

Halina NIEPIELSKA, Krystyna PRZYBOROWSKA

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
„Unitra-ITME”
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

Badania związane z opracowaniem pasty lutowniczej cynowo-ołowianej przeznaczonej do lutowania stali kwasoodpornych

Haraj

WPROWADZENIE

Wśród nowych postaci spoiw do lutowania miękkiego znajdują się proszki, które w kompozycji z odpowiednimi nośnikami tworzą pasty lutownicze.

Od kilku lat stosowanie past lutowniczych w krajowym przemyśle elektronicznym nabiera coraz większego znaczenia. Opracowanie w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych technologii proszkowania stopów PbSn umożliwiło rozpoczęcie produkcji past lutowniczych na skalę przemysłową. Asortyment rodzajowy past produkowanych w ITME obejmuje przede wszystkim pasty o różnym stopniu aktywności, do lutowania miedzi i jej stopów.

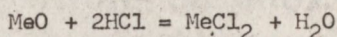
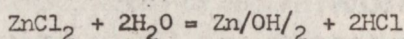
Stosownie do potrzeb i wymagań przemysłu elektrotechnicznego opracowano pastę wysokoaktywną do lutowania stali kwasoodpornej.

Celem badań było dobranie składu nośnika i aktywatora a w konsekwencji opracowanie pasty o optymalnych parametrach lutowniczych i technologicznych. W niniejszym artykule przedstawiono własności opracowanej pasty lutowniczej oraz ważniejsze wyniki badań.

LUTOWANIE STALI KWASOODPORNYCH I NIERDZEWNYCH

Trudności w lutowaniu stali kwasoodpornych są związane z występowaniem na ich powierzchni bardzo trwałych chemicznie tlenków chromu, niklu, molibdenu, wolframu, manganu, tytanu i żelaza zarówno pojedynczych typu

Me₂O₃ jak i złożonych typu MeO.Me₂O₃ [1]. Chemiczna odporność tych tlenków powoduje, że podczas lutowania stali nierdzewnych lutami miękkimi należy stosować bardzo aktywne topniki. Przykładem może być alkoholowy roztwór kwasu ortofosforowego, który w temperaturze 473-573 K /200-300°C/ przechodząc w kwas pirofosforowy nabiera największej aktywności chemicznej [2]. Jako komponent topników do lutowania stali stosuje się hydrazynę /N₂H₄/ i jej pochodne. Sole hydrazyny odznaczają się silnymi własnościami redukującymi. Najbardziej rozpowszechnione spośród aktywnych topników do lutowania stali są roztwory chlorku cynku i chlorku amonu. Działanie chlorku cynku jako topnika ilustrują reakcje:



Kwas solny, powstały w wyniku hydrolizy chlorku cynkowego, działając na tlenki metali powoduje powstanie łatwo rozpuszczalnych chlorków. Korzystniejsze własności topnikowe ma mieszanina eutektyczna chlorku cynku i chlorku amonu /28% NH₄Cl/ o temperaturze topnienia 550 K /232°C/.

Stosowanie aktywnych topników w procesie lutowania stwarza niebezpieczeństwo korozji lutowanych połączeń. Powiązanie dobrych własności technologicznych topnika z jego obojętnością korozyjną nie zawsze jest możliwe. Dlatego od topników wysokoaktywnych należy wymagać dobrej rozpuszczalności w procesie mycia po lutowaniu.

BADANIA WŁASNE

Po przeanalizowaniu danych literaturowych [1, 2, 3, 4, 5, 6] oraz uwzględniając wymagania przyszłych odbiorców pasty przyjęto następujące założenia:

