

Spoiwa kompozytowe SnPb/Ni – wytwarzanie, struktura i własności technologiczne

1. WSTĘP

Spoiwo kompozytowe, analogicznie do konstrukcyjnych materiałów kompozytowych, składa się z następujących składników:

- metalicznej osnowy zapewniającej odpowiednią zwilżalność i własności plastyczne złącza,
 - zbrojenia /elementów wzmacniających/ o temperaturze topnienia wyższej od temperatury lutowania wpływającego na własności mechaniczne złącza.
- Głównym celem stosowania złączy lutowanych o budowie kompozytowej jest m. in.:

- 1/ uzyskanie wzrostu wytrzymałości złączy lutowanych,
- 2/ możliwość obniżenia temperatury procesu lutowania przy jednoczesnym utrzymaniu odpowiednich własności wytrzymałościowych,
- 3/ możliwość stosowania przy lutowaniu szczelin niekapilarnych,
- 4/ kompensacje naprężeń w złączu lutowanym,
- 5/ możliwość podwyższenia temperatury rozlutowania złącza.

Intensywny rozwój wiedzy na temat lutowniczych spoiw wieloskładnikowych spowodował konieczność klasyfikowania spoiw kompozytowych.

W zależności od postaci i budowy wewnętrznej przyjęto następujący system umowy [1] :

- grupa I - spoiwa złożone /kompaktowe/,
- grupa II - spoiwa dyspersyjne,
- grupa III - spoiwa pseudoplastyczne.

W każdej z grup można wydzielić następujące odmiany:

- 1/ z wypełniaczem topnikowym,
- 2/ wzmacniane włóknami /a także nićmi, wąsami, siatkami metalicznymi/
- 3/ wzmacniane proszkami metalicznymi.

W niniejszym artykule przedstawiono spoiwo, które zgodnie z powyższą klasyfikacją znajduje się w grupie II-2.

2. CEL I PRZEDMIOT BADAŃ

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody wytwarzania spoiw kompozytowych oraz badanie niektórych własności użytkowych i struktury uzyskanych materiałów lutowniczych.

Badania prowadzono na tradycyjnych spoiwach cynowo-ołowiowych, traktując je jako osnowę spoiw kompozytowych. Stosowano handlowe gatunki spoiw LC30, LC63 i LC90 o zawartości cyny odpowiednio 30, 63 i 90% /reszta Pb/. Jako spoiwo "bazowe", do którego odnoszono wyniki badań, przyjęto spoiwo eutektyczne LC63. Na podstawie analizy teoretycznej i wyników badań wstępnych wybrano nikiel jako fazę wzmacniającą spoiwo kompozytowe.

3. WYTWARZANIE SPOIWA KOMPOZYTOWEGO SnPb/Ni

Po przeprowadzeniu licznych prób, zaproponowano metodę wytwarzania spoiw kompozytowych wykorzystującą zjawiska metalurgiczne zachodzące podczas krystalizacji stopu przesyconego. Proces ten prowadzi do powstania w spoiwie wydzieleni fazy wzmacniającej, będących produktem reakcji zachodzących między płynnym spoiwem /osnową/, a wprowadzonymi do niego proszkami metalicznymi o wyższej temperaturze topnienia w ilości przekraczającej ich graniczną rozpuszczalność w osnowie. Przebieg procesu wytwarzania jest następujący:

- przygotowanie wsadu w postaci odmierzonych porcji spoiwa-osnowy i materiału wzmacniającego /np. niklu/,
- stopienie całej objętości wsadu,
- odlanie w formę i chłodzenie z określoną szybkością,
- ewentualna dalsza obróbka odlewu na drodze przeróbki plastycznej.

