

Električne lastnosti zlitin v ternernem sistemu Pd-Cu-Zn

Electrical properties of ternary Pd-Cu-Zn alloys

M. Doberšek, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

I. Kosovinc, *FNT — Katedra za metalografijo, Univerza Ljubljana*

Raziskovali smo "plemenitenje medi" s paladijem, kar v bistvu označuje vpliv te kovine na lastnosti zlitin v sistemu Cu-Zn. Plemenitenje smo zasledovali z meritvami električne upornosti zlitin. Meritve smo izvedli na zlitinah Cu-Zn z dodatki 2.0, 5.0 in 10 at.% paladija. Naši rezultati specifičnih električnih upornosti zlitin z vsebnostjo paladija do 5 at.%, v trendu naraščanja krivulje električne upornosti ne kažejo bistvenih sprememb, s pripombo, da je ona z naraščajočim deležem paladija precej večja. Izmerjena minimalna električna upornost pri zlitini Cu75Zn15Pd10 je posledica procesov red-nered in ne samo interakcije atomov paladija in cinka.

Ključne besede: ternerni sistem, plemenite kovine, plemenitenje, električna prevodnost

The nobleization of brass characterized essentially by the effect of paladium on Cu-Zn alloys. The nobility level was investigated by the measurements of electrical conductivity. Electrical conductivity of Cu-Zn alloys with 2.0, 5.0 and 10 at.% paladium addition was measured. No essential change was observed in the relationship between specific electrical resistance and zinc content of the alloys with paladium addition up to 5 at.%. On the contrary, alloys with 10 at.% Pd addition show a clear discontinuity with the minimum of specific electrical resistance at 15 at.% zinc. This minimum of resistance results from process orderdisorder, and not only interactions between paladium and zinc atoms.

Key words: ternary system, precious metals, nobleization, electrical conductivity

1 Uvod

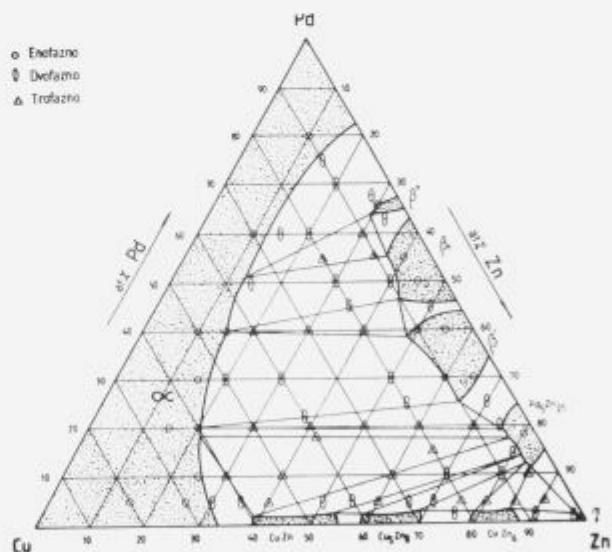
V literaturi se pojavlja termin "plemenitenje medi", pri čemer mislimo vpliv paladija na zlitine sistema Cu-Zn. S tem postopkom naj bi dosegli boljše električne, korozijske in druge lastnosti, kar ima v praksi svoj poseben pomen. Paladij je poznan po svojih antikorozijskih lastnostih.

Ker ustreznih podatkov za zlitine Cu-Zn z nizkimi vsebnostmi paladija v literaturi nismo zasledili, smo raziskali vpliv malih vsebnosti paladija na specifično električno upornost zlitin, ki sodijo v področje α in $(\alpha + \beta)$ medi. V trokomponentnem sistemu Pd-Cu-Zn¹ (slika 1), smo izbrali zlitine v ternernem prostoru z do 15 at.% paladija in določili njihove specifične električne upornosti. Iz tega področja smo izbrali zlitine za meritve specifične električne upornosti v enofaznem α -Cu(Pd,Zn), v dvofaznem $(\alpha + \text{CuZn})$ in v trofaznem prostoru $(\alpha + \text{CuZn} + \text{Pd}_5\text{Zn}_{21})$ sistema Pd-Cu-Zn.

