

ВПЛИВ СУРМИ НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОВЕКТИЧНИХ МІДНО-ФОСФОРИСТИХ СПЛАВІВ

С.В. Максимова, А.М. Писарєв, П.В. Ковальчук, В.В. Воронов

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлено результати досліджень доевтектичних сплавів системи Cu–P–Sb. З використанням високотемпературного диференційного термічного аналізу визначено температурний інтервал плавлення. Встановлено, що легування сурмою мідно-фосфористого доевтектичного сплаву забезпечує зниження температури солідусу і ліквідусу. На основі експериментальних та літературних даних побудовані поверхні ліквідусу і солідусу потрійних сплавів. Мікрорентгеноспектральним аналізом визначено хімічний склад і кількість структурних складових сплаву Cu-6,29P-1,97Sb. Показано вплив сурми на технологічні і механічні властивості, а також морфологію литих потрійних доевтектичних мідно-фосфористих сплавів. Бібліогр. 10, табл. 2, рис. 6.

Ключові слова: мідно-фосфористі доевтектичні сплави, сурма, температура солідусу і ліквідусу, мікроструктура, межа міцності на розтяг

У сучасному машинобудуванні широко застосовуються сплави на основі міді, які відрізняються хімічним складом, фізичними та механічними властивостями. Для їх з'єднання часто використовують паяння, що дозволяє зберегти вихідну структуру основного металу і забезпечує задані механічні характеристики. В якості припоїв використовують сплави системи мідь–срібло, які характеризуються прийнятним температурним інтервалом плавлення, достатньою пластичністю і міцністю [1]. До недоліку срібних припоїв відноситься їх висока вартість, що підвищує кінцеву ціну виробів. Економічна недоцільність використання даних припоїв часто сприяє розширенню застосування більш дешевих припоїв на основі системи мідь–фосфор. В даний час сплави на мідно-фосфористій основі евтектичного і доевтектичного складу є більш пер-

спективними заміниками срібномістких припоїв [1–4]. Вони мають порівняно низьку температуру плавлення [5] і хороші фізико-технологічні властивості (рис. 1, а, б).

Для міді фосфор є хорошим розкислювачем (за лишкового вмісту кисню близький до нуля), внаслідок утворення фосфідів міді підвищується твердість бінарних сплавів. Фосфор істотно знижує температуру плавлення, покращує текучість і зносостійкість припою. Однак сплави евтектичного складу надзвичайно крихкі (рис. 1, б). З метою збереження високих пластичних властивостей і зниження температури плавлення припоїв системи мідь–фосфор, що містять 3...6 мас.% фосфору, використовують додаткове легування іншими елементами: сріблом, цинком, оловом, сурмою [4].

Досвід останніх десятиліть показав, що в багатьох випадках такі припої можна застосовувати