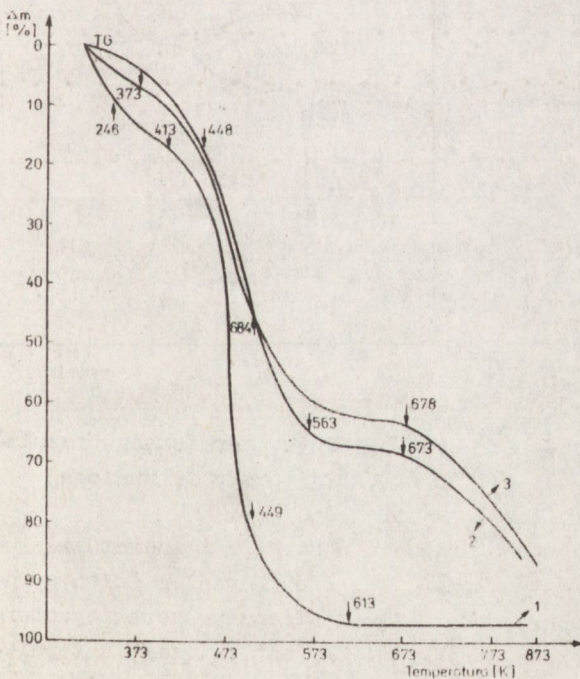
- temperatura lutowania opracowanej pasty powinna wynosić 573-673 K /300-400°C/,
- pasta powinna zapewnić dobre połączenie w procesie lutowania powierzchni stal-stal,
- reologia pasty powinna umożliwić dobre jej nanoszenie na lutowane powierzchnie za pomocą strzykawki lub pędzla,
- pozostałości topnika po procesie lutowania powinny być łatwo i całkowicie zmywalne w wodzie,
- w czasie przechowywania komponenty pasty nie powinny zmieniać jej własności użytkowych.

W myśl powyższych założeń wytypowano do składu pasty proszek spoiwa cynowo-ołowiowego LC40. Spoiwo LC40 jest stosowane szczególnie do lutowania blach stalowych, pobielania i lutowania aparatury elektrotechnicznej oraz chłodnic [7]. Do składu nośnika pasty postanowiono dodać wyso-

kowrzących rozpuszczalników o temperaturze wrzenia bliskiej temperaturze lutowania oraz aktywatorów chlorkowych umożliwiającymi dobre zwilżenie spoiwem LC40 powierzchni stali nierdzewnej 1H18N9T w procesie lutowania. Założono, że rozpuszczalniki będą stanowić bazę nośnika, umożliwią łatwe rozpuszczenie w nich wybranych aktywatorów chlorkowych, dobrze zwilżają proszek spoiwa LC40, zapewniając otrzymanie pasty o wymaganej lepkości i gęstości, a po procesie lutowania produkty ich rozkładu będą łatwo zmywalne w wodzie. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie jako nośnika pasty lutowniczej mieszanki glikolu etylenowego z gliceryną. Przebadał szereg aktywatorów chlorkowych uzyskując najlepsze parametry lutownicze dla układu chlorek cynku-chlorek amonu, uzupełnionego niewielką ilością kwasu solnego.

Dla sprawdzenia prawidłowości doboru składników nośnika i aktywatora przeprowadzono badania stabilności termicznej roztworów chlorku cynku i chlorku amonu w glicerynie oraz wybranego składu nośnika pasty /chlorku cynku, chlorku amonu, gliceryna, glikol etylenowy, kwas solny/.

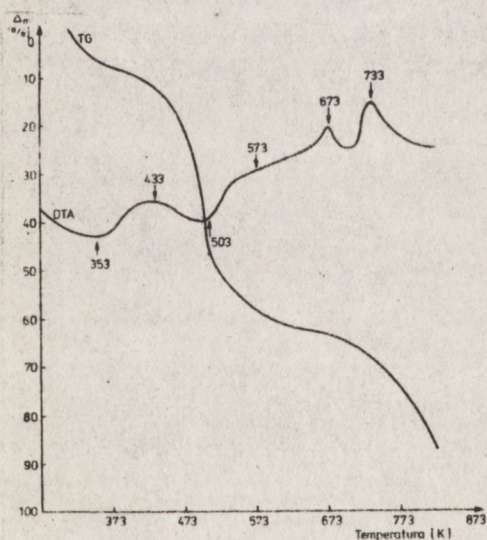
Badanie wykonano w warunkach dynamicznych /prędkość ogrzewania próbek $10^{\circ}/\text{min}/$ przy użyciu aparatu Termoflex f-my RIGAKU. Krzywe termicznego rozkładu roztworów NH_4Cl w glicerynie, ZnCl_2 w glicerynie, oraz mieszanki ZnCl_2 i NH_4Cl w glicerynie przedstawiono na rys. 1.



