

С. А. ПОГОДИН, И. С. ШУМОВА и Ф. А. КУГУЧЕВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ С ЦИРКОНИЕМ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 19 III 1940)

Сплавы меди с цирконием еще недостаточно изучены. Аллибон и Сайкс⁽¹⁾ полагают, что эти металлы образуют соединение Cu_3Zr , точка плавления которого «выше 1000° », и эвтектику при 12,5% Zr, плавящуюся при 964° ; растворимость циркония в твердой меди лежит в литых сплавах около 0,2%. По Сайксу⁽²⁾ добавка Zr к меди повышает твердость и сопротивление разрыву и понижает электропроводность и удлинение. Наши опыты имеют целью более подробное изучение системы Cu—Zr методами физико-химического анализа.

Сплавы, содержащие 4—36% Zr, готовились путем растворения порошкообразного циркония (96,03% Zr) в электролитической меди, расплавленной под слоем соляного флюса⁽³⁾ (1 мол. KCl + 1 мол. NaCl). Плавки велись в кристаллической печи, в магнетитовых тиглях, вставленных в графитовые тигли. Порошок Zr заворачивался в медную фольгу. Сплавы с содержанием менее 2% Zr получались добавкой более богатых сплавов к меди, расплавленной под тем же флюсом. Во всех сплавах был определен Zr в виде ZrP_2O_7 .

Кривые охлаждения сплавов (весом 60—70 г каждый) записывались при помощи пирометра с фотографической регистрацией академика Н. С. Курнакова⁽⁴⁾; термopара Pt|Pt + 10%Rh градуировалась по температурам затвердевания меди (1083°) и серебра ($960,5^\circ$).

Данные термического анализа, сопоставленные с микроструктурой сплавов, позволяют построить диаграмму равновесия медной стороны системы до 36% Zr (фиг. 1). Ликвидус состоит из двух кривых, отвечающих первичной кристаллизации двух фаз: богатого медью твердого раствора α и соединения Cu_3Zr (или, вероятнее, его твердого раствора β). Обе кривые пересекаются в эвтектической точке при 12,9% Zr и 980° . Дистектика при 1140° отвечает соединению Cu_3Zr . Сплавы, близкие к Cu_3Zr , весьма хрупки.

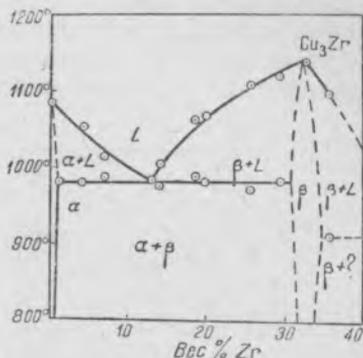
Для определения растворимости Zr в меди при различных температурах мы приготовили 8 сплавов с содержанием от 0,12 до 1,86% Zr. Образцы этих сплавов, запаянные в вакуированные кварцевые трубки, были отожжены при высоких температурах и затем закалены. Изучение микроструктуры трех серий образцов, закаленных в воде при 0° после выдержки при 925° (72 часа), 825° (72 часа) и 600° (216 час.), показало, что граница растворимости лежит при 0,9% Zr при 925° , 0,7% при 825° и 0,28% при 600° .

Если отложить по абсциссам $100 \log x$ (где x —атомная концентрация Zr) p по ординатам $\frac{1000}{T}$ (где T —абсолютная температура), получаем прямую (фиг. 2а); таким образом растворимость Zr в меди следует уравнению Шредера (5) и Ле Шателье (6):

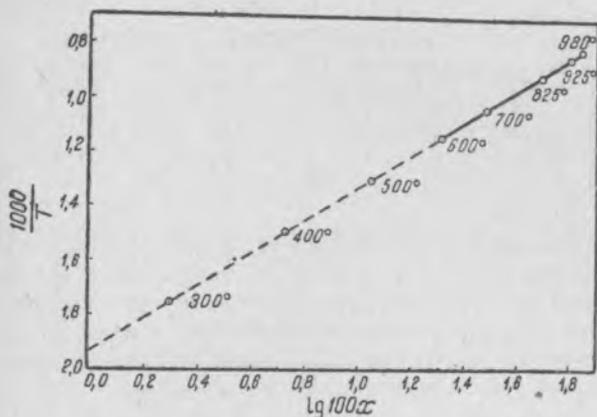
$$\log x = -\frac{A}{T} + B.$$

Продолжая эту прямую, находим, что растворимость Zr в меди равна 1% при эвтектической температуре (980°), 0,25% при 500°, 0,07% при 400° и 0,03% при 300°.

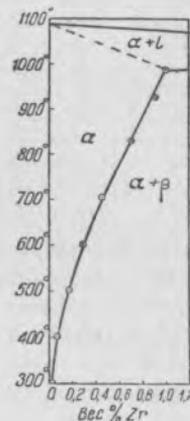
Уменьшение растворимости Zr в меди при понижении температуры (фиг. 2б) приводит к заключению, что механические свойства богатых медью сплавов Cu-Zr могут быть улучшены путем дисперсионного твердения. После того как предварительные опыты подтвердили это заключением, мы приготовили 4 сплава с 0,12, 0,30, 0,74 и 1,12% Zr. Эти сплавы весом по 800 г были отлиты в стальную изложницу прямоугольного сечения (15×60 мм, высота 130 мм) и после 3 час. отжига при 930° закалены в холодной воде.



