

## PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.66.Dk, 61.72.Mm, 61.72.S-, 81.20.Vj, 81.30.Fb, 81.70.Jb

### Вплив кобальту на структуру і технологічні властивості сплавів системи Cu–Mn

С. В. Максимова, П. В. Ковальчук, В. В. Воронов

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
вул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Київ, Україна*

Високотемпературним диференціальним термічним аналізом встановлено, що збільшення концентрації кобальту в мідно-марганцевому сплаві призводить до підвищення температур солідусу і ліквідусу та до розширення температурного інтервалу плавлення. Сплав Cu–Mn–Co в литому стані характеризується литою дендритною структурою. Підвищення кількості кобальту в сплаві мідь–марганець сприяє підвищенню його мікротвердості. При розтіканні сплавів даної системи по ковару спостерігається збільшення крайового кута змочування від 8° до 26° при підвищенні концентрації кобальту з 0,5% до 4,5%. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що при кристалізації припою на підкладці основного металу (в нерівноважних умовах) формується структура твердого розчину на основі міді з включеннями дисперсної фази, яка збагачена залізом.

**Ключові слова:** сплави системи мідь–марганець–кобальт, температурний інтервал плавлення, структура, мікротвердість, крайовий кут змочування, твердий розчин.

High-temperature differential thermal analysis is used to establish that an increase in cobalt concentration in a copper–manganese alloy leads to an increase in the solidus and liquidus temperatures and the expansion of the

---

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova  
E-mail: maksymova@kiev.paton.ua

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,  
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. Maksymova, P. Kovalchuk, and V. Voronov, Influence of Cobalt on the Structure and Technological Properties of Alloys of the Cu–Mn System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 10: 1365–1003 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.10.1365](https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365).

melting temperature range. The alloy Cu–Mn–Co in the cast state is characterized by a cast dendritic structure. An increase in the amount of cobalt in the copper–manganese alloy contributes to increasing its microhardness. During the spreading of alloys of this system along the Kovar, an increase in the interfacial angle from 8° to 26° is observed with an increase in the cobalt concentration from 0.5% to 4.5%. Local X-ray micro-spectrum analysis shows that when the brazing filler metal crystallizes on the base metal substrate (under non-equilibrium conditions), a copper-based solid solution structure with inclusions of the dispersed phase enriched in iron is formed.

**Key words:** alloys of copper–manganese–cobalt system, fusion range, structure, microhardness, wetting angle, solid solution.

Высокотемпературным дифференциальным термическим анализом установлено, что увеличение концентрации кобальта в медно-марганцевом сплаве приводит к повышению температур солидуса и ликвидуса и к расширению температурного интервала плавления. Сплав Cu–Mn–Co в литом состоянии характеризуется литой дендритной структурой. Увеличение количества кобальта в сплаве медь–марганец способствует повышению его микротвёрдости. При растекании сплавов данной системы по ковару наблюдается увеличение краевого угла смачивания от 8° до 26° при повышении концентрации кобальта с 0,5% до 4,5%. Локальным микрорентгеноспектральным анализом показано, что при кристаллизации припоя на подложке основного металла (в неравновесных условиях) формируется структура твёрдого раствора на основе меди с включениями дисперсной фазы, обогащённой железом.

**Ключевые слова:** сплавы системы медь–марганец–кобальт, температурный интервал плавления, структура, микротвёрдость, краевой угол смачивания твёрдый раствор.

*(Отримано 26 березня 2019 р.; остаточн. варіант — 8 липня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Для паяння різних матеріалів широко використовують в якості припоїв сплави на основі бінарної системи мідь–марганець, що характеризуються структурою твердого розчину [1–3]. На кривій ліквідусу діаграми стану системи мідь–марганець присутній мінімум з температурою плавлення 870°C при концентрації марганцю ~37 ат. % [1]. Відомо, що в бінарній системі мідь–марганець при температурі 400°C відбуваються процеси упорядкування, що призводять до утворення фази  $\text{MnCu}_5$  [4] і до підвищення міцності сплаву, що може позитивно відбиватися на механічних властивостях паяних з'єднань. Такі особливості даної системи сприятливі для застосування сплавів системи мідь–марганець в якості основи при розробці припоїв. Двокомпонентні припої використовують не часто. Сплави

системи мідь–марганець добре змочують більшість матеріалів, за-тікають в капілярні зазори, але в зв'язку з високою пружністю парів марганцю при нагріванні відбувається зміна хімічного складу припою, що відбивається на розтіканні по підкладці основного металу, формуванні структури паяних швів і, відповідно, механічних властивостях паяних з'єднань. З метою підвищення механічних характеристик паяних з'єднань застосовують додаткове легування припоїв даної системи іншими хімічними елементами [5–9]. До найбільш поширених відносяться нікель, залізо, кремній, кобальт.

