



Шукин Егор Дмитриевич

Учащийся 11 химического класса СУНЦ МГУ

Медные сплавы

Медные сплавы человечество начало использовать задолго до того, как наступил железный век, но они до сих пор не потеряли своего значения. Какими они бывают и чем обусловлены их свойства?

Медь – один из металлов древности, используемый человеком уже более пяти тысяч лет. Латинское название меди – *cuprum*. Оно произошло от названия острова Кипр, где медь добывалась еще со времен Древнего Рима.

Сама по себе медь – это металл розового цвета (без оксидной пленки). Медь – нечётный элемент, то есть элемент, имеющий нечётный порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева. Как все нечётные элементы, она имеет небольшое число стабильных изотопов – их всего два. Самый распространённый – ^{63}Cu (69,09 %). Металл имеет кубическую гранцентрированную решетку с длиной стороны 0,3615 нм.

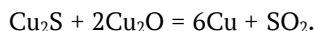
В природе медь встречается как в самородном виде, так и в виде своих соединений, преимущественно с кислородом и серой. Основные минералы меди, имеющие промышленное значение – «медный блеск» или халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , куприт Cu_2O . Как правило, медь получают из халькопиритного сырья. При таком способе производства исходную руду сначала обогащают методом флотации. Этот метод основан на разной способности частиц минералов находиться в межфазном пространстве. Иными словами, гидрофобные (не смачиваемые во-

дой) частицы закрепляются на поверхности жидкости и тем самым отделяются от гидрофильных (смачиваемых водой) частиц, остающихся в осадке.

Далее обогащенную руду подвергают окислительному обжигу:



Сульфид меди частично окисляется до оксида и затем восстанавливается до металлической меди:



Полученная таким способом черновая медь, содержащая до 90,95% меди, подвергается дальнейшей электролитической очистке.

Сама по себе медь имеет много технических недостатков. Она довольно мягкая и сильно подвержена механической деформации. Хотя медь и является металлом низкой активности, она подвержена коррозии, что не позволяет использовать её, например, как материал для судостроения. Поэтому ещё с древних времен люди начали использовать медь в виде её сплавов с другими металлами, о которых дальше и пойдет рассказ.

Основными медными сплавами являются латунь, бронза и мельхиор. Поговорим о них по порядку.

Латунь

Латунями называют сплавы меди с цинком, содержание которого в массовых процентах колеблется от 39 % до 4 % . Они могут также содержать примеси других металлов, например, олова и свинца, но основным легирующим компонентом все равно остается цинк. Латуни нашли большое применение в промышленности благодаря сочетанию технических и антикоррозийных свойств – например, в судостроении и авиационной промышленности, производстве химической аппаратуры, автопроизводстве

Сплавы на основе меди и цинка были известны еще до нашей эры. Римляне делали их методом восстановительной плавки меди с галмеем (так назывался цинк). Они считали, что галмей способен придавать меди золотистый цвет. Таким способом латунь производили в Средние века и в Новое время. Сейчас люди пользуются иными методами, например, сплавлением меди с цинком в электродуговых печах.

По структуре латуни подразделяются на α -латуни, $\alpha+\beta$ -латуни и β -латуни. Области существования того или иного структурного типа сплава в зависимости от температуры представлены на фазовой диаграмме (рис. 1). На ней по вертикальной оси отложены температуры, а по горизонтальной – процентное содержание цинка в смеси с медью. Линиями обведены области существования различных фаз – например, твердых растворов или электронных соединений, образующихся при постепенном растворении цинка в расплаве меди и затвердевании расплава.

Как видно из рисунка, при разных составах смеси цинка и меди и при разных температурах образуются различные структурные типы сплава. Что интересно, максимум растворимости цинка в твердой меди (39 масс. %) достигается при температуре в 454 °С (эта точка отмечена на диаграмме). Дальнейшие повышение или понижение температуры приводит к уменьшению растворимости

цинка. Например, при температуре 902 °С она составляет 32,5 % (отмечено в верхней части диаграммы).