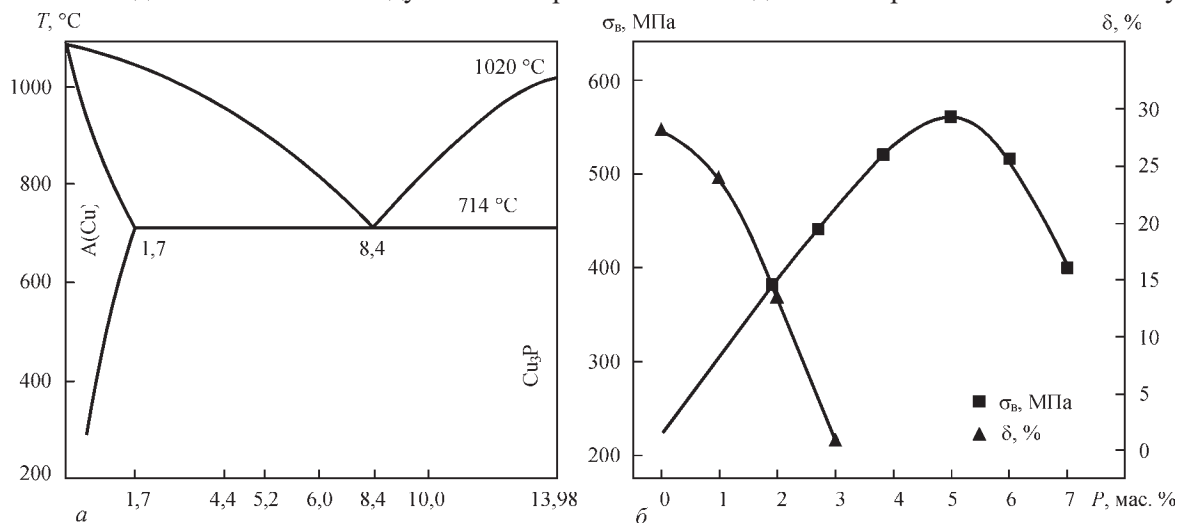


Рис. 1. Часткова діаграма стану системи Cu–P (а) і механічні властивості подвійних сплавів (б) [5, 6]

Максимова С.В. – <https://orsid.org/0000-0003-0158-5760>, Ковальчук П.В. – <https://orsid.org/0000-0002-2313-5982>,

Воронов В.В. – <https://orsid.org/0000-0002-0410-1154>

© С.В. Максимова, А.М. Писарєв, П.В. Ковальчук, В.В. Воронов, 2020

для паяння більшості кольорових металів і сплавів. Одним з елементів, що знижують температуру плавлення сплавів системи мідь–фосфор, є сурма. Можна припустити, що сурма, перебуваючи в одній групі періодичної таблиці Менделєєва з фосфором, може позитивно впливати на температуру плавлення і фазовий склад припою потрійної системи Cu–P–Sb.

У даній роботі представлено результати досліджень впливу сурми як одного з депресантів мідно-фосфористих припоїв, на температуру солідусу і ліквідусу, структуру і механічні властивості доєвтектичних сплавів системи мідь–фосфор.

Матеріали та методи досліджень. Експериментальні припої виплавляли в графітовому тиглі в лабораторній печі опору. Як шихту використовували фосфористу мідь МФ10 з вмістом 10,18 мас.% фосфору, мідь М1, сурму Су00. Концентрацію фосфору варіювали в межах від 3 до 6 %, сурми від 2 до 6 %. Після розплавлення компонентів сплав витримували до повного розчинення складових елементів. Для проведення хімічного аналізу і проведення металографічних досліджень експериментальних припоїв використовували литі заготовки.

Температуру плавлення експериментальних сплавів визначали з використанням установки високотемпературного диференційного термічного аналізу в середовищі гелію.

Металографічні дослідження проводили з використанням оптичної (Neophot 32) та електронної растрової мікроскопії (TescanMira 3 LMU). Розподіл хімічних елементів визначали методом локального мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford Instruments X-max 80 mm² із застосуванням програмного пакету INCA. Локальність мікрорентгеноспектральних вимірювань не перевищувала 1 мкм, зйомку мікроструктур проводили в зворотно-відображених електронах (BSE), що дозволяє досліджувати мікрошліфи без хімічного травлення.

Для проведення механічних випробувань використовували експериментальні припої в литому ста-

ні. З отриманих злитків виготовляли зразки МП2–6К за ГОСТ1497–73.

Результати досліджень та їх аналіз. Подвійні системи Cu–P, Cu–Sb вже добре вивчені і їх діаграми стану наведені в літературі [5]. Вони являють собою діаграми евтектичного типу. Евтектики утворюються між твердими розчинами і хімічними сполуками. Це дозволяє припустити, що в потрійній системі теж існує евтектична складова. Фосфор і сурма значно впливають на температуру плавлення мідних сплавів. При температурі 200 °С в міді розчиняється до 2 мас. % сурми. Тому легування мідних сплавів сурмою в даному концентраційному інтервалі не повинно викликати утворення додаткових фаз. У бінарних діаграмах спостерігаються круті лінії ліквідусу поблизу точок евтектичних перетворень [5].

У бінарній системі фосфор-сурма сполук сурми з фосфором не виявлено, але при охолодженні нижче 612 °С насичений розплав розпадається на тверду і газову фази [7]. У твердому стані фосфор і сурма не погіршують механічних властивостей міді [8, 9].

Відомо позитивний вплив сурми та фосфору на поверхневий натяг міді і температуру плавлення [9]. Введення цих елементів в мідь зменшує поверхневий натяг (рис. 2, а) і знижує температуру плавлення (рис. 2, б).