В даній роботі представлені результати досліджень впливу кобальту на температурний інтервал плавлення мідно-марганцевих припоїв, їх мікроструктуру, мікротвердість, величину крайового кута змочування при розтіканні по основному металу, структуру паяних з'єднань з ковару.

## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні сплави виготовляли шляхом аргоно-дугового плавлення неплавким вольфрамовим електродом на холодній мідній підкладці в середовищі аргону високої чистоти (ТУ 2114-005-0024760-99). Рівномірність розподілу легуючих елементів по об'єму зливка досягалась за рахунок п'ятикратного переплаву.

Температури солідусу і ліквідусу отриманих сплавів визначали з застосуванням високотемпературного диференційного термічного аналізу (ВДТА) в тиглях, що виготовлені з оксиду цирконію. Принцип дії високотемпературного диференційного термічного аналізу (ВДТА) базується на визначенні різниці теплових ефектів при нагріванні досліджуваних зразків та еталону (монокристала вольфраму, в якому відсутні фазові перетворення в зазначеному температурному інтервалі). Нагрів і охолодження зразків проводили в захисному середовищі високочистого гелію з постійною швидкістю  $40^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ). Маса досліджуваного зразка складала  $1,25 \pm 0,05$  г.

Експерименти з розтікання припоїв по основному металу проводили в вакуумній печі з радіаційним нагрівом при розрідженні робочого простору  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па. Припої в кількості 0,3 г розміщували по центру підкладки основного металу і нагрівали до температури, що перевищує температуру ліквідусу на  $30^{\circ}\text{C}$  ( $\tau = 60$  с). Вимірювання крайового кута змочування проводили за допомогою оптичного мікроскопу та програми КОМПАС-3D v17.

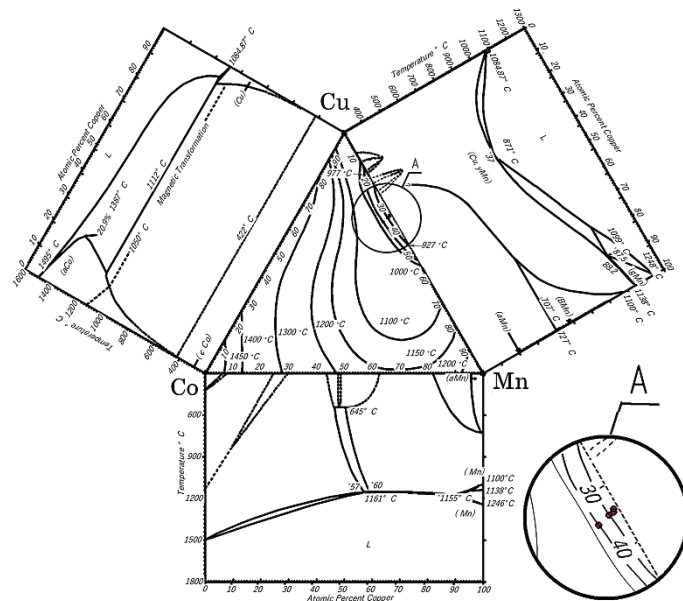
Металографічні дослідження і мікрорентгеноспектральний аналіз сплавів проводили на зразках після визначення температурного інтервалу плавлення, при цьому всі сплави були охолоджені до кімнатної температури з однаковою швидкістю. За стандартною методикою готували мікрошліфи і проводили дослідження їх мікроструктури з застосуванням скануючого електронного мікроскопу

TescanMira 3 LMU. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford Instruments X-max 80 мм<sup>2</sup> вивчали розподіл елементів в окремих фазах. Шліфи досліджували без хімічного травлення в режимі (BSE). Локальність вимірювань складала до 1 мкм. Мікротвердість *HV* визначали з застосуванням твердоміра М-400 фірми «LECO» при навантаженні 0,05 Н і часу навантаження 5 с.

