

Modyfikacja eutektycznego spoiwa cyna-ołów

1. WSTĘP

Lutowanie jest coraz częściej stosowane ze względu na wprowadzenie do produkcji nowych materiałów konstrukcyjnych oraz nowych technik lutowniczych, umożliwiających mechanizację i automatyzację procesów produkcyjnych. Spoiwa używane do lutowania dzielą się na dwie zasadnicze grupy: spoiwa miękkie i spoiwa twarde. Stosownie do międzynarodowych uzgodnień, za kryterium przynależności do jednej z tych grup przyjęto temperaturę topnienia spoiw [1].

Spoiwa miękkie są to metale lub stopy o temperaturze topnienia poniżej 723K, zaś metale i stopy o temperaturze topnienia wyższej od 723K należą do spoiw twardych. Podstawowym spoiwem, używanym do lutowania w sprzęcie elektronicznym, jest eutektyczne lub podeutektyczne spoiwo cynowo-ołowiowe. Lutowanie tym spoiwem odbywa się dwiema metodami: poprzez zanurzenie lutowanego elementu w ciekłym spoiwie o temperaturze 473+723K oraz dostarczenie spoiwa na lutowane złącze w stanie ciekłym, a następnie nagrzanie złącza do temperatury 523+673K.

2. CHAREKTERYSTYKA PROCESU LUTOWANIA

Lutowanie ma pewne podstawowe cechy wyróżniające je spośród innych metod łączenia:

- odbywa się w temperaturze niższej od temperatury topnienia łączonych metali,
- proces lutowania jest związany z wprowadzeniem spoiwa do szczeliny lutowniczej lub na powierzchnię metalu lutowanego,
- połączenie lutowane tworzy się w wyniku wzajemnego oddziaływania ciekłego spoiwa i stałego metalu rodzimego,
- ostatnim stadium lutowania jest krystalizacja spoiwa w złączu.

Proces wzajemnego oddziaływania między metalem rodzimym a spoiwem można rozpatrywać jako reakcję na granicy faz. Szybkość tej reakcji /pod warunkiem, że usunięto tlenki z powierzchni reagentów/ jest określona równaniem

$$\frac{dx}{dt} = (N_0 - x) \gamma \cdot \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \exp\left(\frac{S}{K}\right) \quad /1/$$

gdzie:

- x - liczba atomów biorących udział w wiązaniach chemicznych,
- γ - częstotliwość drgań własnych atomów /dla metali przyjmuje się $\gamma = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ /
- N_0 - ilość kontaktujących się atomów na powierzchni metalu rodzimego,
- K - stała Boltzmannna,
- T - temperatura K,
- S - entropia aktywacji równa $K \ln W_1 W_2$
gdzie W_1 - prawdopodobieństwo sprzyjającej orientacji wzbudzonych atomów każdego metalu wobec siebie,
 W_2 - prawdopodobieństwo zgodności /zbieżności/ momentów wzbudzenia.

Ponieważ w temperaturach lutowania wszystkie atomy metalu lutowanego znajdują się w stanie wzbudzenia, dlatego wyrażenie uwzględniające entropię $\exp\left(-\frac{S}{K}\right) \approx 1$ i równanie /1/ przyjmuje postać

$$\frac{dx}{dt} = (N_0 - x) \gamma \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \quad /2/$$

Warunkiem oddziaływania między ciekłym spoiwem a metalem rodzimym jest aktywacja temperaturowa lub chemiczna powierzchni metalu rodzimego. Ponieważ ciekły metal w strefie topienia charakteryzuje się uporządkowaniem bliskiego zasięgu, to atomy ciekłego spoiwa trafiając w strefę oddziaływania jonów w węzłach siatki metalu rodzimego rozkładają się na jego powierzchni w określonym uporządkowaniu krystalograficznym, w wyniku wzajemnego oddziaływania na granicy „spoiwo-metal rodzimy” tworzy się warstwa metalu rodzimego połączonego z materiałem strefy topienia. Zwilżaniu ciekłym spoiwem metalu podłoża towarzyszy jego rozpuszczanie w fazie ciekłej i dyfuzja atomów spoiwa do podłoża i odwrotnie.