2 Eksperimentalno delo

Za izdelavo zlitin smo uporabili paladij v obliki traku, čistine 99.99%. Elektrolitski baker je bil v obliki granul, prav tako cink, ki je imel stopnjo čistosti 99.9%. Zlitinam v sistemu Cu-Zn z vsebnostjo od 0-35% at.% Zn smo dodajali 2.0, 5.0 in 10 at.% Pd. Zlitine smo stalili v evakuiranih kvarčnih cevkah v srednje frekvenčni peči moči 10 kVA. Pri izdelavi zlitin izgube vsled iztehte in izgora niso presegle vrednosti 0.1 m % zatehte, zato zlitin kemično nismo analizirali.

Regulusi zlitin so bili homogenizacijsko žarjeni pri 600°C in nato predelani v hladnem stanju. Meritve



Slika 1. Neizotermni presek skozi fazni diagram Pd-Cu-Zn.

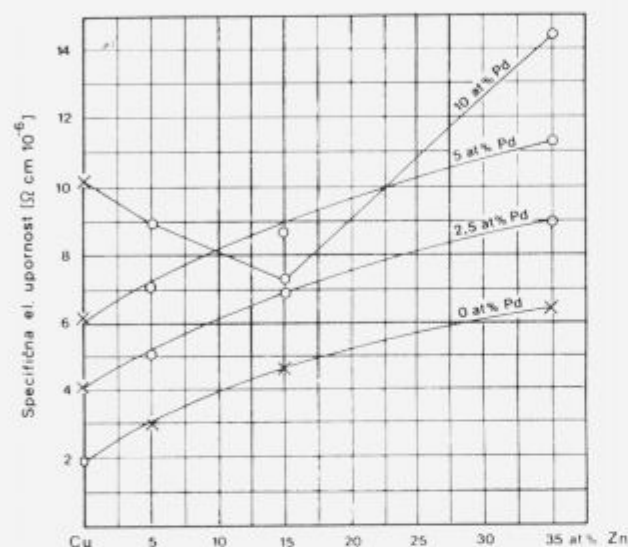
Figure 1. Nonisothermal section of phase diagram Pd-Cu-Zn system.

specifične električne upornosti so bile izvedene na žicah $\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 0.5 \text{ m}$, ki so bile mehko žarjene pri 600°C v evakuiranih kvarčnih cevah ter nato gašene v ledeno mrzli vodi. Električne meritve smo izvedli na napravi Siemens-Wheatstone-Thomson mostu pri konstantni napetosti in pri temperaturi 20°C. Za umerjanje naprave smo izmerili specifično električno upornost čistega srebra (99.9%) ter elektrolitskega bakra (oba v mehko žarjenem stanju).

Vrednost specifične električne upornosti za srebro znaša $1.64 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, za baker pa $1.72 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Odstopanje od literaturnih podatkov² je pripisati verjetno manjši čistosti vzorcev. Naše izmerjene vrednosti električne specifične upornosti zlitin v sistemu Cu-Pd se ujemajo z meritvami avtorjev Jaumot in Sawatsky³. Prav tako se ujemajo naše meritve specifične električne upornosti zlitin v sistemu Cu-Zn brez dodatka paladija z literaturnimi podatki⁴.

3 Obravnava rezultatov

Iz diagrama (slika 2) je razvidno, da z naraščajočim deležem cinka v zlitinah narašča specifična upornost le-teh. Dodajanje cinkovih atomov bakru prispeva k polnjenju prve Brillouinove cone. S tem je ovirano gibanje prevodnih elektronov, kar ima za posledico znižanje električne prevodnosti zlitine.



Slika 2. Vpliv Zn in Pd na specifično električno upornost medenine.
Figure 2. The influence of Zn and Pd on specific electrical resistance of brass.

Dodatek paladija čistemu bakru prav tako poveča upornost zlitine, kar si razlagamo s porabo dela prostih elektronov za preskok v nepopolno zasedeno 4d lupino prehodnega elementa, s tem pa se zmanjša število prevodnih elektronov.