Високотемпературним диференційним термічним аналізом досліджуваних сплавів встановлено, що при додаванні в доєвтектичний сплав системи мідь–фосфор сурми спостерігається зниження температури солідусу і ліквідусу (табл. 1).

Так, збільшення кількості сурми з 1,5 до 5,64 мас.% при вмісті фосфору > 5,0 мас.% призводить до зниження температури солідусу з 655 до 620 °С. Температура ліквідусу при цьому теж знижується з 680 до 660 °С. Фактично, збільшення вмісту фосфору і сурми призводить до значного зниження температури солідусу і деякого зменшення температури ліквідусу в порівнянні з попередніми сплавами.

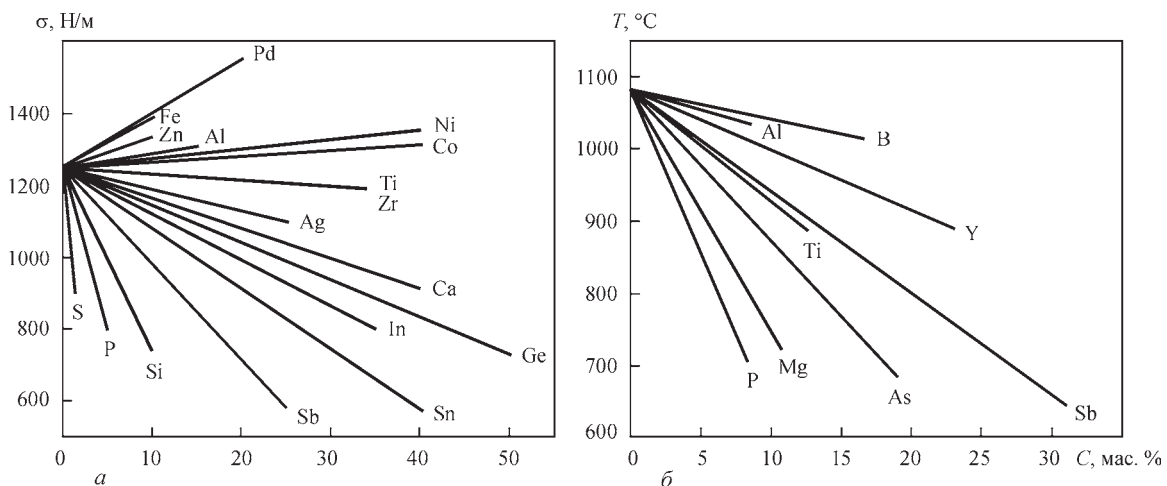


Рис. 2. Вплив хімічних елементів складу C на поверхневий натяг (а) і температуру плавлення міді (б) [8, 9]

На базі отриманих результатів високотемпературного диференційного термічного аналізу, літературних даних діаграм стану бінарних сплавів і з використанням математичних методів обробки даних побудовані поверхні ліквідусу (рис. 3, *a*) і солідусу (рис. 3, *б*) експериментальних сплавів.

Дані поверхні дозволяють скоротити кількість експериментів при виборі конкретного хімічного складу припою, який найбільш повно відповідає поставленим вимогам і заданим температурним інтервалам кристалізації. Вони добре корелюють з результатами, що отримані за допомогою регресійних моделей [10].

Дослідження розтікання по міді мідно-фосфористих припоїв, які леговані сурмою, показали, що одночасне підвищення концентрації фосфору і сурми призводить до збільшення площі розтікання (див. табл. 1). Максимальною площею розтікання характеризується доевтектичний сплав, який містить понад 5 % сурми і більше 6 % фосфору.

Результатами мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що мікроструктура литих сплавів, які містять 2 % сурми, утворена наступними фазами:

первинними дендритами α -твердого розчину фосфору і сурми в міді; фосфідом міді (Cu_3P) у вигляді темних включень і стрижневидною евтектикою, що складається з твердого розчину і фосфіду міді ($\alpha-Cu + Cu_3P$), яка виділяється в міждендритних ділянках (рис. 4, табл. 2).

Концентрація сурми в фосфіді міді перевищує її концентрацію в твердому розчині (див. табл. 2).