В якості основного металу використовували сплав 29НК, який відноситься до групи прецизійних сплавів, що характеризуються точним хімічним складом і заданими фізико-механічними властивостями. Зокрема, він має термічний коефіцієнт лінійного розширення (т.к.л.р.) такий, як і у боросилікатного скла, що сприяє його застосуванню в оптичних приладах і може експлуатуватись в широкому діапазоні температур.

### 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для визначення впливу кобальту на структуру і властивості мідно-марганцевих сплавів використовували сплави, які знаходяться в



**Рис. 1.** Область розташування експериментальних сплавів в потрійній системі мідь–марганець–кобальт.

**Fig. 1.** Location of experimental alloys in the triple copper–manganese–cobalt system.

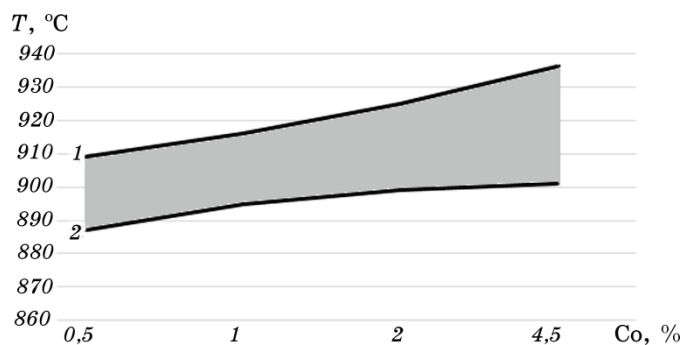
**ТАБЛИЦЯ 1.** Експериментальні сплави та їх інтервали плавлення.**TABLE 1.** Experimental alloys and their melting intervals.

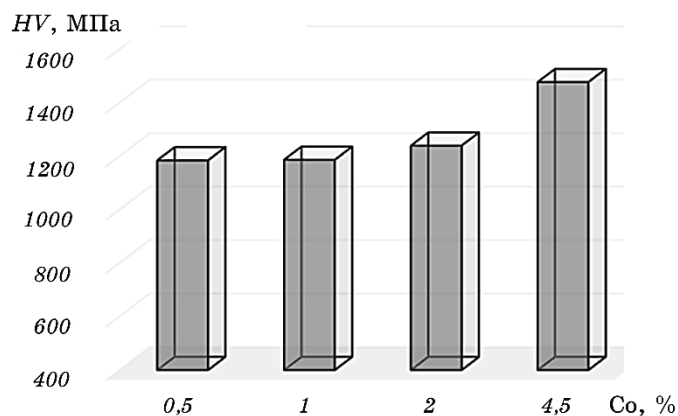
№ сплаву	Система, % мас.	Інтервали плавлення, °C
1	Cu–33,75Mn–0,5Co	887–909
2	Cu–33,6Mn–1,0Co	895–916
3	Cu–33,3Mn–2,0Co	899–925
4	Cu–32,5Mn–4,5Co	901–936

мідному куті потрійної [10] системи мідь–марганець–кобальт (рис. 1, табл. 1).

Аналіз отриманих даних з диференційного термічного аналізу показує, що легування бінарного сплаву мідь–марганець кобальтом впливає на температуру фазових перетворень і інтервали плавлення (табл. 1). Температура солідусу сплаву, що містить 0,5% кобальту, становить 887°C, а ліквідусу — 909°C. В сплаві № 3, що містить 2% кобальту, температура солідусу підвищується незначно — на 12°C, а ліквідусу — на 26°C. Результати високотемпературного диференційного аналізу свідчать про те, що підвищення температури плавлення сплавів системи мідь–марганець знаходиться в прямій залежності від концентрації кобальту: чим більша концентрація кобальту, тим вища температура солідусу і ліквідусу (рис. 2). При цьому розширюється інтервал плавлення сплавів.

Зі збільшенням кількості кобальту в литих мідно-марганцевих сплавах до 4,5% відбувається підвищення їх мікротвердості, що більш наглядно проявляється при вмісті кобальту, який відповідає

**Рис. 2.** Залежність температури від вмісту кобальту: 1 — ліквідусу; 2 — солідусу.**Fig. 2.** Dependence of temperature on the content of cobalt: 1—liquidus, 2—solidus.