Фиг. 1. Система медь—цирконий.



Фиг. 2а



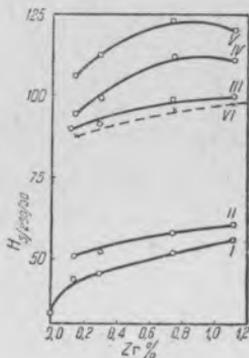
Фиг. 2б

Твердость закаленных сплавов по Бринеллю (фиг. 3) возрастает по мере увеличения содержания Zr. Искусственное старение и в особенности прокатка на холоду (обжатие 60%) повышают твердость, которая достигает наибольшего значения (123 при 0,74% Zr) у наклепанных сплавов, состаренных 18 час. при 350°. Весьма замечательно, а наклепанных образцов после 96-часовой выдержки при 400° лишь немного ниже твердости наклепанных сплавов до отпуска, в то время как чистая наклепанная медь после кратковременного отпуска при 400° полностью теряет приращение механических свойств, полученных при холодной обработке давлением (7, 8).

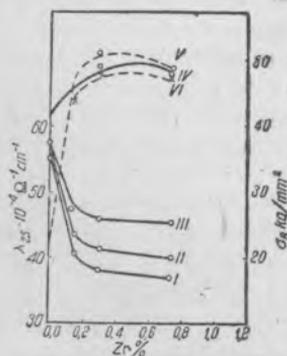
Временное сопротивление разрыву проволок (диаметром 1 мм) из сплавов Cu-Zr лишь на 4—5 кг/мм² выше, чем у твердотянутой меди (фиг. 4). После 6-часового отпуска при 350° оно доходит до 50,7 кг/мм² при 0,30% Zr; после 30-минутного отпуска при 500° оно падает, оставаясь, однако, почти на том же уровне, как у твердотянутых сплавов. Лишь после 30-минутной выдержки при 600° оно падает до 34—38 кг/мм².

Заметим, что падение сопротивления разрыву твердотянутой меди начинается уже после 30 мин. выдержки при 150° и что после 30 мин. выдержки при 350° σ_B снижается до 24 кг/мм² (°). Удлинение твердотянутых сплавов менее 1%; оно равно около 2% после 6-часовой выдержки при 350° и 3—5% после 30-минутной выдержки при 500°.

Электропроводность твердотянутых сплавов с повышением содержания Zr уменьшается до 70% от твердотянутой меди (см. фиг. 4). Отпуск заметно улучшает электропроводность, которая для сплавов с 0,14 и 0,30% Zr достигает 85% от твердотянутой меди.



Фиг. 3. Твердость сплавов Cu-Zr. Литые сплавы: 1) после закалки (930°, 3 часа); 2) после закалки и старения (300°, 18 час., 400°, 4 час.). Закаленные и прокатанные на холоду сплавы: 3) после прокатки; 4) после старения (при 400°, 2 часа); 5) после старения (при 350°, 18 час.); 6) после старения (при 400°, 96 час.).



Фиг. 4. Временное сопротивление разрыву (δB) и удельная электропроводность при 25° (σ_{15}) сплавов Cu-Zr. I, IV—после волочения; II, V—после 6-часовой выдержки при 350°; III и VI—после 30-минутной выдержки при 500°.

Эти наблюдения показывают, что добавка 0,14—0,30% Zr стабилизирует против размягчающего действия нагрева до 400—500° твердость и сопротивление разрыву наклепанной меди без значительного снижения ее электропроводности. Это свойство твердых растворов циркония в меди может представить интерес для изготовления токопроводящих деталей, подвергающихся одновременно нагреванию и истиранию.

Выражаем признательность члену-корреспонденту Академии Наук СССР проф. Г. Г. Уразову, предложившему нам тему настоящего исследования.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР
Государственный н.-и. ин-т редких
и малых металлов

Поступило
20 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. E. Allibone, C. Sykes, J. Inst. Met., 39, 173 (1928). ² C. Sykes, J. Inst. Met., 41, 179 (1929). ³ Н. С. Курнаков, С. Р. Жемчужный, ЖРХО, 38, 1 (1906); Н. Курнаков, S. Земсизну, ZS. anorg. Chem., 52, 186 (1907). ⁴ Н. С. Курнаков, ЖРХО, 36, 541 (1904); Н. Курнаков, ZS. anorg. Chem., 42, 184 (1904). ⁵ И. Ф. Шредер, Горн. журн., № 11 (1890); J. Schroeder, ZS. phys. Chem., 11, 449 (1893). ⁶ H. Le Chatelier, C. R., 100, 50 (1885); 118, 638 (1894). ⁷ Girard, Rev. Mét., 6, 1069 (1909). ⁸ Nicolaou, Rev. Mét., 25, 685 (1925). ⁹ С. А. Погодин, Проводниковые и реостатные сплавы, ОНТИ (1936).