

Tadeusz DROŹDŹ

Marcin MALISZEWSKI

Wojciech SOCHACZEWSKI

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH - WARSZAWA

WŁASNOŚCI STOPU SnZn30 STOSOWANEGO DO METALIZACJI KONDENSATORÓW

WSTĘP

Duże znaczenie w produkcji kondensatorów metalizowanych odgrywa warstwa metaliczna, do której są zgrzewane wprowadzenia. Jakość złącza drut miedziany ocynowany - warstwa metaliczna wpływa na kął stratności oraz niezawodność pracy kondensatora. Nowoczesne technologie produkcji kondensatorów przewidują prowadzenie procesu metalizacji w powietrzu, wykorzystując urządzenie rozpylające metal stopiony w mieszance acetylenowo-tleniowej.

Jako materiałów do metalizacji używa się najczęściej stopów na osnowie cyny, takich jak SnZn30 lub wieloskładnikowych typu "Probabit" - SnSb8Cu4. Ponieważ metalizację prowadzi się w powietrzu, stopy te powinny posiadać dużą odporność na utlenianie.

Produkowane w Polsce stopy na osnowie cyny nie spełniają wymagań nowo wprowadzonych technologii. Celem pracy było uzyskanie zasadniczych informacji o własnościach stopu typu SnZn30 dla określenia ich przydatności do metalizacji kondensatorów oraz dla uzyskania pewnych wskazówek do opracowania technologii produkcji tego stopu. W związku z tym przeprowadzono badania wytrzymałościowe, metalograficzne przemian fazowych itp. stopu SnZn30 pochodzące od dwóch producentów. Ze względu na wysoki koszt i trudności związane ze sprowadzaniem dotychczas stosowanego materiału postanowiono, na podstawie wyników badań i danych krajowego producenta kondensatorów, opracować założenia do produkcji stopu typu SnZn30 opartego na krajowych materiałach wyjściowych. Program prac obejmował także badania porównawcze materiału stosowanego dotychczas i opartego na polskich surowcach.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiał do badań w postaci drutu o średnicy $d = 3$ mm otrzymano z firmy Lamina - Włochy oraz z ITME (produkcja doświadczalna). Wymagany skład chemiczny badanych materiałów podano w tabelicy 1, natomiast własności mechaniczne w tabelicy 2. Materiały badane przeszły pomyślnie próby eksploatacyjne przeprowadzone przez producenta kondensatorów, tj. ZPR MIFLEX w Kutnie.

T a b l i c a 1

Skład chemiczny drutów ze stopu SnZn30

Skład chemiczny w %				Zanieczyszczenia
Sn	Odchyłka	Zn	Odchyłka	Suma Pb, As, Fe, Sb, Cu, Bi w %
reszta		30	+ 3	max 0,06

T a b l i c a 2

Własności mechaniczne drutów SnZn30 l-my Metall-Lamina oraz ITME $T=293^{\circ}\text{K}$

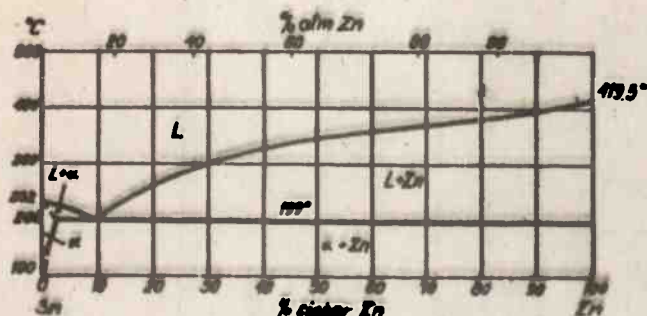
Producent	ϕ d	R_m	R_m	R_e	R_e	A_{20}	$Z_{\text{śr}}$	$V_{\text{rozc.}}$
	mm	kG/mm ²	MPa	kG/mm ²	MPa	%	%	mm/min
Metall-Lamina	3,2	9,55	93,7	9,45	92,7	22,45	54	5,0
ITME	3,0	8,7	85,3	8,44	82,8	39,5	83,5	5,0

BADANIA WŁASNE

Ponieważ brak szczegółowych informacji odnośnie warunków, jakie powinien spełniać drut ze stopu stosowanego do metalizacji, program badań obejmował uzyskanie informacji dotyczących zarówno technologii wykonania drutu, jak i eksploatacji "produktu finalnego" - kondensatora.

Wydaje się oczywiste, że dla uzyskania prawidłowego kąta stratności kondensatorów oraz dobrego zgrzania warstwy metalicznej z wyprowadzeniami potrzebna jest duża jednorodność składu chemicznego warstwy po natryskaniu. Ze względu na to, że skład badanego stopu odbiega znacznie od składu eutektycznego (rys. 1), należy sądzić, że dla uzyskania jednorodnego składu war-

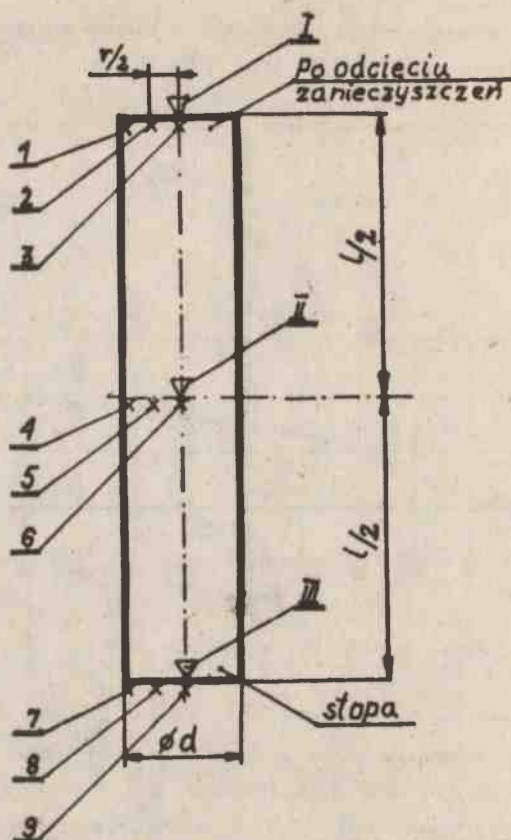
stwy stopu odlany wlewak należy chłodzić z odpowiednią prędkością w stosunku do (danej) temperatury odlewania. Pozwoli to na uzyskanie struktury metastabilnej.