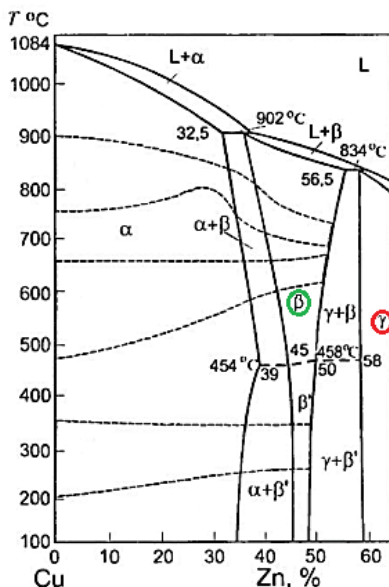


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах температура – состав для системы Cu-Zn [2]

Для рядового химика, не имеющего отношения к металлургии, также могут представлять интерес соединения меди с цинком, образующиеся при постепенном растворении цинка в расплаве меди. Например, ближайшая к меди промежуточная β -фаза (обведена в зеленый круг) представляет собой электронное соединение, химическую формулу которого можно записать как CuZn .

У читателя может возникнуть вопрос: «Что же такое электронное соединение?» Электронные соединения (фазы Юм-Розери) – это вид соединений, образующихся между двумя металлами из следующих групп: Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pd, Pt с одной стороны и Be, Zn, Cd, Al, Sn, Si – с другой. Каждому такому соединению соответствует определенное отношение валентных электронов к числу атомов, которое называют электронной

плотностью, причём каждому отношению соответствует своя кристаллическая решётка. Что мы можем сказать об электронном соединении CuZn? У меди один валентный электрон, у цинка их два. При этом всего атомов в соединении два. Следовательно, электронная плотность равна 3/2. Такое отношение соответствует объёмно-центрированной кубической решётке (рис. 3). Подобный тип кристаллической решётки имеют многие щелочные металлы (калий, натрий) или переходные металлы (молибден, хром).

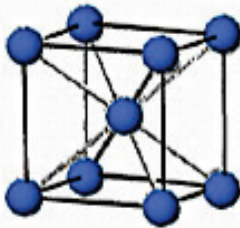


Рис. 3. Объёмно-центрированная кубическая решётка [3]

Ещё более интересной, но сугубо вредной с практической точки зрения является γ -фаза (обведена в красный круг). Это сплав меди с цинком на основе электронного соединения Cu_5Zn_8 , имеющего сложную кубическую решётку. К сожалению, эта фаза очень хрупкая, и её присутствие в изделиях не допускается.

От структурной классификации латуней перейдем к другому не менее важному и не менее интересному разделу – к специальным латуням. В специальные многокомпонентные латуни, кроме цинка, вводят еще ряд веществ, таких как алюминий, марганец, железо, никель, кремний, олово, свинец и мышьяк. Добавление в сплав этих компонентов преследует три основные цели: улучшение коррозионной стойкости, повышение механических (прочностных) свойств, повышение других свойств, например, улучшение обрабатываемости резанием, антифрикционных¹ свойств и т.д.

Наиболее интересны для нас оловянные латуни. Они применяются в судостроении, так как обладают повышенной коррозионной стойкостью в морской воде. А также примечательны они тем, что в них точно так же, как и в обычной латуни, образуются интерметаллидные фазы: γ (Cu_3Sn) и β ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) (обведены в красный и зелёный круги соответственно) (рис. 3). Два этих соединения образуются в результате эвтектоидных реакций² при охлаждении общего расплава. Кристаллы этих веществ делают сплав хрупким, поэтому, чтобы избежать их образования, содержание олова в латунях ограничивают двумя процентами, так как именно с этого значения концентрации начинают появляться вкрапления соответствующих интерметаллидов.