Warunki topienia wsadu powinny uwzględniać zabezpieczenie stopu przed utlenianiem. W wyniku krystalizacji topionego wsadu otrzymuje się spoiwo o budowie kompozytowej. Składa się ono z osnowy powstałej z zastosowanego spoiwa wyjściowego i fazy wzmacniającej w postaci wydzieleni uzyskanych ze stopionego wypełniacza. Dzięki tej metodzie można uzyskać jednorodną strukturę spoiwa z równomiernie rozłożonymi w jego objętości wydzieleniami wzmacniającymi. Opracowana metoda pozwala na sterowanie kształtem i wielkością wydzieleni dla danego zestawu komponentów. Szybkie bowiem chłodzenie stopu sprzyja powstaniu wydzieleni drobnodyspersyjnych.

W przypadku spoiw kompozytowych stwierdzono, że korzystny wpływ na jakość złącza oraz na przebieg procesu lutowania mają spoiwa zawierające drobne wydzielenia. Dlatego też w tym przypadku korzystną strukturę uzyskiwano przy chłodzeniu stopu w wodzie.

W badaniach wstępnych stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie przedstawioną metodą spoiw zawierających kilkadziesiąt % niklu /wagowo/.

Ponieważ założono, że uzyskane spoiwa powinny służyć m.in. do ręcznego lutowania, ograniczono zawartość niklu w stopie i wykonano próbne odlewy o zawartości 1, 3, 5, 10 i 15% Ni /wagowo/ dla każdego rodzaju osnowy.

4. STRUKTURA SPOIW

Badania strukturalne z wykorzystaniem mikroskopu optycznego polegały na ocenie obrazów mikroskopowych poszczególnych gatunków spoiw, przy czym szczególną uwagę zwracano na kształt wydzieleni oraz równomierność ich rozłożenia w osnowie. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe obrazy mikrostruktury badanych spoiw kompozytowych. Dla wszystkich rodzajów osnów stwierdzono występowanie zależności polegającej na tym, że do pewnej procentowej zawartości wypełniacza wydzielenia fazy wzmacniającej mają kształt iglasty, powyżej zaś wykazują tendencję do przybierania kształtów zwartych. Można także stwierdzić, że składnikiem stabilizującym układ wydzieleni iglastych jest cyna.

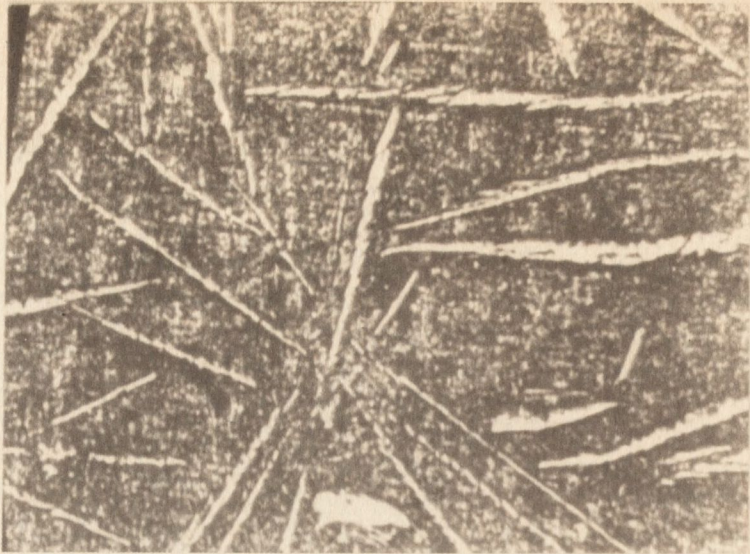
Dla uzyskania dokładniejszych informacji o strukturze badanych spoiw przeprowadzono badanie na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-3A.