Rys. 1. Układ równowagi cyna-cynk

W celu określenia wpływu warunków i szybkości chłodzenia na jednorodność uzyskiwanego stopu materiał wygrzany w temperaturze 265°C odlano do wlewnic o średnicach 15, 28,3 i 44,3 milimetrów. Tak więc przez zmianę średnicy łatwo uzyskano różne szybkości chłodzenia stopu w powietrzu. Próbki do badania segregacji poziomej zanieczyszczeń pobrano ze stopy, środka i głowy wlewka, zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 2. Oznaczenia zawartości cynku dokonano metodą analizy na mokro, natomiast poziom zanieczyszczeń określono za pomocą spektrografu masowego i-my JEOL. Procentową zawartość cynku w badanych próbkach podano w tabelicy 3, a ponadto pokazano na odpowiednich wykresach (rys. 3, 4, 5) rozkłady wzdłuż wysokości i średnicy wlewka. Ocenę równomierności rozłożenia eutektyki z cynku w osnowie przeprowadzono poprzez obserwacje struktur na mikroskopie świetlnym. Próbki wycięte z drutu o średnicy $d = 3$ mm zalano w żywicy i następnie poddano operacjom szlifowania i polerowania. Operacje te prowadzono w ten sposób, by nie spowodować wzrostu temperatury, mogącego wywołać zmiany strukturalne w materiale drutu.

Wypolerowane zgłady metalograficzne trawiono mieszanką o składzie: 20 ml HNO_3 + 60 ml CH_3COOH + 100 ml gliceryny. Ujawnione struktury pokazano na rys. 6, 7, 8, 9. W celu określenia własności mechanicznych i plastycznych badanego materiału zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych, przeprowadzono odpowiednie próby na maszynie wytrzymałościowej

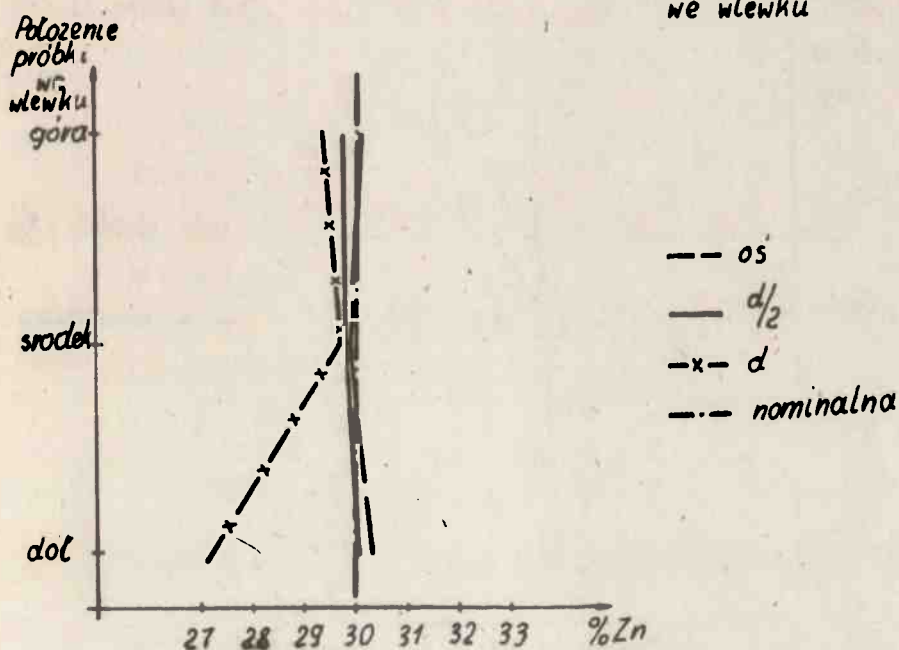
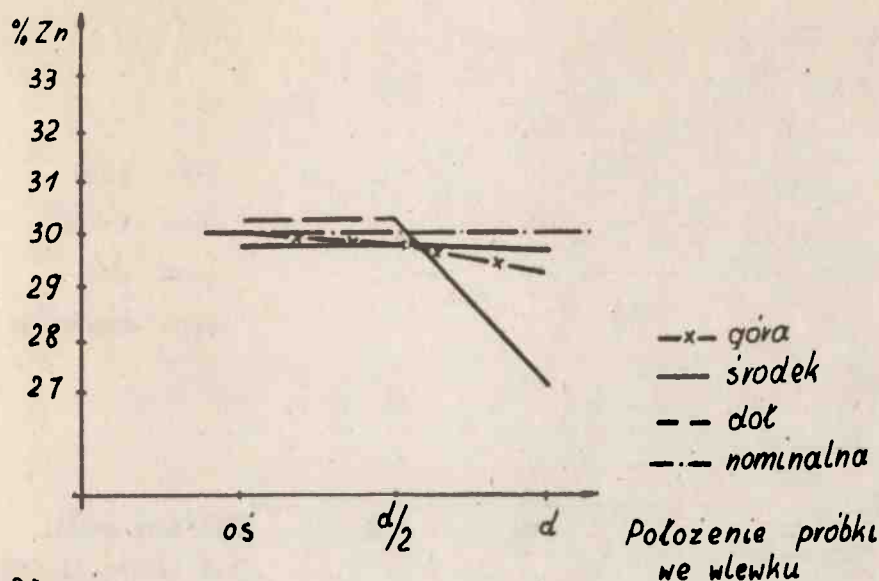


Rys. 2. Schemat pobrania próbek z wlewków
 ∇ - dla oznaczenia pozłomu domieszek, \times - dla oznaczenia procentowej zawartości cynku (segregacji)