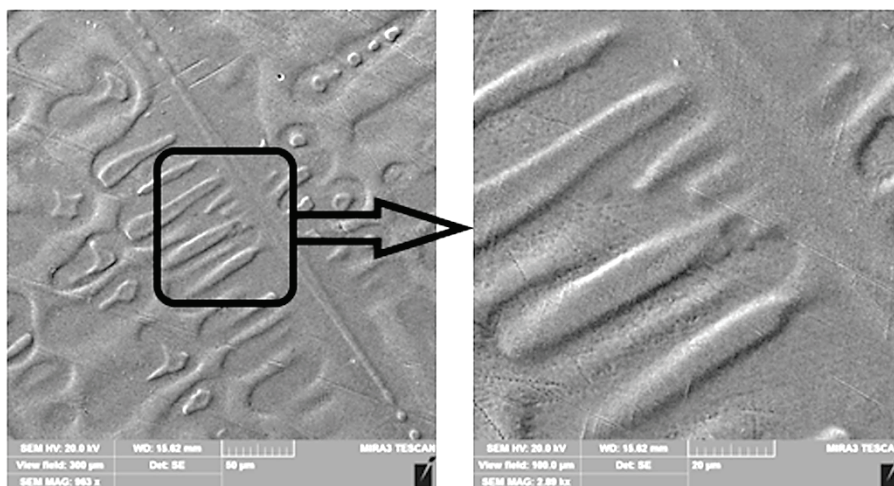


**Рис. 3.** Залежність мікротвердості сплавів системи Cu–Mn від вмісту кобальту.

**Fig. 3.** Dependence of the microhardness of alloys of the system Cu–Mn on the content of cobalt.

4,5% (рис. 3).

Структура сплавів подвійної системи мідь–марганець двофазна і містить два твердих розчини: основною фазою є твердий розчин на основі міді по границям зерен якого виділяються дендрити твердого розчину на основі марганцю [4]. Дисперсність фаз залежить від швидкості охолодження сплаву.

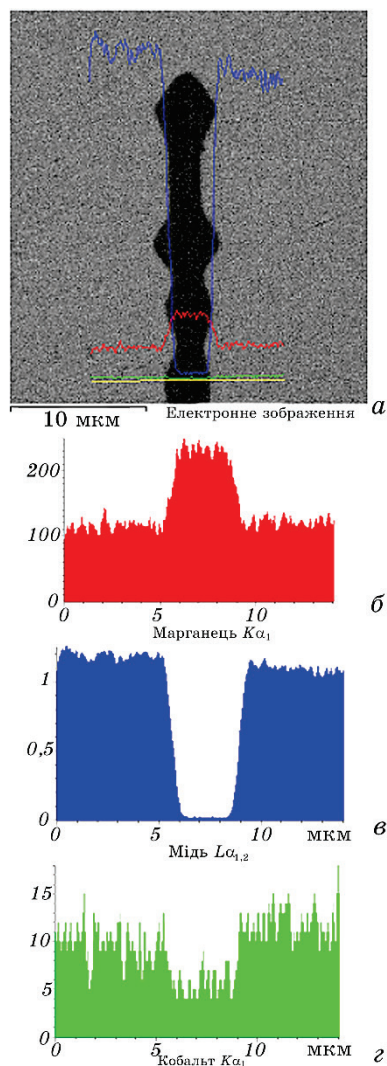


**Рис. 4.** Мікроструктура сплаву Cu–Mn–4,5Co.

**Fig. 4.** Microstructure of Cu–Mn–4.5Co alloy.

Потрійні сплави теж характеризуються литою дендритною структурою твердого розчину (рис. 4) з явно вираженою ліквіацією, що притаманна сплавам даної системи.

Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу показують (рис. 5) наявність твердих розчинів на основі  $\alpha$ -міді і  $\gamma$ -марганцю і добре співпадають з даними, що отримані шляхом ска-



**Рис. 5.** Електронне зображення мікроструктури (а) і спектри марганцю (б), міді (в) та кобальту (г).

**Fig. 5.** An electronic image of microstructure (a) and spectra of manganese (b), copper (c), and cobalt (d).



нування сплаву № 3 електронним променем перпендикулярно осі дендриту. Вони свідчать про неоднорідний розподіл елементів: спостерігається підвищення концентрації марганцю і синхронне зниження концентрації міді в дендриті (рис. 5, *a-z*).