S predpostavko, da bi del valenčnih elektronov cinka zasedel nepopolno 4d lupino paladija, bi se gibljivost valenčnih elektronov v zmesnih kristalih povečala, s tem pa bi se povečala električna prevodnost zlitin.

Iz diagrama (slika 2) so razvidni rezultati meritev specifične električne upornosti pri zlitinah bakra z 0–35 at.% cinka in vsebnosti paladija 2,0, 5,0 in 10 at.%. V kristalni mreži bakra predstavljajo cinkovi in paladijevi atomi tuje atome. Z dodajanjem paladija do 5 at.% k zlitinam Cu-Zn, ni opaziti bistvene spremembe v specifični električni

upornosti, čeprav je zlitina Cu₆₀Zn₃₅Pd₅ dvofazna s prisotnima fazama: faza β (CuZn) in faza α Cu(Pd,Zn). Pri zlitinah z 10 at.% paladija in pri dodatku cinka do 15 at.% pade specifična električna upornost. Iz diagrama je razvidno, da znaša slednja v zlitini CuPd₁₀ $10.2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀, ki leži v monofaznem področju ternernih zmesnih kristalov Cu(Pd,Zn), pa je dosežena vrednost $7.3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Ta maksimum prevodnosti lahko razložimo s stopnjo povečanega reda v zmesnih kristalih Cu(Pd,Zn), ki je v rentgenogramu te zlitine nakazan z določeno intenziteto nadstrukturnega linijskega sistema. Avtorja Jaumot in Sawatsky poročata o urejanju zmesnih kristalov v zlitinah sistema Cu-Pd³. Naše meritve specifične električne upornosti izbranih zlitin pa kažejo, da proces red-nered sega tudi v ternerni prostor. Zdi se, da je pojav urejanja kristalov Cu(Pd), ob prisotnosti cinka izrazitejši, temperatura transformacije pa reda velikosti kot v sistemu Cu-Pd. Vsekakor je opazen prodor urejenih struktur v ternernem področju pomembnem za določitev termo-mehanskih pogojev predelave teh zlitin. Iz diagrama (sl. 2) vidimo, da v zlitinah z 10 at.% Pd po maksimalni prevodnosti električna upornost zopet narašča in doseže pri zlitini Cu₅₅Zn₃₅Pd₁₀ vrednost $14.4 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Ta zlitina je fazno sestavljena iz intermetalnih faz CuZn, Pd₅Zn₂₁ in neurejenih zmesnih kristalov α-Cu(Pd,Zn), kar verjetno prispeva tudi k povečanju električne upornosti.

4 Zaključek

Določili smo vpliv dodatkov paladija na specifično električno upornost zlitin sistema Cu-Zn, ki so za prakso zanimive.

Naše meritve specifične električne upornosti zlitin z vsebnostjo paladija do 5 at.% v trendu naraščanja krivulje upornosti ne kažejo bistvenih sprememb, s pripombo, da je ona z naraščajočim deležem paladija precej večja. Krivulja specifične električne upornosti zlitine z 10 at.% paladija, kaže nezveznost pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀ (enofazno področje ternernih zmesnih kristalov α), kjer je dosežena minimalna vrednost $7.3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Določena maksimalna prevodnost pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀ je posledica procesa red-nered v osnovni celici A1, ne pa samo interakcije atomov paladija in cinka.

Podani rezultati so pričetek sistematičnih raziskav vpliva dodatkov paladija na oplemenitenje zlitin sistema Cu-Zn, pri čemer nismo ugotovili pričakovanega vpliva nizkih vsebnosti paladija (pod 3 at.%) na povečanje električne prevodnosti zlitin.

5 Literatura

- M. Doberšek, I. Kosovinc: Das Dreistoffsystem Pd-Cu-Zn. Zf. Metallkunde 1989, H 9.
- Dotuco, Datenbuch 1974, s. 10.
- F.E. Jaumot, A. Sawatsky: Order-Disorder, Acta Metallurgica, Vol. 4, 1956, p. 127–144.
- K. Dies: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer, Verlag, Berlin, 1967.