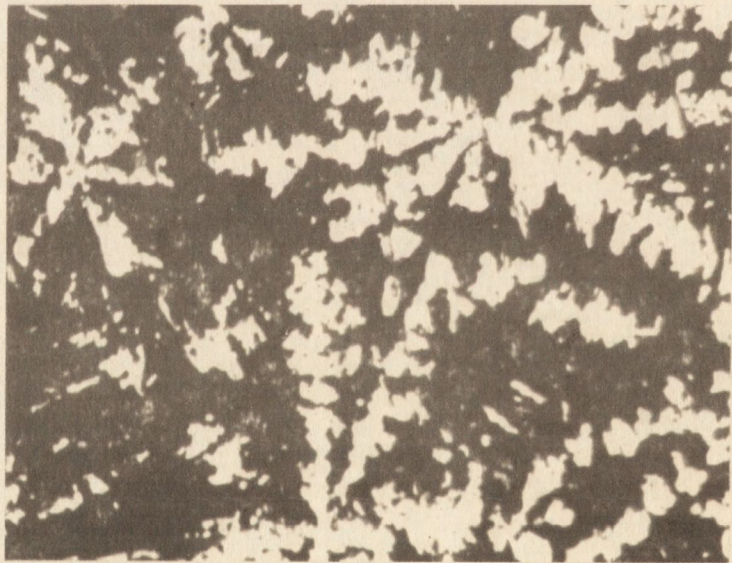
Rys. 1a

Rys. 1. Obrazy mikroskopowe uzyskanych spoiw /a/ LC40/3%Ni, /b/ LC63/5%Ni i /c/ LC90/15%Ni.

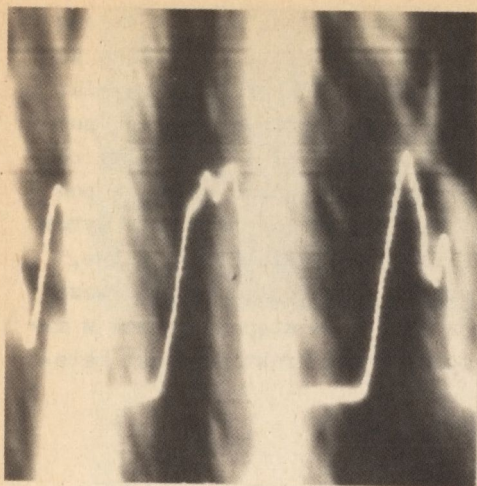
Pow. 250x. Trawiono 2% HNO_3



Rys. 1b



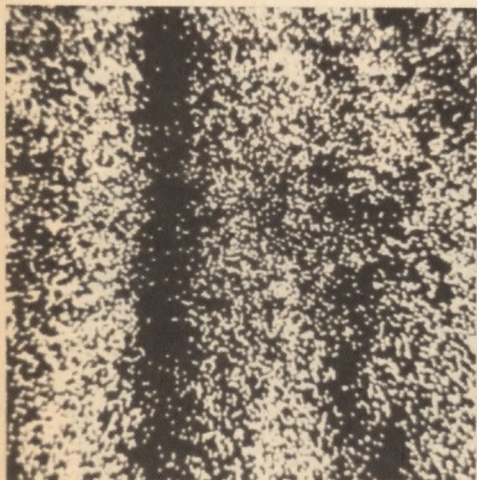
Rys. 1c



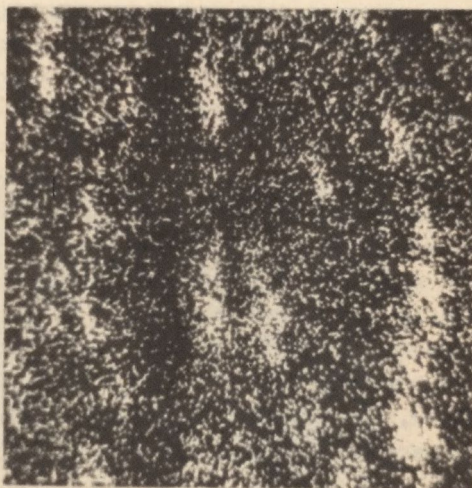
Rys. 2a



Rys. 2b



Rys. 2c



Rys. 2d

Rys. 2. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej spoiwa kompozytowego LC90/10%Ni.

a/ relief powierzchni z wykresem zmian stężenia Ni, b/ obraz zmian składu chemicznego,

c/ rozłożenie powierzchniowe Sn, d/ rozłożenie powierzchniowe Pb.