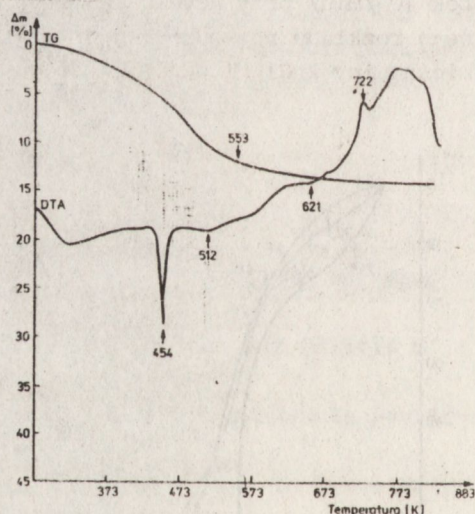
Rys. 1. Krzywe termicznego rozkładu /TG/ roztworów:
 1 - NH_4Cl w glicerynie,
 2 - ZnCl_2 w glicerynie,
 3 - NH_4Cl + ZnCl_2 w glicerynie

Porównując przebieg krzywych TG powyższych roztworów można stwierdzić korzystny wpływ chlorku amonu w mieszaninie z chlorkiem cynku. W zakresie temperatur $443\div 573$ K / $170\div 300^{\circ}\text{C}$ / z maksimum przemiany w 508 K / 235°C / ubytek masy wynosi 47%. Do temperatury ~ 773 K / $\sim 500^{\circ}\text{C}$ / całkowity ubytek masy układu wynosi $\sim 75\%$. W początkowej fazie procesu do temperatury 373 K / 100°C / ubytek masy wynosi $\sim 7\%$, co przypisać można wydzielaniu się amoniaku i HCl pochodzących z rozkładu termicznego NH_4Cl oraz częściowemu wyparowaniu gliceryny.

Rysunek 2 przedstawia termogram nośnika pasty. Przebieg krzywej TG jest zbliżony do krzywej dla mieszaniny $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ w glicerynie. Dodatek glikolu etylenowego wpłynął zdecydowanie na zmianę masy do temperatury ~ 573 K / $\sim 300^{\circ}\text{C}$ /. Z krzywej TG wynika, że najbardziej intensywnie przemiany w nośniku zachodzą w zakresie temperatur $443\div 673$ K / $170\div 400^{\circ}\text{C}$ / istotnych dla procesu lutowania.



Rys. 2. Krzywe termicznego rozkładu /TG, DTA/ nośnika pasty



Rys. 3. Krzywe termicznego rozkładu /TG, DTA/ pasty lutowniczej

Uzupełnieniem informacji o zachowaniu się nośnika w temperaturze lutowania jest termogram pasty lutowniczej, w której udział nośnika wynosił 15% wagowych /rys. 3/. Na krzywej TDA jest widoczny szereg egzotermicznych efektów, z których pik w 454 K / 181°C / jest związany z topnie-

niem spoiwa. W zakresie temperatur 433 ± 651 K / 160 ± 378 °C/ ubytek masy wynikający z rozkładu termicznego nośnika wynosi $\sim 8\%$.

Na podstawie wyników analizy termicznej stwierdzić można, że opracowany nośnik wykazuje dobre własności: procesy związane z odparowaniem rozpuszczalników oraz rozkładem aktywatorów przebiegają sukcesywnie przed założoną temperaturą lutowania / 573 ± 673 K/. Pozostałości nośnika stanowiące produkty rozkładu aktywatorów oraz resztki rozpuszczalników mają korzystny wpływ na ochronę stopionego spoiwa w temperaturze lutowania.

Badania własności lutowniczych pasty potwierdziły korzystny zakres temperatur lutowania wynikający z analizy termicznej.