Według Habashi'ego [2] dyfuzja ma następujący charakter - materiał rodzimy podłoża w stanie stałym w kontakcie z ciekłym spoiwem pokrywa się tzw. warstwą Nernsta, przez którą przebiega dyfuzja. We wzajemnym oddziaływaniu poprzez warstwę dyfuzyjną wyodrębnia się następujące etapy:

- dyfuzję atomów reagujących cząsteczek z powierzchni zewnętrznej,
- adsorpcję na powierzchni wewnętrznej,
- reakcję na tej powierzchni,
- desorpcję produktów reakcji.

Dyfuzja w roztworze podlega prawu Ficka, współczynniki dyfuzji zależą od charakteru rozpuszczonej substancji, jej stężenia i temperatury.

Pracę wzajemnego oddziaływania między metalem rodzimym a spoiwem podczas lutowania można umownie rozpatrywać jako proces przebiegający w trzech fazach. W pierwszej wytwarza się kontakt fizyczny polegający na zwilżeniu ciekłym spoiwem metalu rodzimego. Okres drugi charakteryzuje się rozwojem wzajemnego chemicznego oddziaływania i wytworzeniem trwałych wiązań. Trzecią fazą jest krystalizacja, która utrwała procesy wzajemnego oddziaływania. Przedstawiony podział jest umowny, gdyż np. proces zwilżania jest też procesem oddziaływań chemicznych.

Proces lutowania przebiega w złożonym układzie: metal rodzimy-topnik-spoivo-atmosfera. Stan równowagi w tym układzie z reguły nie jest osiągany. Związane to jest między innymi z kierunkowym odprowadzeniem ciepła oraz bardzo szybkim spadkiem temperatury w złączu.

3. MODYFIKACJA SPOIW

W metalurgii jest stosowany termin "modyfikacja" dla określenia zabiegu wprowadzania do ciekłego stopu dodatków zwanych modyfikatorami w celu zmiany struktury pierwotnej stopów [3]. W naszym przypadku przez modyfikację spoiw rozumiemy zabieg wprowadzenia dodatków zarówno metalicznych, jak i niemetalicznych powodujących zmianę struktury pierwotnej stopów, jak i zmianę ich własności powierzchniowych w stanie ciekłym, mającym wpływ na własności technologiczne spoiw; lutowność, napięcie powierzchniowe, przepływ kapilarny, utlenianie oraz własności mechaniczne i elektryczne złącza lutowanego.

Historia modyfikacji liczy dziś już blisko sto lat. Pierwsze wyjaśnienia modyfikacji opierano na zjawiskach zarodkowania kryształów przez wprowadzenie dodatków metalicznych lub związków międzymetalicznych do ciekłego stopu. Według teorii Tammana [4] proces powstawania zarodków jest procesem samoczynnym, przebiegającym w wyniku przechłodzenia całej masy krystalizującego metalu. Cibula [5] stwierdził, że efekt przechłodzenia nie występuje we wszystkich stopach, mimo tych samych warunków odprowadzenia ciepła, a struktura stopu pomimo tego pozostaje drobnoziarnista.

3.1. Mechanizmy modyfikacji

Największy wpływ na strukturę krystaliczną stopów wywierają:

- typ wiązania, tj. wielkość i charakter sił międzyatomowych,
- typ struktury krystalicznej i jej defekty,
- naprężenia własne sieci przestrzennej,
- skład chemiczny ziarn, ich wielkość oraz budowa granic ziarn,
- rodzaj, liczba i rozmieszczenie zanieczyszczeń lub domieszek,
- skład chemiczny, własności i sposób rozłożenia poszczególnych faz.