T a b l i c a 3

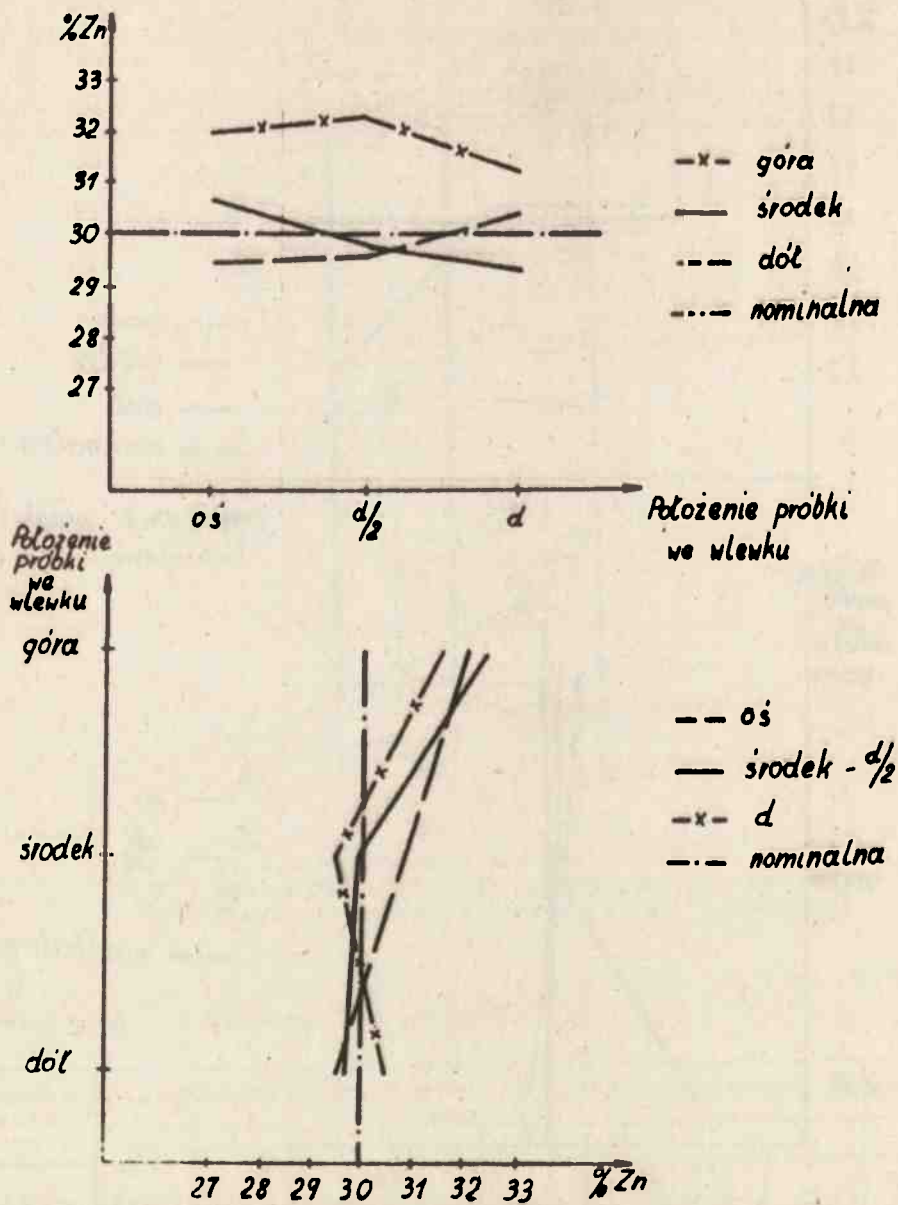
Rozkład cynku we wlewkach w procentach

Średnica wlewka w mm	Miejsce pobrania próbki do analizy wg schematu pokazanego na rysunku 2								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15,0	29,3	29,8	30,0	29,7	29,8	29,8	27,0	30,2	30,3
28,3	31,3	32,3	32,7	29,4	29,9	30,4	30,3	29,6	29,7
44,3	29,5	31,5	33,0	29,5	28,5	30,9	31,7	29,3	29,4



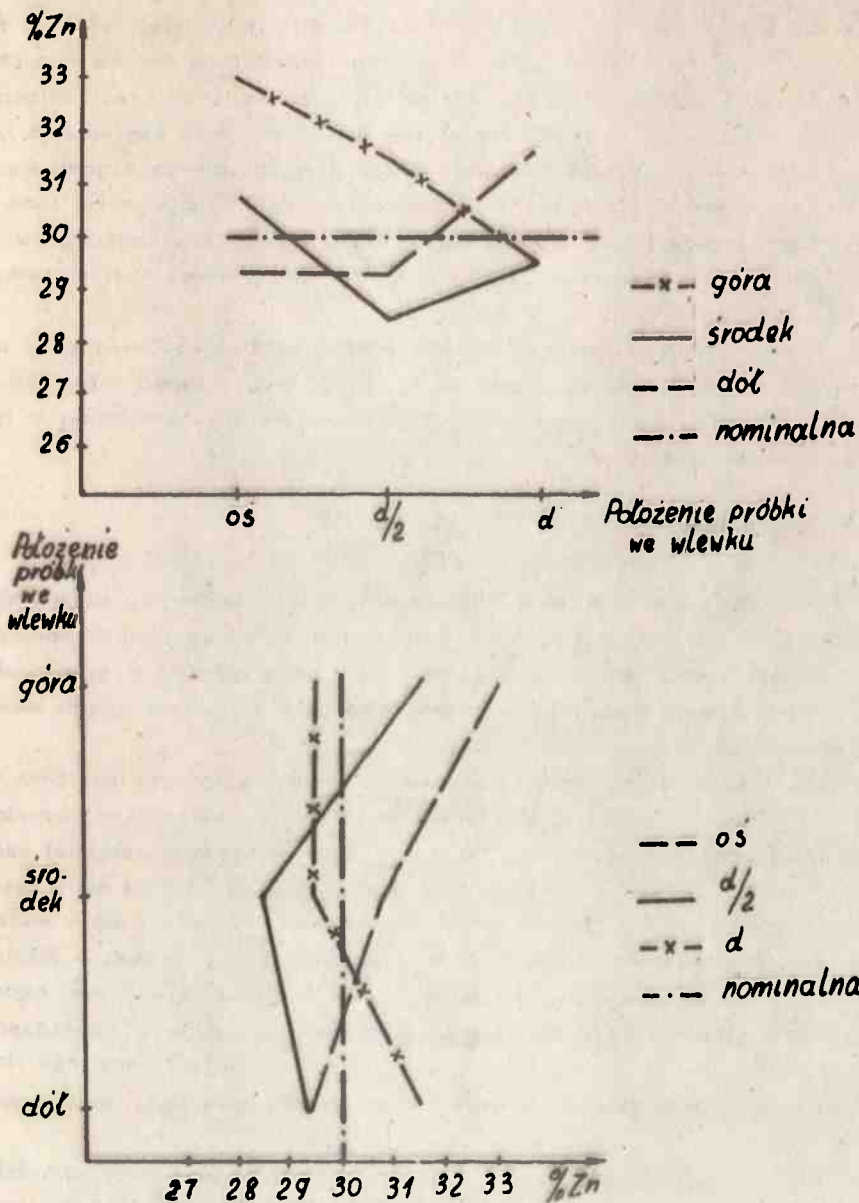
Rys. 3. Rozkład procentowej zawartości cynku we wlewk $\varnothing 15,0$ mm