Na podstawie prób lutowania wybrano skład pasty /nośnik + proszek spoiwa LC40/, który zapewnia dobrą i szybką zwilżalność powierzchni stali. Ocena własności lutowniczych pasty dokonano przez pomiar tzw. współczynnika rozpląwności spoiwa. Badanie przeprowadzono w następujący sposób: płytki z blachy stalowej gatunku 1H18N9T w formie kwadratów o wymiarach 20x20 mm i grubości 1 mm odtłuszczono w alkoholu etylowym. Następnie umieszczono na nich centrycznie próbkę pasty lutowniczej w ilości 0,3 g zważoną z dokładnością do 0,001 g. Płytkę z pastą ogrzewano na łaźni cywilnej w określonej temperaturze przez 30 s. Po tym czasie płytkę zdjęto, pozostałości nośnika po lutowaniu usunięto wodą, a następnie alkoholem etylowym, płytkę wysuszone. Zmierzono maksymalną wysokość rozpląnietego spoiwa z dokładnością $\pm 0,01$ mm. Współczynnik rozpląwności spoiwa obliczono ze wzoru:

$$a = \frac{D-H}{D} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: H - wysokość rozpląnietego spoiwa [mm]

D - średnica hipotetycznej kulki uformowanej ze spoiwa

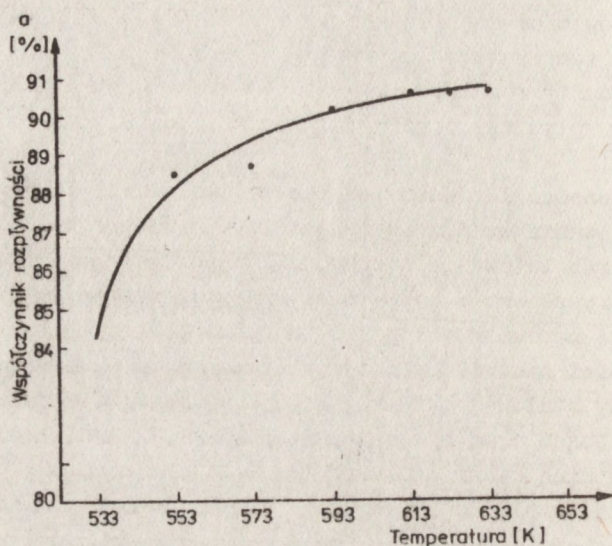
$$D = 1,2407 \sqrt[3]{V}$$

V = $\frac{\text{masa spoiwa w próbce obliczona na podstawie składu pasty}}{\text{masa właściwa spoiwa}}$

Charakterystykę współczynnika rozpląwności w funkcji temperatury przedstawia rys. 4. Z rys. 4 wynika, że najkorzystniejsze parametry lutownicze ma pasta w zakresie temperatur 573 ± 633 K / 300 ± 360 °C/. Potwierdzeniem prawidłowości wyboru spoiwa i nośnika pasty były praktyczne próby lutowania dwóch powierzchni blach stalowych /złącze zakładkowe/. Lutowanie przeprowadzono w płomieniu palników gazowych. Równolegle wykonano złącza przy zastosowaniu spoiwa litego LC40.

Rys. 5 i 6 przedstawiają struktury wykonanych połączeń. Na rys. 5 widoczna gruboziarnista struktura dendrytyczna. Tego typu budowa charakteryzuje się niską plastycznością. Na rys. 6 widoczne ciemne, równomiernie roz-

mieszczono kryształy roztworu stałego granicznego α cyny na tle jasnej eutektyki. Plastyczność spoiwa o takiej strukturze jest wyższa niż w przypadku budowy dendrytycznej.