Początkiem powstania w ciekłym metalu nowej fazy /kryształu/ jest pojawienie się w cieczy zarodka krystalizacji o właściwościach fizycznych

odpowiadających nowej fazie. Zarodkami skutecznymi mogą być tylko te, które są w równowadze termodynamicznej z otaczającą cieczą. Równowaga ta zależy od własności warstwy przejściowej otaczającej zarodek, od jej grubości, od gradientu stężenia składników oraz od różnicy gęstości cieczy i zarodka.

Grubość warstwy przejściowej określona jest wzorem /3/

$$g = A \frac{(\xi' - \xi'')^2}{\sigma} \quad /3/$$

gdzie:

- g - grubość warstwy przejściowej,
- σ - napięcie powierzchniowe między cieczą a kryształem,
- ξ' - gęstość zarodka /kryształu/,
- ξ'' - gęstość cieczy,
- A - stała.

Warunkiem dalszego wzrostu zarodka jest osiągnięcie przez niego wymiarów krytycznych tj. promienia $r > g$. Wówczas zaczynają powstawać krawędzie kryształu o najmniejszym napięciu powierzchniowym σ .

Dodatki modyfikujące powierzchniowo-aktywne adsorbują się na krawędziach rosnącego kryształu, zajmując miejsca, w których miały osiadać atomy metalu podstawowego i dzięki temu zmniejszają ich wzrost. Powstawanie warstw adsorpcyjnych modyfikatora na powierzchni rosnącego kryształu powoduje rozdrobnienie struktury pierwotnej.

Zależność między napięciem powierzchniowym na granicy faz: „ciało stałe-ciecz-gaz” określa znane równanie Laplace’a /4/

$$\sigma_{sc} = \sigma_s - \sigma_c \cos \theta \quad /4/$$

gdzie:

- σ_{sc} - napięcie powierzchniowe na granicy „ciecz-kryształ”,
- σ_s - napięcie powierzchniowe na granicy „ciało stałe-gaz”,
- σ_c - napięcie powierzchniowe na granicy „ciecz-gaz”,
- θ - kąt zwilżania między cieczą a ciałem stałym.

Dodatki modyfikujące I rodzaju obniżają napięcie powierzchniowe na granicy „ciecz-gaz”, a tym samym zwiększają napięcie na granicy „ciecz-kryształ” / σ_{sc} /. Wpływa to na zwiększenie energii tworzenia zarodków. W wyniku tego zmniejsza się prawdopodobieństwo powstawania nowych zarodków, ale równocześnie zmniejsza szybkość wzrostu istniejących kryształów, dzięki czemu następuje rozdrobnienie struktury.

Dodatki modyfikujące II rodzaju, wpływające na podniesienie napięcia powierzchniowego na granicy „ciecz-gaz”, powodują obniżenie napięcia na granicy „ciecz-kryształ” / σ_{sc} /. Praca tworzenia zarodka zmniejsza się, co prowadzi do zwiększenia liczby zarodków i rozdrobnienia struktury. Modyfikacja własności powierzchniowych spoiw, poza rozdrobnieniem struktury pierwotnej, ma na celu poprawę zwilżania spoiwem metalu rodzimego

przez obniżenie swobodnej energii powierzchni oraz zmniejszenie szybkości utleniania w stanie ciekłym. Izobaryczny potencjał termodynamiczny układu $G = \sigma S_r$, gdzie S_r jest powierzchnią rozdziału. /5/

Współczynnik napięcia powierzchniowego σ , jak wynika z zależności /5/ jest liczbowo równy swobodnej entalpii G odniesionej do jednostki powierzchni. Obniżenie swobodnej entalpii w przypadku modyfikacji osiąga się przez obniżenie współczynnika napięcia powierzchniowego.

Z przetransformowanego równania Junga wynika również, że im niższe jest napięcie międzyfazowe na granicy „ciecz-gaz”, tym mniejszy jest kąt zwilżania θ i tym lepsza rozpląwność spoiwa.

W procesie lutowania spoiwo przechodzi przez stan ciekły, w którym intensywnie utlenia się. Tworzenie pierwotnej warstwy tlenkowej przebiega momentalnie. Kurz i Kleiner stwierdzili, że na ciekłym spoiwie Sn60Pb czas powstania takiej warstwy wynosi kilka sekund w temperaturze 743K [6]. Dalsze utlenianie jest ograniczone szybkością dyfuzji jonów metalu i atomów tlenu przez warstwę tlenków.