Таблиця 1. Фізико-технологічні властивості експериментальних сплавів системи $Cu-P$, що леговані сурмою

Номер сплаву	Вміст елементів, мас.%			Температура плавлення, °C			Площа розтікання, мм ²
	Cu	Sb	P	T_S	T_L	ΔT	
1	Основа	5,87	3,61	625	665	45	218,75
2		4,96	4,37	620	690	70	364,6
3		3,87	5,2	685	700	15	364,6
4		4,97	3,31	650	715	65	218,75
5		2,97	4,14	690	780	90	218,75
6		3,70	3,0	640	710	70	291,6
7		3,75	4,44	630	700	70	291,6
8		1,50	5,05	655	680	25	364,6
9		2,97	5,2	655	670	15	364,6
10		5,64	6,78	620	660	40	372,4

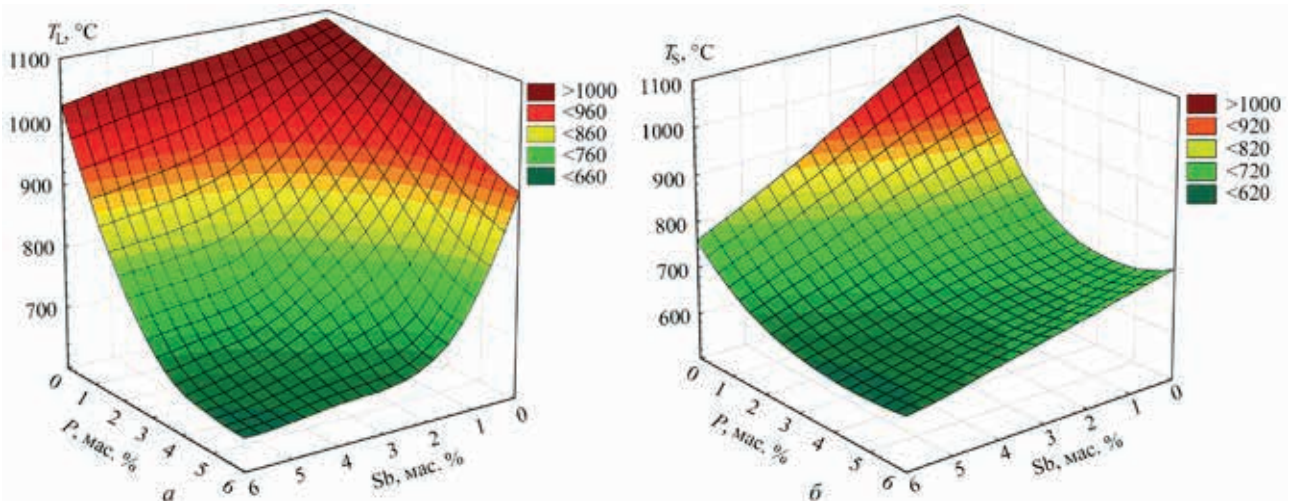


Рис. 3. Поверхні ліквідусу (*a*) і солідусу (*б*) сплавів системи $Cu-P-Sb$

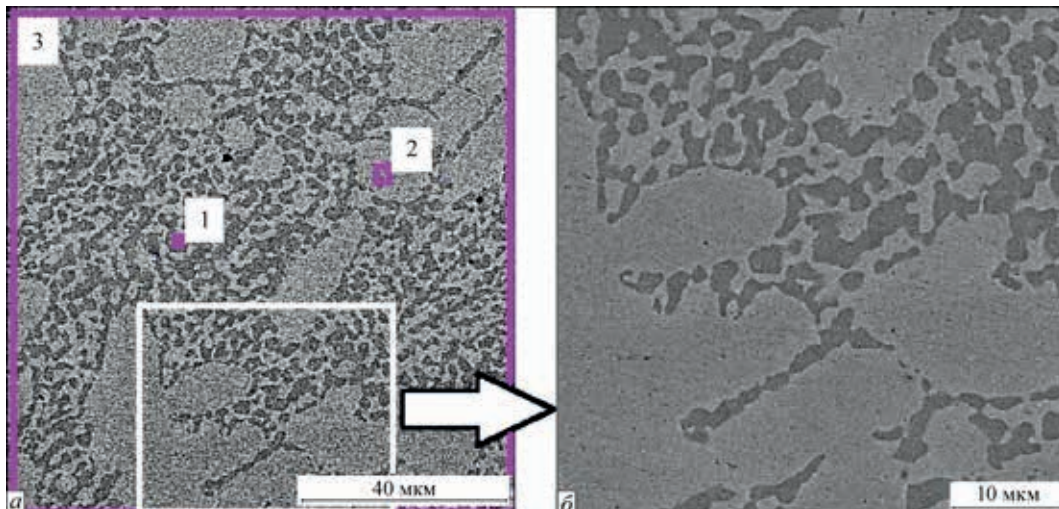


Рис. 4. Фази, в яких визначали хімічний склад (*a*) і мікроструктура (*б*) потрійного сплаву $Cu-6,29P-1,97Sb$