marki INSTRON. Zakres siły określono na 200 kG i przyjęto standardową prędkość próby rozciągania 5 mm/min. Krzywą rozciągania charakterystyczną dla stopu SnZn30 pokazano na rysunku 10, temperatura próby wynosiła 20°C . Następnie przeprowadzono próby w temperaturach podwyższonych, tj. 70, 100, 120, 150, 175°C , nie zmieniając zakresu siły i prędkości rozciągania. Uzyskane zależności $R_0 = f(T)$ $Z = f(T)$ przedstawiono na rysunku 11 i 12.



Rys. 4. Rozkład procentowej zawartości cynku we wlewkę ϕ 28,3 mm

W trakcie badania własności wytrzymałościowych stopu zauważono występowanie pewnych cech charakterystycznych dla materiałów nadplastycznych, tj. dużą odporność na tworzenie szyjki (koncentrację odkształceń), prawie całkowity brak umocnienia oraz czułość na prędkość odkształcenia. Przeprowadzono próby z dziesięciokrotnym skokiem szybkości (rysunek 13).



Rys. 5. Rozkład procentowej zawartości cynku we wlewk ϕ 44,3 mm

Pewnych informacji o plastyczności oraz innych cechach materiałów dostarcza obserwacja przekłomów zerpanych próbek. Zdjęcia wybranych przekłomów próbek z drutu zarówno f-my LAMINA, jak i ITME zamieszczono na rysunkach 15 i 16. Zdjęcia powierzchni obu badanych drutów pokazano na rysunkach 17

18. Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie scanningowym f-my JEOL, przy napięciu przyspieszającym 20 kV.

Z doniesień literaturowych dotyczących stopów cyny z cynkiem wynika, że nawet małe domieszki takich pierwiastków jak ołów czy bizmut tworzą w tych stopach kruche fazy międzymetaliczne. Dla sprawdzenia, czy zanieczyszczenia znajdujące się w badanych stopach nie tworzą takich faz oraz aby ocenić ułtlenialność stopu przeprowadzono analizę termiczną w atmosferze argonu i powietrza. Otrzymane krzywe DTA i TG pokazano na rys. 18. Z krzywej DTA określono ponadto rzeczywistą temperaturę solidusu i likwidusu badanego stopu w obecności zanieczyszczeń technologicznych oraz w dynamicznych warunkach grzania i chłodzenia.

Badania przeprowadzono na analizatorze termicznym Rigaku-Denkki przy następujących parametrach: prędkość grzania $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, czułość DTA = 25 mV, czułość TG = 20 mV. Jako wzorca użyto Al_2O_3 . Analizę przeprowadzono w tyglkach z czystego aluminium.

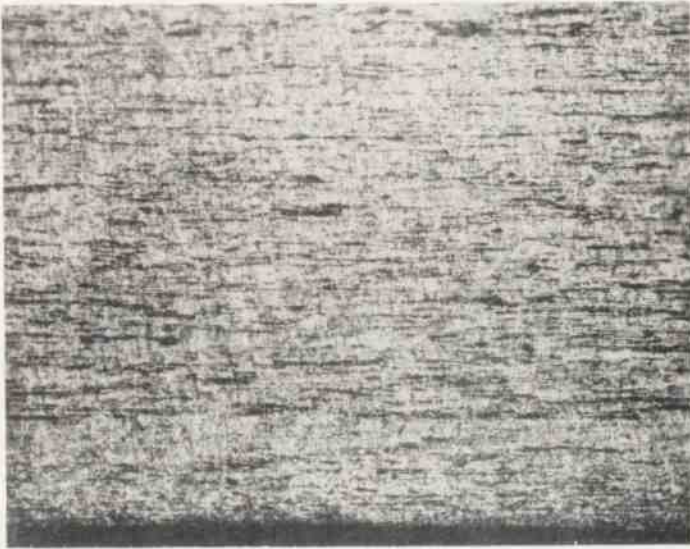
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Skład chemiczny stopu produkcji ITME jest bardzo zbliżony do składu drutu f-my LAMINA. Z badań na spektrometrze masowym wynika, że poziom zanieczyszczeń w obu materiałach różni się jedynie zawartością bizmutu w granicach śladowych na niekorzyść materiału z importu i zawiera się w granicach wartości podanych w tabelicy 1.