Według jonowej teorii utleniania metali Wagnera-Hauffe'go [7,8] szybkość utleniania jest uwarunkowana defektami sieciowymi w kryształach jonowych tlenków, umożliwiającymi transport jonów, atomów i substratów przez warstwę tlenków oraz reakcję na granicy faz.

Na szybkość utleniania wpływa między innymi:

- podobieństwo krystalochemiczne między siatką krystaliczną metalu i tlenku,
- parametry dyfuzji, zależne od rodzajów defektów w siatce krystalicznej,
- termodynamiczna aktywność składników, określająca stężenie jonów poszczególnych składników stopu na granicy „metal-tlenek”,
- wtórne reakcje między tlenkami.

Poprzez modyfikację spoiw można wpływać na poszczególne czynniki determinujące proces utleniania.

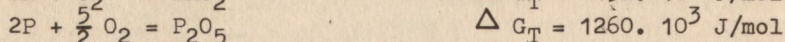
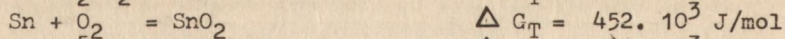
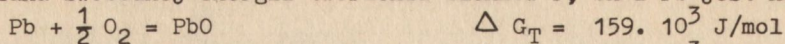
Dodatki pierwiastków, których zmiana energii swobodnej tworzenia tlenków jest wyższa od analogicznej zmiany pozostałych składników stopu, znacznie zmniejszają szybkość utleniania stopu. Jeden ze sposobów polega na zmniejszeniu ilości wakansów w siatce tlenku na drodze wprowadzenia do niej obcych jonów o wyższej wartościowości i promieniu jonu mniejszym od promieni jonów składników stopowych.

Istnieją również modyfikatory wpływające na powstanie szczelnych struktur warstw tlenkowych, co znacznie zmniejsza dyfuzję dordzeniową atomów tlenu.

4. PRZEWIDYWANY WPŁYW WYBRANEGO MODYFIKATORA NA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE EUTEKTYCZNEGO SPOIWA SnPb

Ze względu na własności fizykochemiczne i budowę atomową jako modyfikator spoiwa SnPb wybrano fosfor. Promień jonu P^{5+} wynosi 0,34 Å, a promienie $Sn^{4+} = 0,74$ Å, $Pb^{2+} = 1,32$ Å i $Pb^{4+} = 0,84$ Å.

Zmiana swobodnej energii tworzenia tlenków P, Sn i Pb jest następująca:



Względnie łatwo można wykonać stop SnP służący do domieszkowania fosforu w trakcie badań. Wpływ fosforu na krystalizację eutektycznego stopu SnPb można przewidzieć na podstawie zmiany energii powierzchniowej. Jak wynika z zależności podanej przez Gibbsa, Guggenheima i Adamsa w przypadku modyfikacji fosforem występuje adsorpcja dodatnia, powodująca obniżenie napięcia powierzchniowego. Prowadzić to winno do rozdrobnienia struktury pierwotnej stopu i poprawy rozpląwności spoiwa na metalu rodzimym. Wprowadzenie jonu P^{5+} o wyższej wartościowości i mniejszym promieniu od jonów Sn^{4+} i Pb^{2+} i Pb^{4+} do siatki tlenków winno obniżyć szybkość dyfuzji, a co za tym idzie zmniejszyć szybkość utleniania ciekłego stopu SnPb.

5. BADANIA WŁASNE

5.1. Założenia pracy

Przyjęto tezę, że dodatek fosforu do eutektycznego stopu SnPb winien obniżać jego szybkość utleniania w stanie ciekłym, nie pogarszając pozostałych, istotnych dla procesu lutowania własności:

- napięcia powierzchniowego,
- lutowności,
- rezystywności,
- wytrzymałości na ścinanie złączy lutowanych,
- struktury złącza.