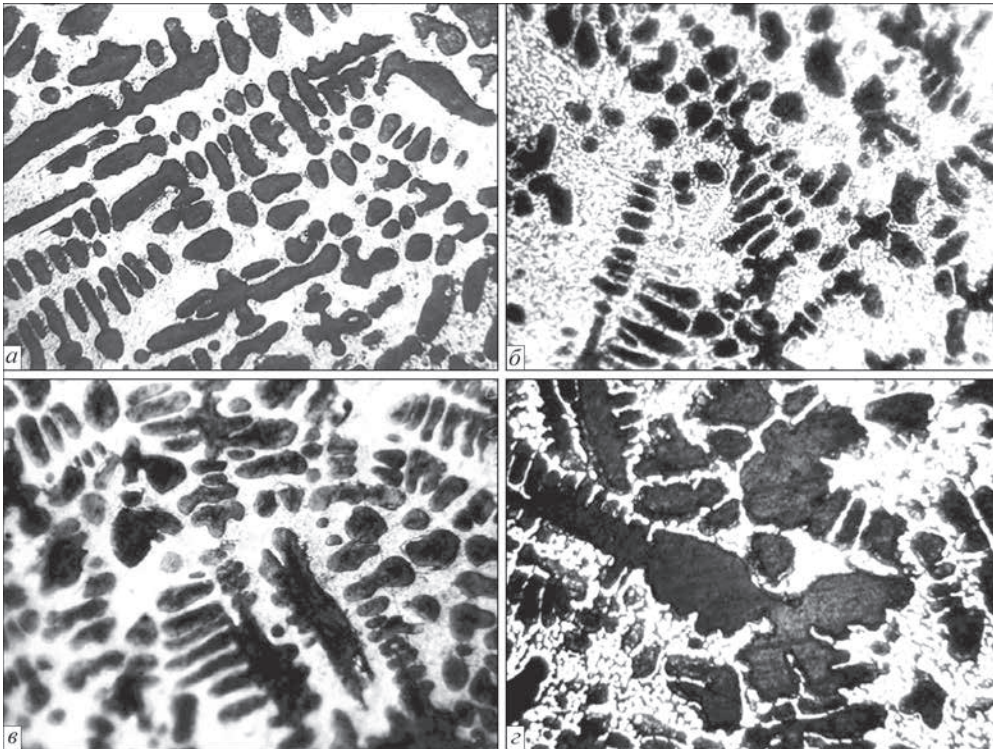


Рис. 5. Мікроструктура сплаву Cu–P–Sb при різному вмісті сурми: а – 0; б – 3; в – 4; з – 5 % і постійному вмісті фосфору 5 % мас. (×500, оптичний мікроскоп)

Таблиця 2. Хімічний склад структурних складових потрійного сплаву Cu-6,29P-1.97Sb, мас. %

Номер спектра	P	Cu	Sb
1	13,87	84,93	1,20
2	0,92	98,54	0,54
3	6,29	91,74	1,97

При дослідженні структури за допомогою оптичної мікроскопії виявлено, що в сплавах системи мідь–фосфор при постійному вмісті фосфору (5 %) зі збільшенням концентрації сурми морфологічні особливості зберігаються, але спостерігається збільшення частки твердого розчину на основі міді α -Cu і збільшення розмірів дендритів, що характерно для доєвтектичних сплавів (рис. 5).