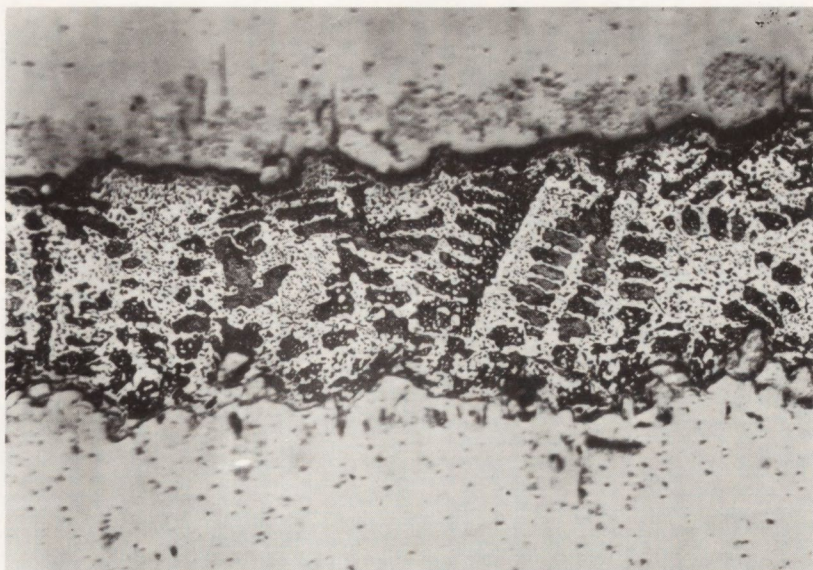


Rys. 4. Zależność współczynnika rozpląwności pasty lutowniczej od temperatury na podłożu stalowym

Drobnoziarnista struktura złącza wykonanego pastą lutowniczą wynika prawdopodobnie z modyfikującego działania ziarn proszku spoiwa po ich stopieniu. Ziarna te są zarodkami krystalizacji.

Rys. 7 przedstawia przykłady złącz wykonanych z zastosowaniem opracowanej pasty lutowniczej.

Dla opracowanej pasty lutowniczej przeprowadzono badania własności korozyjnych na powierzchni stali nierdzewnej oraz miedzi. Próbki ze stali i miedzi polutowano w temperaturze 573 K /300°C/ pastą lutowniczą. Następnie umieszczono je w komorze klimatycznej w warunkach zwiększonej wilgotności i temperatury /próba Ca, 10 cykli dobowych/. Wizualna ocena próbek po narażeniach klimatycznych pozwoliła na wysunięcie następujących uwag: pozostawienie produktów rozkładu nośnika na powierzchni miedzi może powodować korozję, powierzchnia stali nie ulega zmianie. Celowym jednak wydaje się mycie pozostałości nośnika po lutowaniu, z uwagi na jego własności higroskopijne. Łatwość zmywania resztek nośnika w wodzie, a tym samym jego całkowite usunięcie z lutowanych powierzchni gwarantuje pełne bezpieczeństwo korozyjne.