5.2. Program badań

Dla wyeliminowania działań synergicznych zanieczyszczeń, występujących w handlowym spoiwie SnPb postanowiono użyć do jego wykonania składników o czystości 5N. Zawartości graniczne modyfikatora ustalono od 0,0026% at /7 ppm/ do 0,1192% at /320 ppm/. Zawartość 7 ppm P jest zawartością występującą w sposób naturalny w składnikach stopowych tj. cynie i ołowiu.

Postanowiono wykonać następujące badania:

- utleniania ciekłego stopu w temperaturze 673 K na termoanalyzerze metodą termograwimetryczną,
- napięcia powierzchniowego stopu w temperaturze 673 K na granicy „ciekły stop-gaz” metodą maksymalnego ciśnienia argonu w pęcherzyku gazowym,
- lutowności metodą badania rozpląwności w temperaturze 673 K,
- struktury spoiwa i złączy lutowanych metodami metalografii i mikroskopii elektronowej,

- rezystancji stopu,
 - wytrzymałości na ścinanie złączy lutowanych badanymi spoiwami.
 Do badań użyto 6 stopów eutektycznych SnPb o zawartości fosforu odpowiednio: 7, 30, 70, 95, 140, 320 ppm P, oznaczone w badaniach numerami od 1 do 6.

Szczegółowy opis przygotowania stopów oraz zastosowanych urządzeń badawczych przedstawiono w pracy [9].

5.3. Badania utlenialności stopów na termoanализatorze

Do badań użyto wagi termograwimetrycznej firmy Mettler. Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza bez przepływu. Czas badania każdej próbki w izotermicznej temperaturze 673 K wynosił 3 h. Stop nagrzewano do tej temperatury z szybkością 4°C/min. Pomiary wykonano dla stopu bazowego /7 ppm P/ pięciokrotnie, dla pozostałych stopów trzykrotnie, za miarę utleniania przyjęto % przyrostu masy próbek, za wynik przyjęto średnią arytmetyczną pomiarów.

Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Utlenialność stopów SnPbP

Numer próbki	Średnia masa próbki g	Średni przyrost masy próbki mg	% przyrostu	\bar{s} %	Przedział ufności PU 95%	% przyrostu masy w stosunku do próbki nr 1
1	7,3255	2,35	0,0298	0,0017	0,007	100,0
2	7,5260	0,97	0,0150	0,0022	0,009	50,3
3	7,4703	0,14	0,0019	0,0006	0,003	6,4
4	7,4818	0,14	0,0019	0,00001	0,00004	6,4
5	7,4401	0,26	0,0036	0,0009	0,004	12,1
6	7,3844	0,56	0,0076	0,0002	0,0009	25,5

Stwierdzono, że wzrost zawartości fosforu od 7 ppm do 320 ppm powoduje zmniejszenie utleniania stopu. Najwyższy wynik jest osiągnięty przy zawartości P równej 95 do 140 ppm i wówczas utlenianie zmniejsza się 15-krotnie.

5.4. Badania napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego ciśnienia Ar w pęcherzyku gazowym

Do badań użyto kapilar kwarcowych zakończonych stożkowo o średnicach; wewnętrznej \varnothing 1,92 mm i zewnętrznej \varnothing 2,15 mm oraz argonu o zawartości $O_2 = 0,7$ ppm i punkcie rosy 203 K. Jako cieczy manometrycznej używano kwasu siarkowego o gęstości $\gamma = 1,84 \cdot 10^3$ kg/m³.

Dla każdego stopu wykonano po 10 pomiarów i jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną.

Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Napięcie powierzchniowe σ i gęstość γ cyny, ołowiu i stopów SnPb

Nazwa	$\sigma \frac{\text{mN}}{\text{m}}$	$\gamma \frac{10^{-3} \text{kg}}{\text{m}^3}$	% w stosunku do stopu nr 1
Cyna Sn 99,999	493 \pm 6	6,80	x
Ołów Pb 99,999	466 \pm 6	10,56	x
Stop 1	462 \pm 6	7,75	100
2	422 \pm 6	7,68	91,3
3	427 \pm 6	7,72	92,4
4	442 \pm 6	7,61	95,7
5	444 \pm 6	7,57	96,1
6	446 \pm 6	7,57	96,5

Stopy zawierające od 30 do 320 ppm P wykazują napięcie powierzchniowe na granicy „ciecz-gaz” niższe od stopu bazowego o zawartości 7 ppm P o 3,5 do 8,7%.

5.5. Badania strukturalne

5.5.1. Badania metalograficzne przeprowadzono na zglądach złączy lutowanych trawionych 3% nitalem przy powiększeniach 100x.

Stwierdzono w miarę wzrostu zawartości fosforu uporządkowanie eutektyki oraz występowanie cech eutektyki typu pasemkowego.

5.5.2. Badania dyfuzji miedzi i cyny w złączu lutowanym prowadzono mikrosondą elektronową JXA-3A na obszarze złącza 80x80 μm .

Stwierdzono, że dyfuzja cyny do miedzi w miarę wzrostu zawartości fosforu obniża się z 8 do 5 μm , zaś dyfuzja miedzi do cyny sięga na głębokość 0,3+0,5 μm . W każdym jednak przypadku zachowane zostało połączenie dyfuzyjne.

5.5.3. Badania metodą elektronowej mikroskopii prześwietleniowej prowadzono na mikroskopie JEM-120 na cienkich foliach o grubości poniżej 0,3 μm .

Stwierdzono brak wydzieleni fosforu w ziarnach i na granicach ziarn fazy α i β /roztworu stałego granicznego cyny w ołowiu i ołowiu w cynie/, co świadczy o rozpuszczalności fosforu w całym badanym zakresie. Przy zastosowaniu równania Jeffriesa stwierdzono rozdrobnienie struktury w miarę wzrostu zawartości fosforu.

W stopie o zawartości 320 ppm P ilość ziarn jest większa aniżeli w stopie bazowym o 34%.

5.6. Badania lutowności

Badania przeprowadzono metodą pomiaru rozplywności spoiwa na podkładce miedzianej w temperaturze 673 K dwoma sposobami:

- metodą pomiaru wysokości spoiwa po upływie 30 s,

- metodą rozplývania w czasie 62 s.

Pierwsza z nich polega na pomiarze maksymalnej wysokości zakrzepłej kropli spoiwa na podkładce miedzianej po wytrzymaniu jej w temperaturze badania w czasie 30 s i ochłodzeniu. W tym przypadku za miarę lutowności przyjmuje się współczynnik:

$$a = \frac{D - H}{D} \cdot 100 \quad /6/$$

gdzie:

- a - współczynnik lutowności w %,
- H - wysokość spoiwa w najwyższym miejscu w mm,
- D - średnica pastylki testowej w mm.

Wyniki badania przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Lutowność spoiw badana metodą pomiaru wysokości spoiwa w czasie 30 s

Numer próbki	Miara lutowności a %	% w stosunku do próbki nr 1 = 100
1	83,14 ± 0,40	100,0
2	83,77 ± 0,32	100,8
3	83,24 ± 0,24	100,1
4	83,40 ± 0,34	100,3
5	83,33 ± 0,44	100,2
6	81,07 ± 0,41	97,5

Max. błąd pomiaru wynosi 0,53%

Metoda rozplývania polega na filmowaniu procesu rozplývania pastylki testowej w temperaturze badania w czasie 62 s, a następnie na pomiarze powierzchni rozplývania w poszczególnych sekundach.