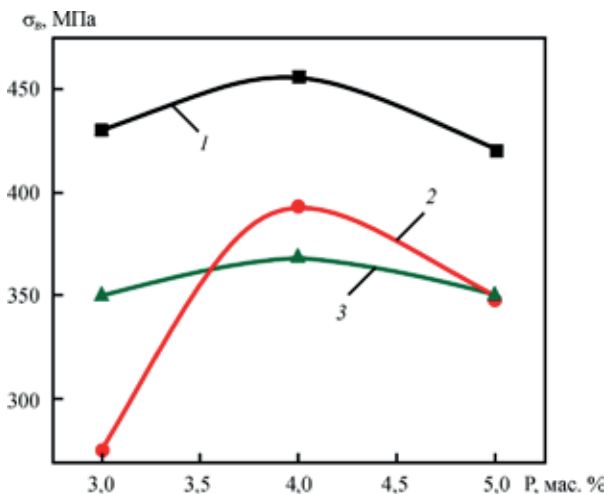


Рис. 6. Межа міцності експериментальних сплавів системи Cu–P–Sb в залежності від ступеня легування фосфором і сурмою: 1 – Sb = 3%; 2 – 4; 3 – 5

Механічні випробування припоїв при кімнатній температурі показали, що при концентрації фосфору 4 мас.% спостерігаються максимальні значення межі міцності на розтяг (σ_b) потрійних сплавів Cu–P–Sb, які містять 3, 4 і 5 мас.% сурми. Слід зазначити, що подальше збільшення кількості сурми в доєвтектичному мідно-фосфористому сплаві, який містить до 5 % фосфору, призводить до зниження межі міцності (рис. 6).

Отримані результати досліджень показують, що прийнятними характеристиками міцності характеризуються доєвтектичні сплави мідь–фосфор, в яких концентрація сурми не перевищує 3 мас.%. У свою чергу, зниження вмісту фосфору (≤ 3 мас.%) і сурми (≤ 2 мас.%) сприяє значному зростанню температури паяння і погіршенню розтікання припоїв.

Припої системи Cu–P–Sb успішно випробувані при паянні ряду виробів і окремих вузлів з міді і її сплавів в електротехнічній промисловості, а також різномірних матеріалів, зокрема, мідного сплаву з прецизійним сплавом 29НК. Дані припої забезпечують хороші експлуатаційні характеристики паяним конструкціям з корозійно-стійких мідно-нікелевих сплавів (мельхіорів), що застосовуються в морському суднобудуванні.

Висновки

Досліджено доєвтектичні сплави системи мідь–фосфор–сурма. Високотемпературним диференціальним термічним аналізом показано, що збільшення кількості сурми з 1,5 до 5,64 мас.% при вмісті фосфору $> 5,0$ мас.% призводить до зниження темпера-

тури солідусу і ліквідусу, відповідно, з 655 до 620 °С та з 680 до 660 °С. На базі експериментальних і літературних даних побудовані поверхні ліквідусу і солідусу доєвтектичних сплавів системи Cu–P–Sb.

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що основною структурною складовою доєвтектичних сплавів системи мідь–фосфор–сурма є первинні дендрити твердого розчину мідь–фосфор–сурма. У міждендритних областях виділяється стрижневидна евтектика, яка утворена фосфідом міді і твердим розчином на основі міді.

При постійній концентрації фосфору 4 мас.% в литих мідних сплавах, що леговані сурмою від 3 до 5 мас.% спостерігається максимальна міцність на розтяг. При подальшому збільшенні кількості сурми в доєвтектичному міднофосфористому сплаві, що містить до 5 % фосфору, відбувається зниження міцності, тому її концентрацію необхідно обмежувати.

Список літератури

1. Петрунин И. Е. (2003) *Справочник по пайке*. Москва, Машиностроение.
2. Pashkov, I.N., Pina, I.I., Shapiro, A.E. (2006) Properties and applications of Cu-based silver free brazing filler metals made by rapid solidification technique. *Proceedings of the 3rd International Brazing and Soldering Conference, San Antonio, Texas, USA*, pp 157–166.
3. Pashkov, I., Pashkov, A. (2012) Change in phase morphology and composition during the spreading of liquid alloy, which is actively interacting with base metal surface. *Proceedings of the 5th International Brazing and Soldering Conference, Las Vegas, Nevada, USA*, pp. 240–243.
4. Boutilier, J., Brown, N., Klidas, N. et al. (2018) Strength of Steel, Copper, and Brass Lap Joints Brazed by Silver-Based and Silver-Free Filler Metals. *Proceedings of the 7th International Brazing and Soldering Conference, New Orleans, USA*, pp. 360–366.
5. Дриц М. Е. (1979) *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди*. Москва, Наука.
6. Воздвиженский В. Н., Грачев В. А., Спасский В. В. (1984) *Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении*. Москва, Машиностроение.