Pow. 1200x

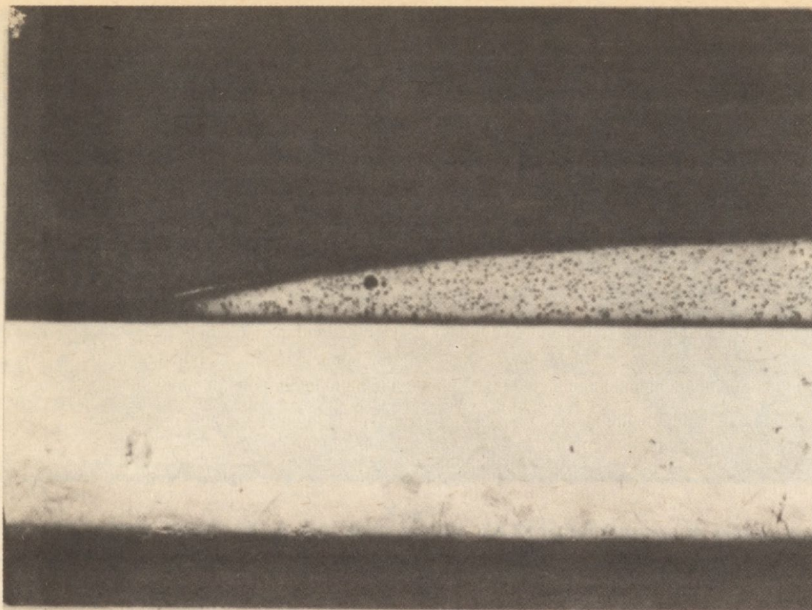
Dla każdej z badanych grup spoiw wykonano mikroanalizę powierzchniową rejestrując rozłożenie poszczególnych pierwiastków /Ni, Sn, Pb/ na powierzchni zglądu próbki oraz mikroanalizę liniową. Przykładowe wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 2. Analiza uzyskanych wyników pozwala na stwierdzenie, że wprowadzony do spoiwa nikiel jest zawarty całkowicie w wydzieleniach. Obserwuje się tworzenie skupisk ołowiu w pobliżu wydzieleni niklu. Może to być wynikiem zachodzącej w czasie wytwarzania spoiwa segregacji pierwiastków, kiedy to wydzielenia niklowe, działając jako zarodki krystalizacji, powodują krzepnięcie w pierwszej kolejności ołowiu, a następnie cyny. Zjawisko to występuje jednak w mikroskali, dzięki czemu całą objętość osnowy traktować jako materiał jednorodny.

5. TEMPERATURY TOPNIENIA SPOIW

Licząc się z możliwością pewnych zmian w składzie chemicznym osnowy w stosunku do składu wyjściowego, spowodowanych zjawiskami metalurgicznymi procesu wytwarzania, wykonano badania mające na celu określenie temperatury topnienia spoiw kompozytowych. Temperatura topnienia spoiwa kompozytowego jest rozumiana jako temperatura topnienia osnowy, faza wzmacniająca bowiem pozostaje w stanie stałym w czasie całego procesu lutowania. Pomiarów temperatury topnienia dokonano, zgodnie z Polską Normą, przy pomocy termopary żelazo-konstantan i rejestratora XY KP 6801, przyjmując jako temperaturę topnienia górny punkt przegięcia krzywej chłodzenia stopu. Uzyskane wyniki świadczą o pewnej zmianie składu chemicznego osnowy, wyrażającej się we wzroście jej temperatury topnienia. Zmiany te są z reguły bardziej widoczne w spoiwach zawierających 10 i 15% wypełniacza. Jest to najwyraźniej rezultatem częściowego rozpuszczania się niklu w spoiwie. Jednak z punktu widzenia praktycznych zastosowań spoiw, niewielkie zmiany ich temperatur topnienia /rzędu 10K/ nie powinny mieć istotnego znaczenia, zwłaszcza przy uwzględnieniu faktu, że temperatura procesu lutowania jest wyższa o ok. 50+80 K od temperatury topnienia spoiwa.