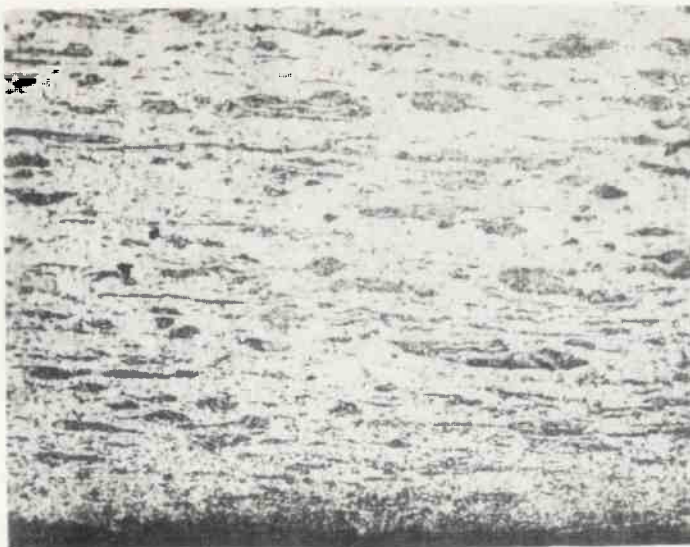
Stąd należy wnosić, iż materiały wsadowe w postaci cyny gatunku SnO wg PN-60/H-82204 i cynku ZnOS wg PN-67/H-82200 są o wystarczającej czystości dla stosowanej technologii wytapiania (stop był odgazowany we wstępnej próżni). Analiza rozkładu cynku we wlewkach o różnej średnicy świadczy o istnieniu dużej segregacji cynku. Na podstawie otrzymanych wyklików można sądzić, że przy prędkości chłodzenia stopu reprezentowanej przez wlewiki o średnicach $d = 15$ i $28,3$ mm otrzymane rozkłady cynku w drucie $d = 3$ mm będą prawidłowe, tj. w granicach podanych w tabelicy 3. Jeżeli szybkość chłodzenia odlanego do wlewnic stopu wyrazimy przez logarytm czasu upływającego do osiągnięcia połowy temperatury chłodzenia, oznaczany przez $V_{1/2}$, to będzie on wynosił dla wymienionych wlewków $v_{1/2} = 2$ do $2,3$.

Wynika stąd, że wlewiki o średnicy większej niż $28,3$ mm należy chłodzić z wymienioną prędkością, co można zapewnić np. przez stosowanie płaszcza wodnego lub sprężonego powietrza. Podane wnioski potwierdzają obserwacje za pomocą mikroskopu optycznego struktury drutu wykonanego z wlewka $d=28,3$. Z obrazów struktury wynika, że zarówno cynk, jak i eutektyka są równomiernie rozłożone w osnowie.

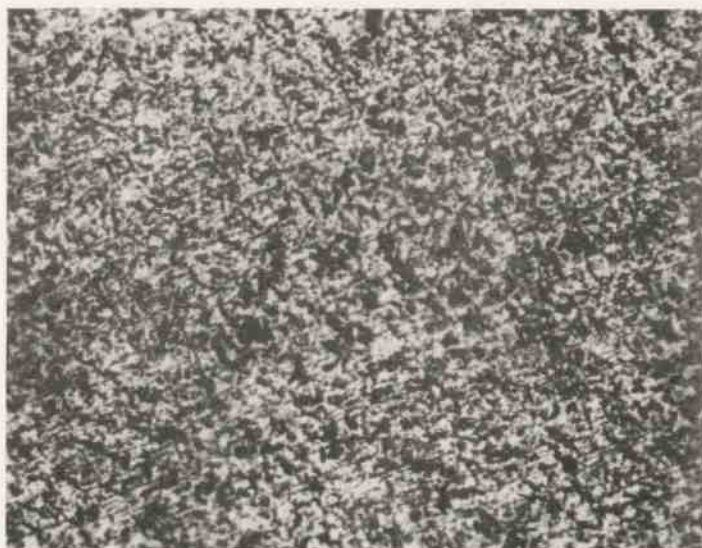
W trakcie badań metalograficznych nie określono wielkości ziarna, gdyż stosowany odczynnik trawiący bardzo słabo ujawnił granice ziarn. W dostępnej literaturze brak informacji dotyczących metodyki ujawnienia granic ziarn w tego typu stopach.



Rys. 6. Drut ITME, przekrój wzdłużny (x 200)



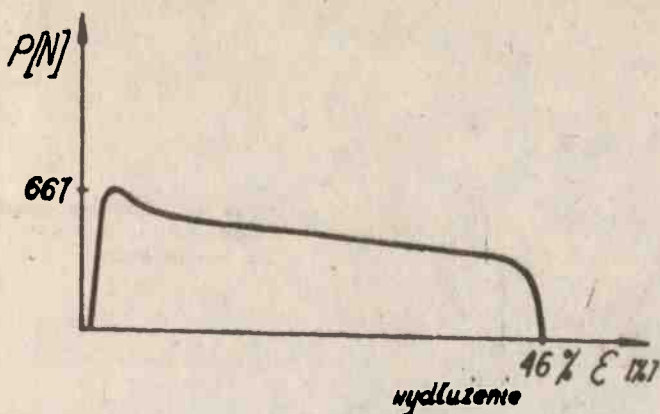
Rys. 7. Drut f-my Lamina, przekrój wzdłużny (x 200)



Rys. 8. Drut ITME, przekrój poprzeczny (x 500)



Rys. 9. Drut f-my Lamina, przekrój poprzeczny (x 500)

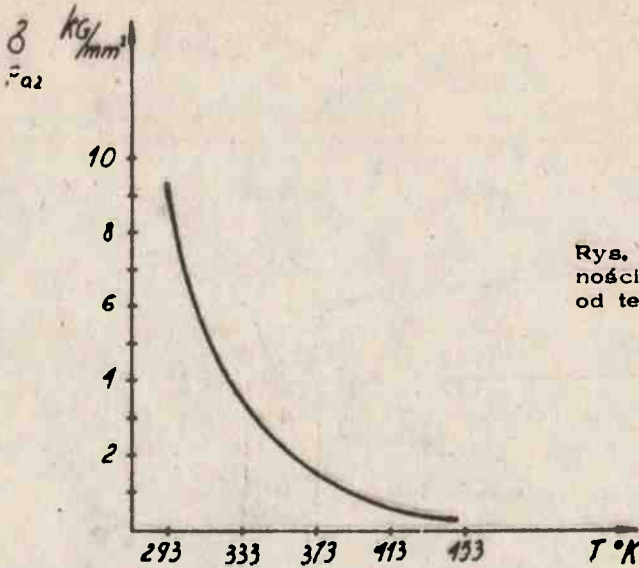


Rys. 10. Krzywa rozciągania próbki ze stopu SnZn30
 Postać próbki - drut \varnothing 3 mm, $v_{\text{robo.}}$ = 5 mm/min

Z przeprowadzonych prób rozciągania wynika, że wytrzymałość stopu mieści się w przedziale $R_m = (85 \text{ do } 101) \text{ MPa}$, a granica plastyczności $R_{0.2} = (82 \text{ do } 99) \text{ MPa}$.