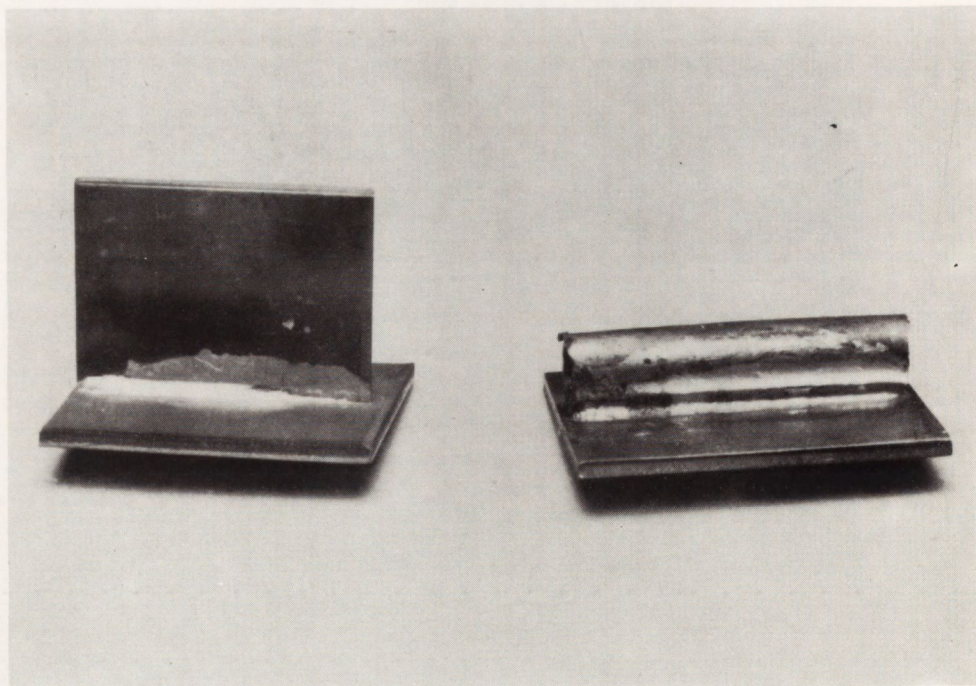


Rys. 5. Złącze stal-stal lutowane spoiwem litym LC40.
Powiększenie 200×. Trawiona warstwa PbSn



Rys. 6. Złącze stal-stal lutowane pastą lutowniczą LC40-wa1.
Powiększenie 200×. Trawiona warstwa PbSn

<http://rcin.org.pl>



Rys. 7. a/ stal 1H18N9T lutowana ze stalą; b/ rurka miedziana lutowana do stali 1H18N9T

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić optymalny skład pasty lutowniczej do lutowania stali kwasoodpornej. Analiza termiczna nośnika oraz pasty lutowniczej umożliwiła pełniejszą ocenę przemian zachodzących w procesie lutowania i potwierdziła trafność wyboru jego składu jakościowego i ilościowego. Badania aplikacyjne wykazały korzystne działanie nośnika pasty w zakresie temperatur 573 ± 623 K / 300 ± 360 °C/.

Wniki badań metalograficznych wskazują na lepszą jakość złączy lutowanych przy użyciu pasty lutowniczej w porównaniu do złączy uzyskanych dla spoiwa litego. Celowym wydaje się przeprowadzenie badań uzupełniających, które potwierdziłyby otrzymane wyniki. Badania powinny być przeprowadzone przy zmiennych parametrach lutowania. Ocena własności korozyjnych pozostałości nośnika po procesie lutowania wykazała brak oddziaływania korozyjnego na powierzchni stali kwasoodpornej z uwzględnieniem celowości mycia po lutowaniu. Opracowana pasta lutownicza umożliwia lutowanie przy zastosowaniu palnika gazowego, grzania indukcyjnego itp. Pastę można nanosić na lutowane powierzchnie, w zależności od ich profilu, przy użyciu pędzla, strzykawki lub stempla.

Przy szczególnych wymaganiach technologicznych i konstrukcyjnych zastosowanie pasty może nie tylko usprawnić sposób lutowania, lecz także zmniejszyć pracochłonność operacji i znacznie obniżyć zużycie spoiwa. Praktyczne próby lutowania pastą przeprowadzone w zakładach produkcyjnych wypadły pozytywnie. Jako przykłady zastosowań można podać lutowanie węzłowic ze stalowym korpusem w pompach dyfuzyjnych, pobielanie części maszyn wykonanych ze stali przed procesem lutowania, lutowanie trzonków noży z ostrzem. Uruchomienie produkcji pasty lutowniczej w ITME w skali politechnicznej nastąpi do końca br.

/Tekst dostarczony 9.07.1984 r./

LITERATURA

1. Łazsko N. F., Łazsko S. W.: Pajka metaliow, Maszynostrojenie, Moskwa, 1967
2. Manko H. H.: Solder and soldering, New York, Mc Graw-Hill Book Company, 1964
3. Sprawocznik po pajkie, Maszynostrojenie, Moskwa, 1975
4. Patent rumuński nr 55080. Stop do lutowania w postaci pasty, Fabryka Chemiczno-Metalurgiczna, Bukareszt, 1969
5. Patent CSRS nr 177450. Niekorodujące miękkie spoiwo do lutowania w postaci pasty na bazie cynowo-olowowej, Racz. G, Tothara A, 1976
6. Patent CSRS nr 177447. Korodujące miękkie spoiwo do lutowania w postaci pasty na bazie cynowo-olowowej, Racz. G., 1976
7. PN-76/11-69400. Spoiwa cynowo-olowowe do lutowania miękkiego.
8. PN-76/E-04550-03. Próby środowiskowe. Próba Ca - wilgotne gorąco stałe