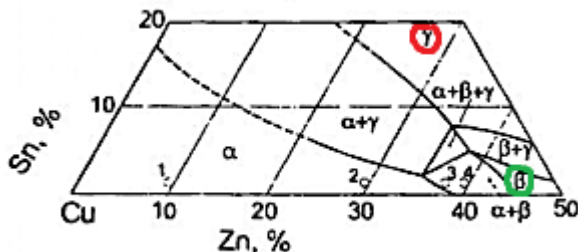


Рис. 3. Разрез диаграммы состояний системы Cu – Zn – Sn при 500 °C [2]

¹ Антифрикционные материалы – это материалы, обладающие низким коэффициентом трения.

² Эвтектоидная реакция – это химическая реакция, в которой твёрдое вещество при охлаждении одновременно превращается в две другие твёрдые фазы.

Из всех медных сплавов латуни больше всего представлены в промышленности. Они применяются во многих отраслях производства, начиная от судостроения и заканчивая декоративными вставками в мебели. Однако латунь, наравне с мельхиором, можно назвать сплавом современности, так

Бронза

Бронза известна человечеству многие столетия. Первые бронзовые изделия датируются пятым тысячелетием до нашей эры. На протяжении очень долгого промежутка времени она являлась основным конструкционным материалом, применяемым для изготовления орудий труда, оружия и доспехов. Но почему же она была так популярна в древние времена? Одним из главных преимуществ всех бронз над чистой медью является температура плавления. У чистой меди она составляет 1083 °С, в то время как, например, у оловянно-фосфорной бронзы она на 200 ° ниже, что существенно облегчает процесс обработки и литья.

Первым медным сплавом, изготавливаемым человеком, было мышьяковая бронза. Её основным преимуществом перед чистой медью стала её твердость. Именно с появлением мышьяковой меди связан большой прогресс в оружейном деле человечества. Например, в это время появляется новый тип оружия – кинжал. Занимателен также метод её изготовления. Дело в том, что медь, как было сказано ранее, плавится при температуре 1083 °С, а мышьяк возгоняется уже при 617 °С. Следовательно, получение мышьяковой бронзы путём прямого смешения мышьяка и меди невозможно. Мышьяк будет просто вылетать из расплавленного металла. Поэтому вместо обычного мышьяка древние металлурги использовали его соединения, в частности, мышьяковый колчедан FeAsS, который, вероятно, перед применением нагревали, чтобы удалить серу.

С точки зрения металлургии бронзы – это двойные или составные³ медные

³ Двойные сплавы – сплавы, состоящие из двух металлов. Составные сплавы – сплавы, состоящие из более чем двух металлов.

как в древности она хоть и производилась, но объёмы этого производства не могли сравниться с объёмами производства другого медного сплава, в честь которого назван целый период истории человеческой цивилизации – бронзы. О ней и пойдет дальнейший рассказ.

сплавы, главными легирующими элементами которых являются различные металлы, кроме цинка и никеля. По химическому составу бронзы подразделяют на два класса: оловянные, в которых основным и легирующим элементом является олово, и безоловянные, например, кремнистые, кадмиевые, фосфорные и т.д.

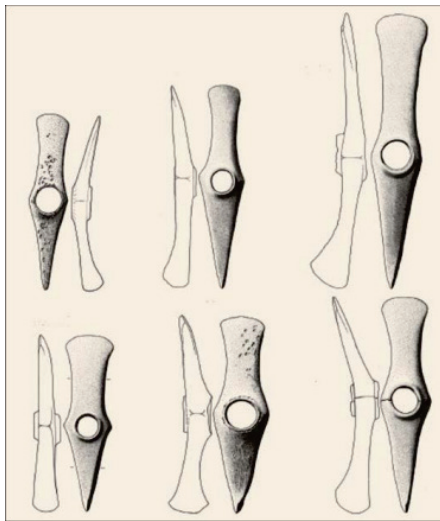


Рис. 4. Бронзовые топоры из Ясладани [4]

В современной промышленности большое распространение получили алюминиевые бронзы. Благодаря главному легирующему элементу алюминию данный тип сплавов обладает сравнительно низкой плотностью (7500 кг/м³) и низкой теплопроводностью. За счет этих свойств алюминиевые бронзы нашли свое применение в космической отрасли, авиа- и судостроении. Для химика они тоже могут представлять определенный интерес.