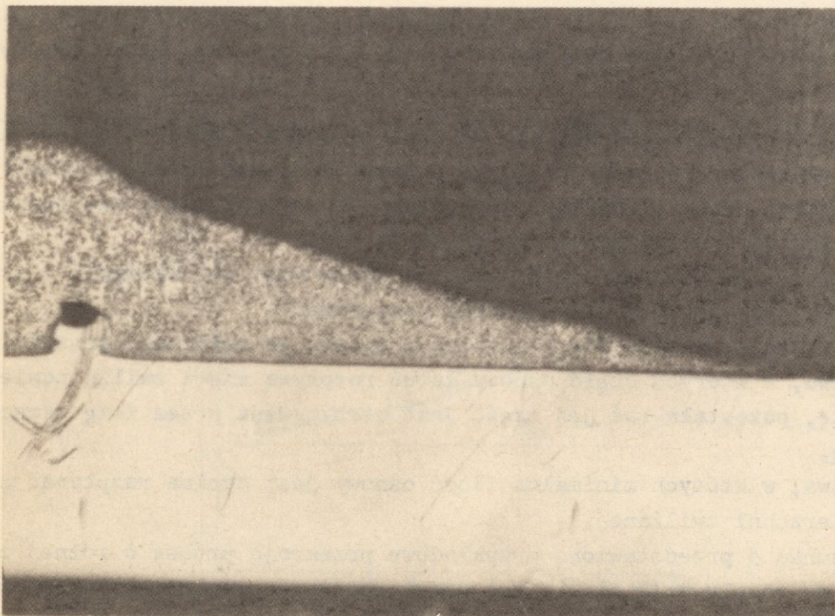
6. ZDOLNOŚĆ DO ZWILŻANIA

Wykonane badania miały na celu określenie zdolności do zwilżania wykonanych spoiw kompozytowych. Za kryterium oceny przyjęto wielkość granicznego kąta zwilżania między spoiwem a podłożem miedzianym. Dla zapewnienia powtarzalnych i kontrolowanych warunków badań posłużono się testerem lutowności wykonanym w Zakładzie Spawalnictwa ITB PW. Z dokonanych obserwacji zglądów próbek wynika, że zwilżanie podłoża spoiwami kompozytowymi przebiega w niektórych przypadkach inaczej niż przy stosowaniu spoiw tradycyjnych, a mianowicie, w przypadku spoiw zawierających większą ilość /5+15%/ niklu występuje zjawisko tzw. przegięcia zarysu spoiwa, co uwidacznia się w postaci wypukłości centralnej części roztopionej porcji spoiwa /rys. 3/. Zjawisko to należy tłumaczyć

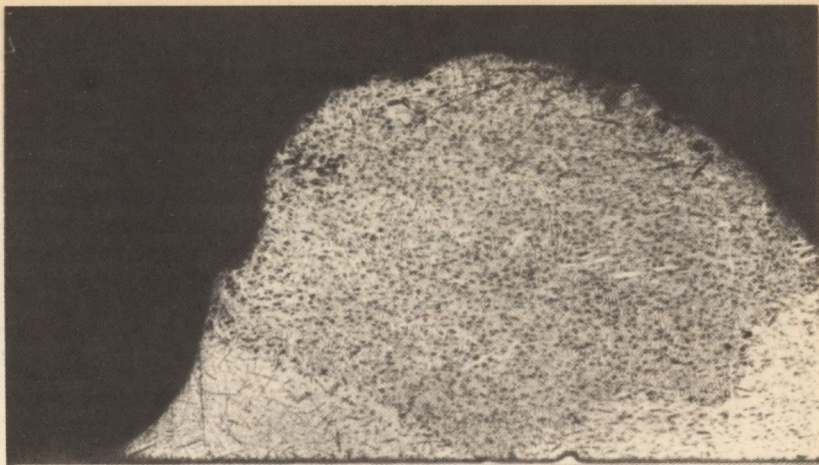


Rys. 3. Przykłady spoiw o różnej zdolności do rozplývania się po powierzchni.