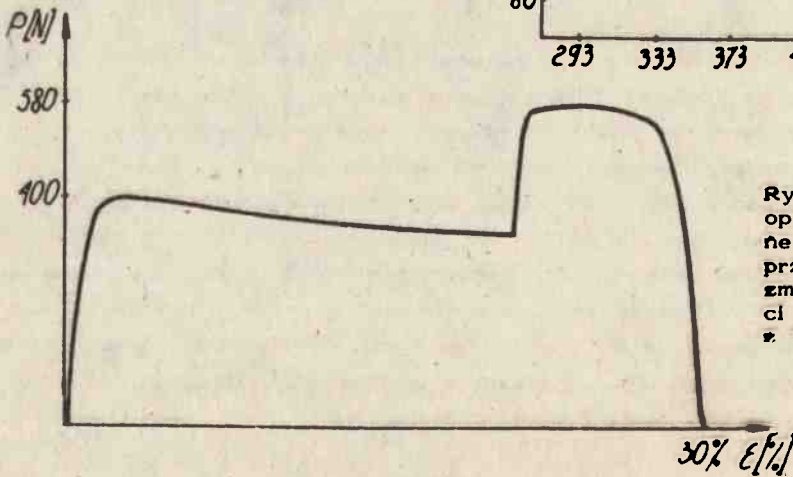
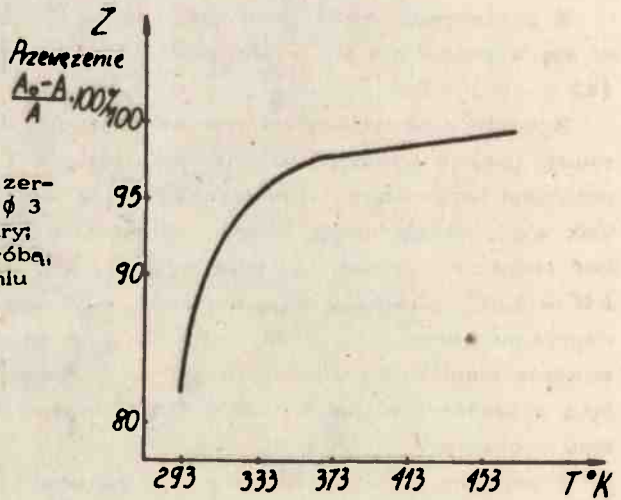
Zgodnie z oczekiwaniem granica plastyczności jest silnie zależna od temperatury (maleje wykładniczo) i w temperaturze 400°K jest niższa od 10 MPa, natomiast temperatura rekryształizacji stopu jest bliska temperaturze otoczenia. Tak więc, uwzględniając bilans energetyczny procesu wyciskania, można uzyskać redukcje wyciskanego przekroju do 97%, przy stosowaniu matrycy o kącie $2\alpha = 120^\circ$ i średnicy wyjściowej $d_w = 35 \text{ mm}$, przy jednoczesnym samolstnym nagrzaniu materiału w strefie odkształcenia do ponad 400°K . Pozwoli to na stosowanie niskich nacisków (energetyka procesu) i dodatkową korzyść wynikającą z ujednorodnienia składu przy stosowaniu tak dużych odkształceń w tego typu procesie.

Przeprowadzone badania czułości materiału na prędkość odkształcenia, tj. próby rozciągania ze skokową zmianą prędkości deformacji plastycznej (rys.13), potwierdziły przypuszczenia o nadplastycznych skłonnościach stopu SnZn30. Obliczona wg procedury Backofena wartość współczynnika $m = 0,24$ (temperatura 20°C) karze sądzić, że w wyższych temperaturach i przy stosunkowo drobnym ziarnie stop zachowa się jak bardzo nadplastyczny. Ponieważ wyciskanie prowadzone jest w znacznie wyższej temperaturze homologicznej niż próba na wartość n ($T_{hm} = 0,49$), szczególnie przy projektowaniu tego procesu należy uwzględnić nadplastyczne cechy omawianego stopu. Analogicznie również zastosowanie optymalnych prędkości ciągnięcia w temperaturze otoczenia może w sposób istotny ograniczyć ilość koniecznych ciągnów.