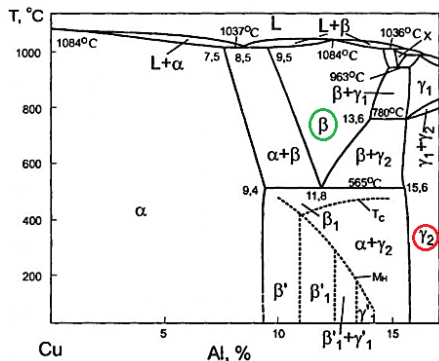


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Cu – Al [2]

Например (рис. 5), в β -фазе (обведена в зелёный круг) образуется твёрдый раствор на основе электронного соединения Cu_3Al , имеющего объёмно-центрированную кубическую кристаллическую решётку. А в γ_2 -фазе (обведена в красный круг) присутствует соединение Cu_9Al_4 .

Мельхиор

Мельхиор носит название, происходящее от имён его создателей – французов Майо и Шорье, получивших его в 1819 году. Сейчас этот сплав в основном используется в монетном и ювелирном деле, а также употребляется в электронике при производстве резисторов и в судостроении из-за своей большой коррозионной устойчивости в морской воде.

Мельхиор – это двойной или более сложный сплав (в зависимости от марки) на основе меди, основным легирующим компонентом которого является никель. Сплав является твердым раствором, поэтому хорошо обрабатывается давлением. Для повышенной коррозионной стойкости к нему добавляют марганец и железо. Так, например, монетным сплавом считается система Cu – Ni – Fe – Mn.

Его электронная плотность равна 21/13, что означает, что соединение имеет сложную кристаллическую решётку. Напомним, что объёмно-центрированной кубической решётке соответствует электронная плотность, равная 3/2.

Следует отметить, какой всё-таки удивительный путь сквозь века и тысячелетия прошла бронза. Раньше её использовали для изготовления топоров и наконечников копий, с помощью которых человек отвоёвывал у природы ресурсы, необходимые для выживания. Теперь бронза помогает нам завоевывать космос. Однако некоторые функции бронза сохранила и до наших дней – главным образом, использование в монетном деле. До сих пор некоторые монеты, выпускающиеся, как правило, лимитированными изданиями, изготавливают из бронзы. Но раз уж мы заговорили про монетные металлы, нельзя не упомянуть еще об одном медном сплаве – о мельхиоре.

Стоит отметить, что мельхиор – довольно дорогой в производстве сплав, поэтому большого применения в промышленности он не нашел.

Металлургия меди является неотъемлемой частью истории человечества. Медь была одним из первых металлов, которые освоил человек, и первым компонентом для создания сплавов. Долгое время наши технологии были неразрывно связаны с медными сплавами, и до сих пор мы открываем для себя что-то новое, изучая их удивительные свойства, подбирая нужные для нас комбинации элементов и создавая что-то новое. Надеемся, в этой статье мы смогли приоткрыть завесу тайны меди и её сплавов. Несомненно, впереди нас ждёт еще множество открытий, которые не обойдутся без участия этих материалов.

Литература

1. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2. – М.: Академия, 2007. – 400 с.

2. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
3. Богдан Т.В. Описание кристаллических структур металлов в терминах шаровых упаковок и кладок. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015. – 29 с.
4. Бронзовый век. Европа без границ. Четвертое – первое тысячелетия до н. э.: каталог выставки. / Государственный Эрмитаж, Государственный Исторический музей, Государственный музей изобразительных искусств им. А.С. Пушкина, Государственные музеи Берлина Прусское культурное наследие. Под ред. Ю.Ю. Пиотровского. – Изд-во «Чистый лист», 2013. – 648 с.
5. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. – М: Металлургия, 1986. – 544 с.
6. Дубинин Г.Н., Авраамов Ю.С. Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы. – М.: Машиностроение, 1973. – 296 с.