Pow. 20x. Trawiono 2% HNO_3



Rys. 3



Rys. 3

trudnością rozplływania się spoiwa zawierającego w swej objętości pewną ilość wydzieleni tworzących siatkę przestrzenną utrudniającą rozplywanie się ciekłej osnowy. Jedynie pewna ilość osnowy stykająca się bezpośrednio z podłożem ma możliwość rozplływania się.

W związku z powyższym, wśród badanych spoiw dało się wyróżnić 3 grupy różniące się charakterem zwilżania powierzchni:

- spoiwa rozplływające się w klasyczny sposób po zwilżanej powierzchni,
- spoiwa, w których część osnowy łatwo rozplływa się i zwilża powierzchnię, pozostała zaś jej część jest utrzymywana przez fazę wzmacniającą,
- spoiwa, w których minimalna ilość osnowy jest zdolna rozplłynąć się po powierzchni zwilżanej.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe przekroje próbek o różnej zdolności do rozplływania się. W przypadku spoiw o ograniczonej zdolności do rozplływania się osnowy należy uwzględnić możliwość ich zastosowania w postaci kształtek umieszczanych bezpośrednio w złączu. Fakt utrzymania płynnej osnowy przez przestrzenną sieć wydzieleni może ułatwić lutowanie tymi spoiwami złączy ze szczelinami niekapilarnymi.

7. INNE WŁASNOŚCI SPOIW

Spośród pozostałych własności spoiw określono ich przewodność właściwą i podatność do przeróbki plastycznej. Stwierdzono zmniejszenie się przewodności właściwej spoiw kompozytowych SnPb/Ni w stosunku do tradycyjnych spoiw. I tak np. spadek przewodności właściwej spoiwa na osnowie typu eutektycznego LC63 z 5% zawartością niklu wynosi ok. 18%, co odpowiada wartości przewodności tradycyjnego spoiwa LC40. Przeprowadzone próby dowiodły, że badane spoiwa kompozytowe mają dobre własności plastyczne. Po odlaniu mogą być walcowane, prasowane lub wyciskane, bez obawy utraty spójności. Do badań przewodności wyciskano np. druty o średnicy 0,8 mm.

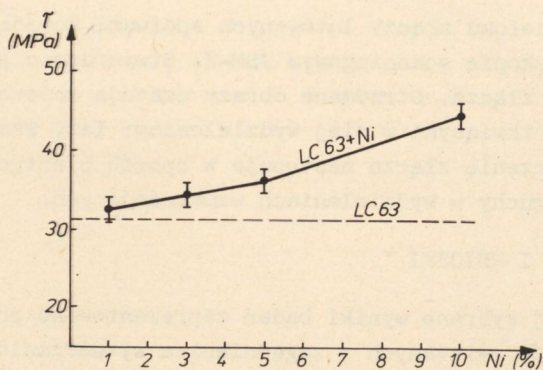
8. WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA ZŁĄCZY LUTOWANYCH SPOIWAMI KOMPOZYTOWYMI SnPb/Ni

Próby wykonano zgodnie z Polską Normą badając złącza w połączeniach elektrycznych i mechanicznych. Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań złączy typu mechanicznego.

Do badań wykonano złącza lutowane z miedzi gat. MOOB, które poddano następnie próbie statycznego ścinania.

Przyjęto następujący tok postępowania:

- określono optymalną wielkość szczeliny dla złączy lutowanych tradycyjnym spoiwem LC63,
- określono zmiany wytrzymałości na ścinanie złączy w funkcji zawartości procentowej niklu w osnowie ze spoiwa LC63; badanie prowadzono na złączach ze szczeliną uprzednio określoną jako optymalna dla spoiwa LC63,
- określono optymalną szczelinę dla wybranego gatunku spoiwa kompozytowego.