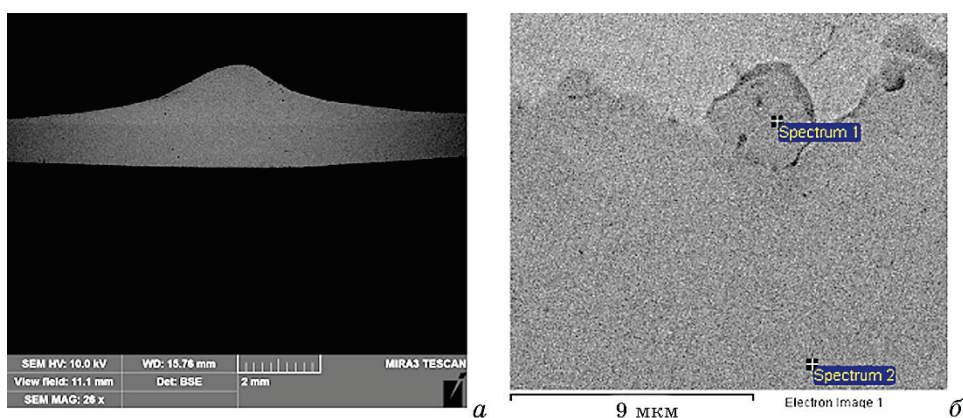
Кобальт входить переважно до твердого розчину на основі міді і його концентрація в дендриті незначно знижується (рис. 5, *z*).

За результатами визначених температур плавлення проведено експерименти з розтікання експериментальних припоїв по ковару ?-е-29Ni-17Co). При обробці отриманих даних встановлено, що при розтіканні припою, який містить 0,5% кобальту, формуються невеликі крайові кути ( $\sim 8^\circ$ ) і це свідчить про хороше змочування основного металу. Збільшення концентрації кобальту в припої з 0,5% до 4,5% призводить до збільшення крайового кута змочування від  $8^\circ$  до  $26^\circ$ .

В центральній зоні краплі спостерігається значна частина припою, яка не розтікалась повністю (рис. 6, *a*).

Такі особливості розтікання припою в вакуумі можуть бути обумовлені високою пружністю пару марганцю, який може випаровуватися з припою в вакуумі під час нагрівання і тим самим впливати на концентрацію хімічних елементів і підвищувати температуру плавлення припою [11].

Аналіз результатів металографічних і мікрорентгеноспектральних досліджень показує, що при нагріванні припою № 3 на підкладці сплаву ковар відбуваються дифузійні процеси, які обумовлені градієнтом концентрацій складових елементів припою і основного



**Рис. 6.** Зовнішній вигляд зразка (*a*) і міжфазна границя основний метал–припій (*б*) після розтікання припою по підкладці основного металу.

**Fig. 6.** Appearance of the specimen (*a*) and the interfacial boundary of the base metal–filler (*b*) after spreading the filler metal subclass on the substrate of base metal.



**ТАБЛИЦЯ 2.** Хімічний склад основного металу — ковару і фази (Mn, Cu, Co)<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>.**TABLE 2.** Chemical composition of the base metal—kovar and phase (Mn, Cu, Co)<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>.

№ спектру	Хімічні елементи, % мас.				
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	40,00	18,84	18,78	–	22,38
2	–	53,47	16,29	30,24	–

металу і кристалізацією металу припою в нерівноважних термодинамічних умовах, що призводить до структурної неомогенності і утворення фази на основі системи марганець–мідь, яка збагачена залізом — до 18,84% і кобальтом — до 18,78% (рис. 6, б, табл. 2).

Формується вона на міжфазній границі припій–основний метал (зі сторони поверхні ковару) в вигляді дисперсних часточок розміром біля 3 мкм на фоні твердого розчину Cu–30,31Mn–4,67Co (рис. 6, б, табл. 2).

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено дискретний розподіл кобальту в сплаві і показано, що він міститься в твердому розчині на основі міді.

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що збільшення концентрації кобальту від 0,5% до 4,5% в мідно-марганцевому сплаві призводить до підвищення температур солідусу і ліквідусу відповідно з 887°C до 901°C і від 909°C до 936°C. При цьому дещо розширюється температурний інтервал плавлення і підвищується мікротвердість сплаву.

При розтіканні експериментальних припоїв по ковару спостерігається невелике збільшення крайового кута змочування від 8° до 26° при підвищенні концентрації кобальту з 0,5% до 4,5%.