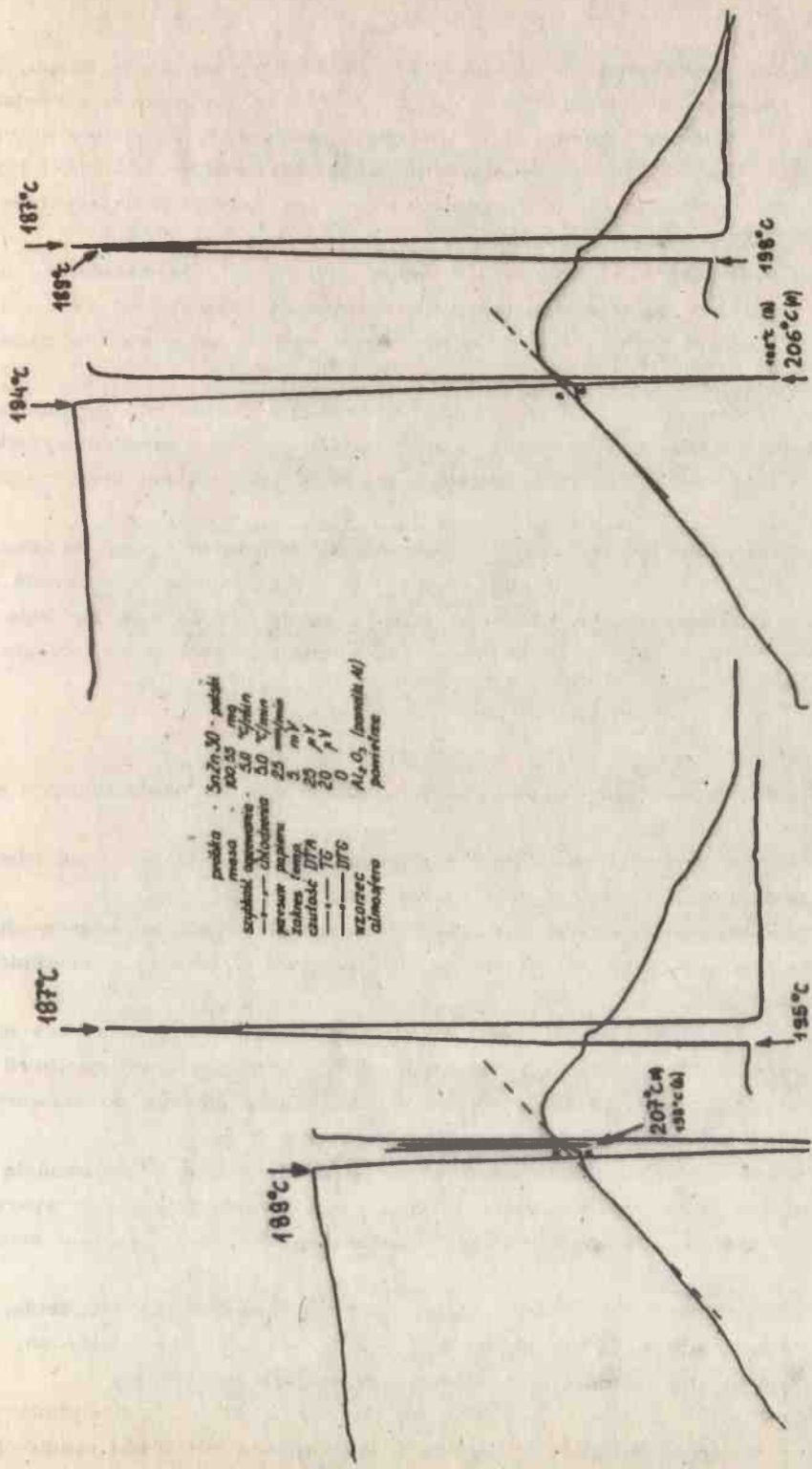


Rys. 11. Zmiana granicy plastyczności stopu SnZn30 w zależności od temperatury

Rys. 12. Zmiana przewężenia zerwanych próbek z drutu ITME ϕ 3 mm w zależności od temperatury; A_0 - przekrój próbki przed próbą, A - przekrój szyjki po zerwaniu



Rys. 13. Zmiana oporu plastycznego stopu SnZn30 przy 10-krotnej zmianie prędkości rozciągania, tj. $\times 5,0$ na 30 mm/min



Rys. 14. Analiza TG - DTA

Potwierdza to celowość przyspieszenia chłodzenia odlewane go stopu, co nie tylko zapewni zmniejszenie segregacji, ale również spowoduje zmniejszenie ziarna, polepszając tym samym jego własności plastyczne. Z analizy krzywych DTA wynika, że zanieczyszczenia w drutach produkcji firmy LAMINA i ITME nie powodują wydzielenia faz międzymetalicznych oraz nieprzewidywanych w układzie (rys. 1). przemian fazowych.

Otrzymane temperatury solidus i likwidus są zgodne z temperaturami teoretycznymi, odczytanymi z układu fazowego i wynoszą odpowiednio 199° i 310°C . Z krzywej TG dla próbki badanej w powietrzu wynika, że utlenianie badanego stopu jest nieznaczne.

W praktyce wyciskania drutu często istotnym problemem jest uzyskanie trwałego połączenia wlewków w strefie odkształcenia w gotowy produkt wyciskania - drut, co jest bardzo istotne w dalszym procesie obróbki, np. przy ciągnięciu wykańczającym.

W trakcie badań stwierdzono, że połączenie występuje przy naciskach powyżej 1800 MPa i odkształceniu rzędu 90%. Takie "zgrzanie" pozwala na ciągnięcie wykańczające wyciśniętego drutu przy $v_p = 0,33$ m/s, dla kąta ciągnięcia 12° , z redukcją 12% przy dużym współczynniku pewności technologicznej.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

1. Struktura drutu do metalizacji kondensatorów powinna posiadać równomiernie rozłożony cynk i eutektykę w osnowie.

2. Aby otrzymać właściwą strukturę i uniknąć niepożądanego segregacji składu chemicznego, po odlaniu wlewka należy stosować prędkość chłodzenia

$$v_{T/2} = \min 2,3.$$

3. Zgrzewanie materiału wlewka podczas wyciskania następuje przy naciskach powyżej 1800 MPa oraz redukcji przekroju 97% dla danej geometrii matrycy ($2\alpha = 120^{\circ}$, $d_w = 35$ mm). Jakość złącza zależy głównie od stosowanych nacisków, odkształcenia i warunków odprowadzenia ciepła.

4. W czasie grzania i chłodzenia stopu w stanie stałym z szybkością $5^{\circ}/\text{min}$ nie występują dodatkowe przemiany fazowe (oprócz przewidzianych wykresem fazowym) i procesy wydzieleniowe dla określonego w pracy poziomego zanieczyszczeń.