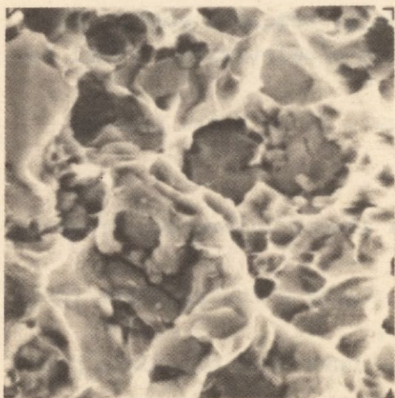


Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie połączeń lutowanych w funkcji zawartości Ni w spoiwie kompozytowym. Szczelina 0,3 mm

Dla danych warunków lutowania spoiwem LC63 i jakości powierzchni, określono na podstawie prób optymalną szczelinę w złączu równą 0,3 mm. Następnie wykonano serię badań wytrzymałości na ścinanie złączy lutowanych spoiwami LC63/Ni ze szczeliną wielkości 0,3 mm.

Wyniki badań w formie graficznej przedstawia rysunek 4.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że niewielkie ilości niklu /do ok. 3%/ podnoszą wytrzymałość złącza tylko w niewielkim stopniu. Zawartość niklu powyżej 5% powoduje wyraźny wzrost wytrzymałości, przy czym w przypadku spoiwa LC63 z 10% zawartością niklu uzyskany wzrost wytrzymałości wynosi ponad 40% w stosunku do tradycyjnego spoiwa LC63. Stwierdzono następnie, że w przypadku stosowania spoiwa kompozytowego LC63/10%Ni optymalna wielkość szczeliny wyniosła około 0,6 mm, a więc była 2-krotnie większa niż dla spoiwa tradycyjnego.



Rys. 5. Przełom złącza lutowanego spoiwem kompozytowym LC63/5%Ni.

Pow. 1500x

Powierzchnie przełomu złączy lutowanych spoiwami kompozytowymi obserwowano na mikroskopie scanningowym JSM-2. Stwierdzono złożony charakter zniszczenia złącza. Otrzymane obrazy ukazują zniszczoną plastyczną osnowę spoiwa z tkwiącymi w niej wydzieleniami fazy wzmacniającej /rys. 5/. Zniszczenie złącza następuje w sposób plastyczny w osnowie oraz w sposób kruchy w wydzieleniach wzmacniających.

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Praca, której wybrane wyniki badań zaprezentowano powyżej, nie ujmuje całości problemów związanych z zagadnieniem wytwarzania i stosowania miękkich spoiw kompozytowych. Jej celem było określenie możliwości uzyskania spoiw kompozytowych na osnowie tradycyjnych stopów lutowanych SnPb oraz określenie celowości dalszych, dokładnych badań w tej dziedzinie, w związku z czym powinna być traktowana jako praca rozpoznawcza. Niemniej jednak rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają na

sformułowanie następujących wniosków:

1. Możliwe jest wytwarzanie według opracowanej metody miękkich spoiw kompozytowych na osnowie stopów Sn-Pb z elementami wzmacniającymi wydzielanymi z fazy ciekłej.
2. Stosowanie do lutowania tego typu spoiw pozwala na uzyskanie połączeń o wyższej wytrzymałości na ścinanie, przy takich samych warunkach lutowania /temperatura, czas/ jak w przypadku stosowania tradycyjnych spoiw.
3. Lutowanie spoiwami kompozytowymi SnPb/Ni pozwala na stosowanie większych szczelin lutowniczych, dzięki czemu upraszcza się przygotowanie i montaż elementów.

LITERATURA

1. Kapszov J.K.: Pierspektivy primienienija kompozicjonnych pripojev w zb. Adgiezja raspławov i pajka materiałow, nr 9, 1982.