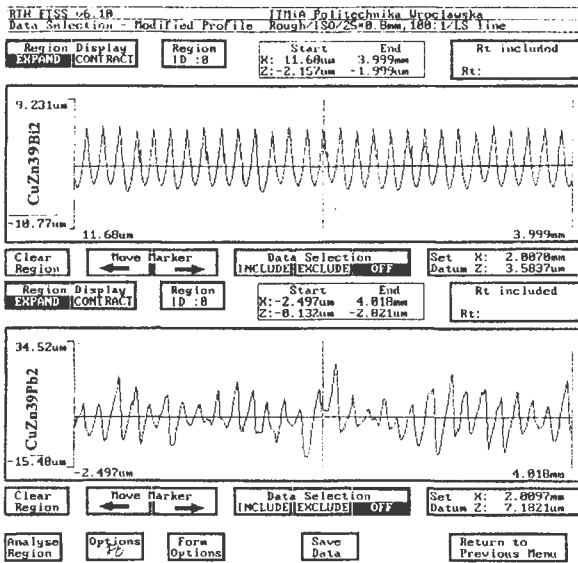
Ołów wprowadzany jest do stopów miedzi przede wszystkim w celu polepszenia ich skrawalności. Zaistniała więc konieczność sprawdzenia czy zastąpienie tego pierwiastka bizmutem nie wpłynie na pogorszenie parametrów obróbki wiórowej. Pomiaru składowych sił skrawania dokonano podczas toczenia wzdłużnego cylindrycznych próbek (odlewy $\phi 30$ wykonane w formach skorupowych). Natomiast efekty skrawania wałków określono poprzez pomiar chropowatość obrobionych powierzchni przy użyciu profilografometru.

Próbki toczone przy następujących parametrach: prędkość 560 obr/min, posuw 0,13 m/obrót, głębokość skrawania 1mm. Stwierdzono, że podczas skrawania stopu z dodatkiem bizmutu występuje trzykrotnie mniejsza amplituda drgania noża i o 20% mniejsze zużycie siły skrawającej w stosunku do stopu z dodatkiem ołowiu. Ponadto w przypadku stopu CuZn39Bi2 uzyskuje się korzystniejszy rodzaj wióra. Jest to drobny wiór elementarny w przeciwieństwie do rozsypującego się w przestrzeni, segmentowego wióra powstającego podczas toczenia mosiądzu ołowiowego.

Przeprowadzone przy użyciu profilografometru pomiary wykazały, że przy założonych parametrach toczenia, dla mosiądzu z dodatkiem bizmutu uzyskuje się dwukrotnie mniejszą chropowatość powierzchni niż dla stopu zawierającego ołów ($R_a = 2,30 \text{ }\mu\text{m}$ dla stopu CuZn39Bi2 i $R_a = 4,60 \text{ }\mu\text{m}$ dla stopu CuZn39Pb2).

3. Podsumowanie

Porównanie wybranych właściwości mosiądzu zawierającego 2% Bi z mosiądzem zawierającym 2% Pb (stop MO59) wykazało, że możliwe jest zastąpienie szkodliwego ołowiu ekologicznie neutralnym bizmutem. W stosunku do stopu zawierającego ołów stop z bizmutem wykazał nawet nieznaczne polepszenie właściwości mechanicznych i skrawalności. Można przypuszczać, że jest to spowodowane większym stopniem rozdrobnienia struktury odlewów wykonanych ze stopu CuZn39Bi2 w porównaniu z odlewami wykonanymi ze stopu CuZn39Pb2. Być może jednak ta sama przyczyna spowodowała gorszą odporność stopu z bizmutem na korozyjne działanie wodnego roztworu NaCl. Prawdopodobnie możliwe będzie nieznaczne zmniejszenie zawartości bizmutu, które spowoduje wprawdzie obniżenie właściwości mechanicznych stopu CuZn39Bi2 do poziomu uzyskiwanego dla mosiądzu MO59, ale jednocześnie spowoduje polepszenie jego odporności na korozję.



Rys. 3. Profilogramy powierzchni odlewów po toczeniu wzdłużnym.

Fig. 3. Surface profilograms after length wise rolling

Jedną z barier, która może utrudnić wprowadzenie do produkcji mosiądzu bezołowiowego jest kilkakrotnie wyższa cena bizmutu w porównaniu do ceny ołowiu. Jednak przy jedynie dwuprocentowej zawartości tych pierwiastków w stopie wzrost kosztów produkcji odlewów można uznać za nieznaczny. Należy podkreślić, że zastąpienie ołowiu bizmutem nie spowodowało zmiany technologii topienia stopu ani też nie pogorszyło jego właściwości odlewniczych, a więc nie wywołało dodatkowych kosztów produkcji.

Literatura

- [1] Dresher W. H., Peters D. T., Lead-free and reduced-lead copper-base plumbing alloys. Metall, 47 Jahrgang, H1, Jan. 1993.
- [2] Rządkosz S., Holtzer M., Aspekty ekologiczne w zakresie stosowania mosiądzów armaturowych, Konferencja „Nowoczesne tendencje w odlewnictwie metali nieżelaznych” Kraków, listopad 1997 r.
- [3] J.T. Plewers und T.D. Schlabach. AT&T Bell Laboratories, Murray Hill. NJ. USA. Modern Castings, 83 (1993) 2, s. 32–33.
- [4] M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Company. INC., New York-Toronto-London 1958 r.

Recenzował: Jacek W. Kaczmar