W tym przypadku miarą lutowności jest współczynnik „a” równy

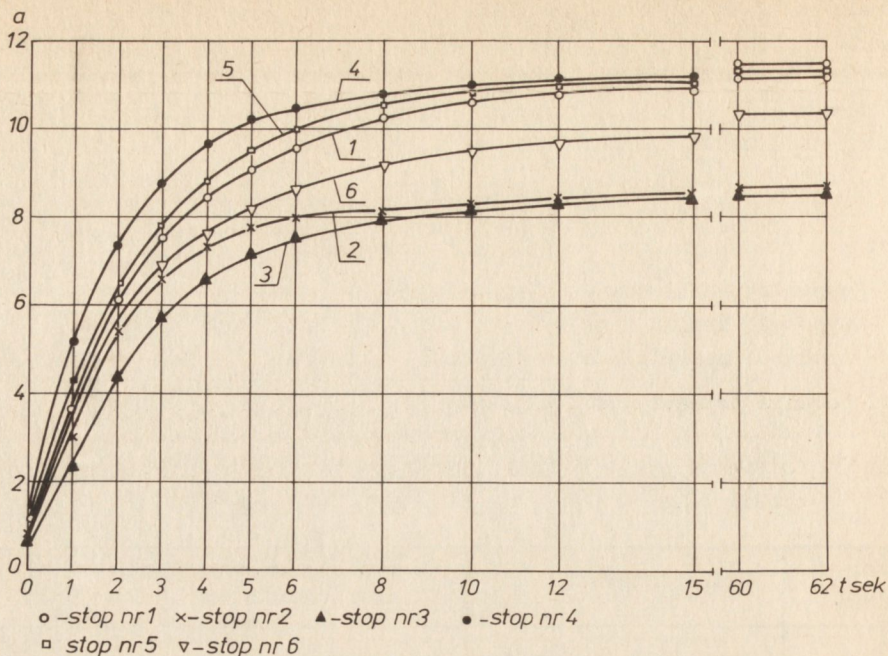
$$a = \frac{S_{sr} - S_o}{S_o} \quad /7/$$

gdzie:

- a - współczynnik lutowności bez miana,
- S_{sr} - powierzchnia zajęta przez spoiwo w czasie t_s liczonym od momentu rozpoczęcia topnienia próbki - mm^2 ,
- S_o - rzut płaski pastylki spoiwa na podłoże.

Wyniki badania przedstawiono na rysunku 1.

Obie metody wykazały oscylację wielkości współczynnika lutowności badanych stopów wokół wielkości tego współczynnika dla stopu bazowego.



Rys. 1. Lutowność spojw nr 1+6 badana metodą rozpiływania w czasie 62 s

5.7. Badania rezystywności

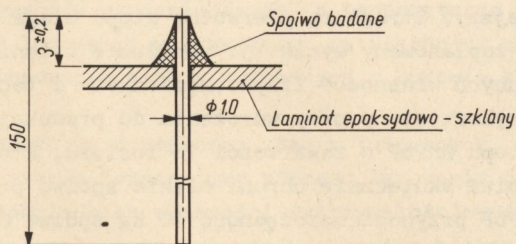
Pomiary wykonano na próbkach badanych stopów o wymiarach $\varnothing 6 \times 180$ mm, przy odległości między elektrodami napięciowymi 20 mm i prądzie $I = 3,5$ A. Odczytu dokonywano galwanometrem i woltmierzem cyfrowym. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Rezystywność stopów domieszkowanych fosforem jest nieznacznie niższa od rezystywności stopu bazowego.

Nazwa stopu	Rezystywność $\rho \mu\Omega \cdot m$			
	badana galwanometrem	%	badana woltomierzem	%
cyna Sn 99,999	$0,1197 \pm 0,0004$	-	$0,1137 \pm 0,0029$	-
stop nr 1	$0,1405 \pm 0,0002$	100	$0,1387 \pm 0,0015$	100
2	$0,1368 \pm 0,0002$	97,4	$0,1351 \pm 0,0015$	97,4
3	$0,1377 \pm 0,0001$	98,0	$0,1335 \pm 0,0014$	96,2
4	$0,1384 \pm 0,0002$	98,5	$0,1358 \pm 0,0015$	97,9
5	$0,1379 \pm 0,0002$	98,1	$0,1349 \pm 0,0017$	97,3
6	$0,1401 \pm 0,0002$	99,7	$0,1373 \pm 0,0015$	99,0

5.8. Badania wytrzymałości na ścianie złączy lutowanych

Złącza wykonano zgodnie z rysunkiem 2 z drutu miedzianego MOOB ϕ 1 mm i laminatu szklano-epoksydowego jednostronnie laminowanego miedzią o grubości 1,5 mm.