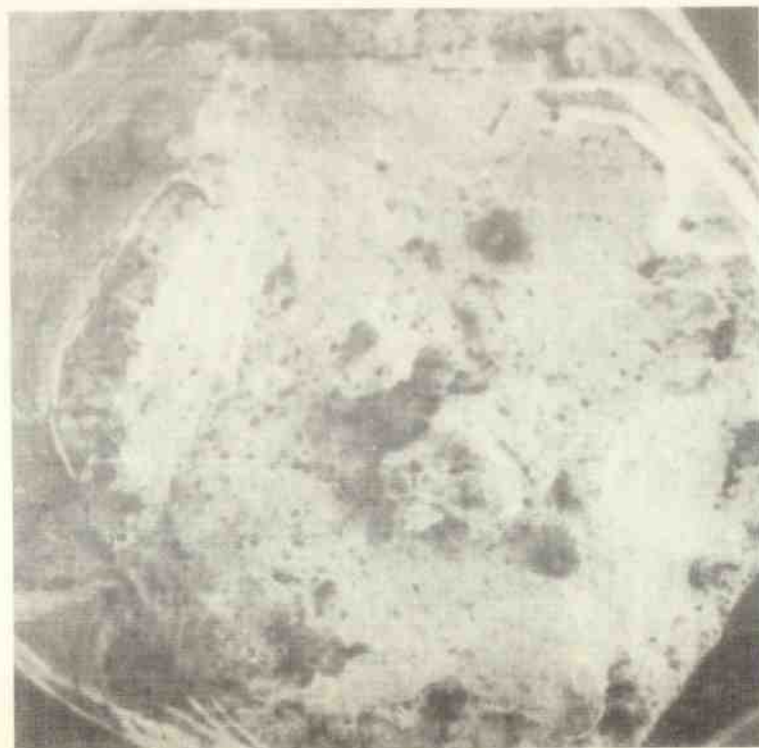
5. Stop wykazuje skłonności nadplastyczne w temperaturze otoczenia, natomiast w temperaturach wyższych od $T_{hm} = 0,6$ jest silnie nadplastyczny.

6. Optymalną technologią otrzymywania drutu jest wyciskanie.

7. Jakość drutu SnZn30 produkcji doświadczalnej ITME, szczególnie w zakresie równomiernej struktury i czystości, jest wyższa niż drutu produkcji firmy Metall-Lamina.



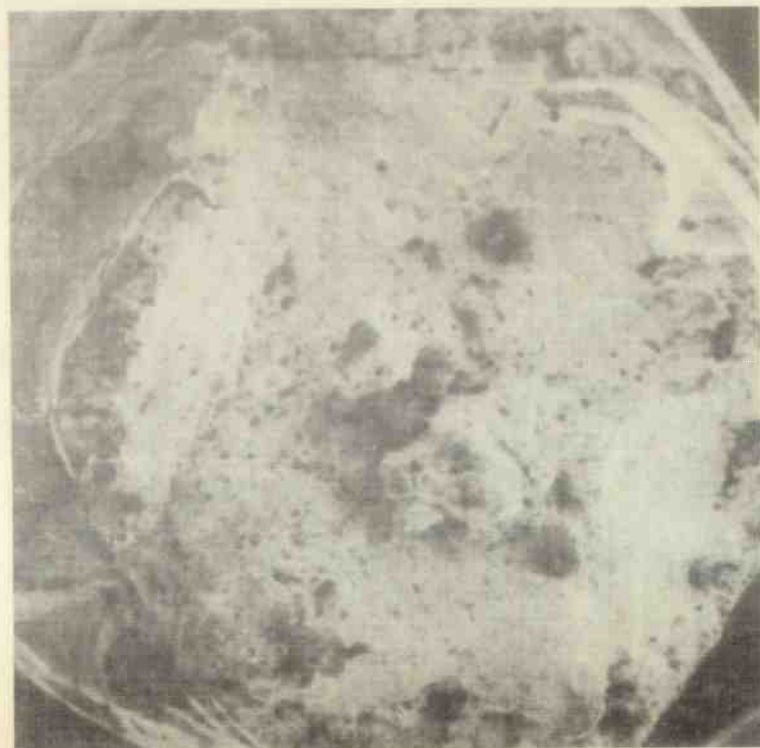
Rys. 15. Druk ITME przetom zerwanej próbki x 46



Rys. 16. Druk f-my Lamina, przetom zerwanej próbki x 46



Rys. 15. Drut ITME przetom zerwanej próbki x 46



Rys. 16. Drut f-my Lamina, przetom zerwanej próbki x 46

Spis oznaczeń

- R_m - wytrzymałość na rozciąganie (MPa)
 R_e - granica plastyczności (fizyczna), MPa
 A_{20} - wydłużenie liczone od bazy = 20-krotnej średnicy próbki (%)
 $Z_{\text{śr}}$ - przewężenie średnie (%)
 V_{rozcz} - prędkość rozciągania mm/min
 T_{hn} - temperatura homologiczna wyrażana jako stosunek temperatury badania do temperatury topnienia wyrażonych w skali absolutnej
 V_c - prędkość ciągnięcia m/s
 $\delta_{p0,2}$ - umowna granica plastyczności MPa

(Wpłynęło 5.V.1980)

LITERATURA

1. Gelejl A.: Obliczanie sił w procesie współbieżnego wyciskania, "Obróbka Plastyczna", LIL, zeszyt 3/1969.
2. Jusala M.: Metoda obliczania racypleniów do wyciskania metali na zimno, Mechanik nr 12, 1970.
3. Katarzyniak S., Kocenda S., Zakrasawki M.: Badania własności mechanicznych metali, PWT, 1986.
4. Marciniak Z., Erbel S., Kucyński K.: Obróbka plastyczna na zimno, WNT, 1970.
5. Nadeau E.: Nowoczesna metody mechanizacji natrykowej, WNT, 1973.
6. Patczyński T.: O krających umocnienia, "Obróbka Plastyczna", t. XIV, 1975.
7. Radomski T., Ciszewski A.: Lutownia, WNT, 1963.
8. West E.O.: The welding of non-ferrous metals, London, 1951.
9. Grabki M.W.: Nadplastyczność strukturalna metali, wyd. Śląsk, Katowice 1973.