7. Лякишев Н. П. (1999) *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник: в 3 т. Т. 3. Кн. 1. Москва, Машиностроение.
8. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. (1974) *Промышленные цветные металлы и сплавы*. Москва, Metallurgy.
9. Сучков Д. И. (1967) *Медь и ее сплавы*. Москва, Metallurgy.
10. Писарев А. Н. Дорошенко Л. К., Сафронова Е. А. (1992) Медный угол плавкости системы медь–фосфор–сурьма. *Физическая химия и технология фосфидов фосфорсодержащих сплавов*. В 2-х частях. Часть 2. Алма-Ата, Гылым, 18–22.

References

1. Petrunin, I.E. (2003) *Handbook on brazing*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
2. Pashkov, I.N., Pina, I.I., Shapiro, A.E. (2006) Properties and applications of Cu-based silver free brazing filler metals made by rapid solidification technique. *In: Proc. of the 3rd Int. Brazing and Soldering Conf.* (San Antonio, Texas, USA), 157–166.
3. Pashkov, I., Pashkov, A. (2012) Change in phase morphology and composition during the spreading of liquid alloy, which is actively interacting with base metal surface. *In: Proc. of the 5th Int. Brazing and Soldering Conf.* (Las Vegas, Nevada, USA), 240–243.
4. Boutilier, J., Brown, N., Klidas, N., Alexandrov, B.T., Shapiro, A.E. (2018) Strength of steel, copper, and brass lap joints brazed by silver-based and silver-free filler metals. *In: Proc. of the 7th Int. Brazing and Soldering Conf.* (New Orleans, USA), 360–366.
5. Drits, M.E. (1979) *Binary and multicomponent systems based on copper* (Reference). Moscow, Nauka [in Russian].
6. Vozdvizhensky, V.N., Grachev, V.A., Spassky, V.V. (1984) *Casting alloys and their melting technology in mechanical engineering*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
7. Lyakishev, N.P. (1999) *State diagrams of binary metal systems*. In: Refer. book: 3 vol.. V.3. Book.1. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
8. Smiryagin, A.P., Smiryagina, N.A., Belova, A.V. (1974) *Industrial nonferrous metals and alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
9. Suchkov, D.I. (1967) *Copper and its alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
10. Pisarev, A.N., Doroshenko, L.K., Safronova, E.A. (1992) Copper fusibility angle of the copper-phosphorus-antimony system. *In: Physical chemistry and technology of phosphides of phosphorus-containing alloys*. In: 2 parts. Pt 2. Alma-Ata «Gylym», 18–22 [in Russian].

INFLUENCE OF ANTIMONY ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PRE-EUTECTIC COPPER-PHOSPHORIC ALLOYS

S. V. Maksymova, A. N. Pisarev, P. V. Kovalchuk, V. V. Voronov

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

The results of investigations of pre-eutectic alloys of the Cu – P – Sb system are presented. The melting temperature interval was determined using high-temperature differential thermal analysis. It was found that antimony alloying of copper-phosphorus pre-eutectic alloy provides a decrease in the temperature of solidus and liquidus. On the basis of experimental and literature data, the surfaces of liquidus and solidus of ternary alloys were constructed. Using micro-X-ray spectral analysis, the chemical composition and a number of structural components of the Cu - 6.29P - 1.97Sb alloy were determined. The influence of antimony on technological and mechanical properties, as well as morphology of cast ternary pre-eutectic copper-phosphorous alloys is shown. 10 Ref., 2 Tabl., 6 Fig.

Key words: copper-phosphorous pre-eutectic alloys, antimony, temperature of solidus and liquidus, microstructure, strength

Надійшла до редакції
30.09.2020