Rys. 2. Złącze lutowane do badań metalograficznych

Tak wykonane złącza badano na maszynie wytrzymałościowej. Wytrzymałość na ścianie wyliczano ze wzoru

$$R_t = \frac{F_m}{\pi ds} \text{ MPa} \quad /8/$$

gdzie:

- F_m - największa siła ścinająca - N,
- d - średnica wyprowadzenia - m,
- s - długość czynna wyprowadzenia - m.

Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych

Numer próbki	Zawartość fosforu % wag.	R_t MPa /kG/mm ² /	S MPa /kG/mm ² /	Przedział ufności MPa /kG/mm ² / dla poziomu ufności 95%
1	0,0007	17,0 /1,73/	0,34 /0,03/	0,77 /0,07/
2	0,003	17,3 /1,76/	0,77 /0,08/	1,74 /0,17/
3	0,007	17,6 /1,79/	0,33 /0,03/	0,75 /0,07/
4	0,0095	18,4 /1,88/	0,58 /0,06/	1,31 /0,13/
5	0,014	16,5 /1,68/	0,60 /0,06/	1,36 /0,13/
6	0,032	16,2 /1,65/	0,75 /0,08/	1,70 /0,17/

Złącza lutowane spoiwami nr 1+6 wykazują wytrzymałość na ścinanie na tym samym poziomie w granicach błędu pomiaru.

6. WNIOSKI

Zgodnie z tezą pracy stwierdzono znaczny wpływ modyfikacji fosforem na własności spoiwa eutektycznego SnPb. Największy wpływ wywiera dodatek fosforu na zmniejszenie utleniania ciekłego stopu. Wpływ na pozostałe własności, jak lutowalność, napięcie, rezystywność i wytrzymałość złącza na ścinanie jest mniejszy. Struktura pierwotna stopu ulega rozdrobnieniu. Ponieważ osiągnięto zaplanowany wynik tj. obniżenie utleniania spoiwa i nie pogorszenie innych własności fizykochemicznych i technologicznych - wynik badań został wykorzystany przy wdrożeniu do produkcji. Podjęto produkcję stopu SnPbP o zawartości 1% fosforu, który dodawany w ilości 1% masy spoiwa skutecznie chroni ciekłe spoiwo przed utlenianiem. 1 kg stopu SnPbP przynosi oszczędność 10 kg spoiwa SnPb. Stop znalazł zastosowanie w zakładach elektronicznych i elektromaszynowych w produkcji telewizorów, radiodbiorników, podzespołów i elementów oraz silników elektrycznych.

LITERATURA

1. Hang K.T.: Hart - u. Weichlote. Dtsch. Maschinenwelt 1976, 55, nr 1, s 12+16.
2. Habashi F.: Principles of Extractive Metallurgy Gordon a. Breach. NY-London-Paris 1969.
3. Jura S. Modelowe badania procesów modyfikacji metali. Zeszyty Nauk. Pol. Sl. Gliwice, 1968, nr 214.
4. Tamman G.: Ztsch. f. Anorg. Chemii 1931, nr 181.
5. Cibula A.: Journ. Inst. of Metals 1949, 76, 12.
6. Kurz R., Kleiner E.: Die oxydation von Zinnbleischmelzen Lot. Ztsch. für Werkstoff-techn. 1971, 2, nr 8.
7. Mrowec S.: Zarys teorii utleniania metali, Śląsk, Katowice 1971.
8. Kubaschewski O., Hopkins B.: Oxidation of Metals and Alloys Butterworth, London, 1962.
9. Tomasik E.: Wpływ dodatku fosforu na niektóre własności fizykochemiczne i lutowicze eutektycznego stopu SnPb, Prace ITME zeszyt 6 1982 WEMA.