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом показано морфологічні особливості формування структури металу припою на підкладці ковару, які полягають в кристалізації твердого розчину і окремих дискретних часточок фази, що збагачена залізом до 18,84%.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей, *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди* (Ред. А. Н. Чернов) (Москва: Наука: 1979).
2. А. И. Пашков, *Исследование и разработка технологии получения сплавов*

- системы Cu–Ni–Mn методом механического легирования для высокотемпературной пайки (Автореф. дисс. канд. тех. наук) (Москва: МИСиС: 2009).
3. Nobuya Sasaguri and Yasuhiro Matsubara, *J. Japan Foundry Engineering Society*, **70**, Iss. 12: 884 (1998).
  4. А. Салли, *Марганец* (Ред. М. Л. Бернштейна) (Москва: НТИ по черной и цветной металлургии, 1959).
  5. В. Е. Баженов, *Известия вузов. Цветная металлургия* **1**: 49 (2013).
  6. В. К. Носенко, Г. П. Брехаря, В. З. Балан, Т. Ю. Николаева, *Металознавство та термічна обробка металів*, № 2: 63 (2016).
  7. Qihui Liang, Chunzhi Xia, Xiangping Xu, and Jiasheng Zou, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **22**, No. 3: 245 (2015).
  8. И. И. Ильина, Ю. И. Березников, И. Н. Пашков, С. В. Шокин, И. В. Родин, *Припой для пайки изделий и способ для его изготовления*: Патент RU 95 108 511 A1 (Опубл. 20.04.1997).
  9. В. Н. Семенов, *Припой для пайки бронзы со сталью*: Патент RU 96 116 690 А (Опубл. 27.11.1998).
  10. С. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Alloys Compd.*, **438**, Iss. 1–2: 129 (2007).
  11. В. Н. Радзиевский, Г. Г. Ткаченко, *Высокотемпературная вакуумная пайка в компрессоростроении* (Київ: Екотехнологія: 2009).

## REFERENCES

1. M. E. Drits, N. R. Bochvar, and L. S. Guzey, *Dvoynye i Mnogokomponentnyye Sistemy na Osnove Medi* [Dual and Multicomponent Systems Based on Copper] (Ed. A. N. Chernov) (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
2. A. Y. Pashkov, *Issledovanie i Razrabotka Tekhnologiy Polucheniya Splavov Systemy Cu–Ni–Mn Metodom Mekhanicheskogo Legirovaniya dlya Vysokotemperaturnoy Payki* [Research and Development of Technology for Producing Cu–Ni–Mn System Alloys by Mechanical Alloying for High-Temperature Soldering] (Thesis of Disser. for Cand. Tech. Sci.) (Moscow: MISiS: 2009) (in Russian).
3. Nobuya Sasaguri and Yasuhiro Matsubara, *J. Japan Foundry Engineering Society*, **70**, Iss. 12: 884 (1998).
4. A. Salli, *Marganets* [Manganese] (Ed. M. L. Bernstein) (Moscow: NTI on Ferrous and Non-Ferrous Metallurgy: 1959) (in Russian).
5. V. E. Bazhenov, *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*, **1**: 49 (2013) (in Russian).
6. V. K. Nosenko, G. P. Brekharya, V. Z. Balan, and T. Yu. Nikolaeva, *Metaloznaustvo ta Termichna Obrobka Metaliv*, No. 2: 63 (2016) (in Russian).
7. Qihui Liang, Chunzhi Xia, Xiangping Xu, and Jiasheng Zou, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **22**, No. 3: 245 (2015).
8. I. I. Il'ina, Yu. I. Bereznikov, I. N. Pashkov, S. V. Shokin, and I. V. Rodin, *Priпой dlya Payki Izdeliy i Sposob dlya Ego Izgotovleniya* [Filler Metal for Brazing Products and Method for Its Manufacture]: Patent RU 95 108 511 A1 (Publ. 20.04.1997) (in Russian).
9. V. N. Semenov, *Priпой dlya Payki Bronzy so Stal'yu* [Solder for Brazing Bronze]

- with Steel]: Patent RU 96 116 690 A (Publ. 27.11.1998) (in Russian).
10. C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Alloys Compd.*, **438**, Iss. 1–2: 129 (2007).
  11. V. N. Radzievskiy and G. G. Tkachenko, *Vysokotemperaturnaya Vakuumnaya Payka v Kompessorostroenii* [High-Temperature Vacuum Brazing in Compressor Engineering] (Kyiv: Ekotekhnologiya: 2009) (in Russian).