

2. Aplikacja stopów amorficznych na przykładzie spoiwa do lutowania na osnowie niklu

Lutowanie jest metodą szczególnie odpowiednią do miniaturyzacji oraz rozwiązań wielowariantowych połączeń różnych materiałów. Racjonalny dobór materiałów dodatkowych, konstrukcji połączenia oraz parametrów procesu lutowania prowadzi do uzyskania złączy wysokiej jakości, niezawodnych w eksploatacji. Niestety w wielu przypadkach nie można dokonać tego rodzaju optymalizacji w sposób zadowalający, gdyż często skład chemiczny nie pozwala na wytworzenie spoiwa do lutowania w wybranej postaci. Różnorodność postaci stosowanych spoiw do lutowania wiąże się przede wszystkim z ich zdolnością do odkształcenia plastycznego [4]. Spoiwa o zadowalającej odkształcalności produkuje się w postaci blach, taśm, folii i drutów. Natomiast spoiwa kruche wytwarza się głównie w postaci gąsek, sztabek, prętów, proszków i past. Do tego rodzaju stopów należą również spoiwa do lutowania twardego na osnowie niklu [4].

Nikiel i luty na jego osnowie stosuje się do spajania metali i stopów pracujących w podwyższonych temperaturach, bądź metali i stopów o wysokiej temperaturze topnienia. Najważniejszymi dziedzinami techniki, w których stosuje się spajanie lutami na osnowie niklu są przemysł energetyczny, lotniczy, raketowy, motoryzacyjny oraz spożywczy, a także jubilerstwo. Istotną grupę stanowią stopy typu: Ni-Cr-B, Ni-Cr-Si, Ni-Cr-B-Si, Ni-B-Si, Ni-B-Fe-P-Si, Ni-P, Ni-Cr-P.

Najczęściej spotykane luty na osnowie niklu z powodu ich kruchości są produkowane głównie w postaci proszków lub past. Używa się ich do łączenia stali: kwasoodpornych, nierdzewnych, żarowytrzymałych i żaroodpornych nadstopów, a także ceramiki.

Obecność w strukturze omówionych spoiw na osnowie niklu, w znacznych objętościowo udziałach, kruchych i twardych faz międzymetalicznych uniemożliwia uzyskanie z nich taśm przez obróbkę plastyczną i cieplną, zawężając ich asortyment postaciowy. Szansę wypełniania istniejącej luki postaciowej tej grupy lutów stworzyło ciągle odlewanie cieczi metalicznej w warunkach prędkości chłodzenia rzędu $10^4 \div 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Uzyskane tą metodą taśmy mogą osiągać grubość ok. $30 \div 60 \text{ } \mu\text{m}$ i strukturę amorficzną [25, 26]. Wśród interesujących własności taśm, na szczególną uwagę zasługuje ich plastyczność uzasadniająca ich wykorzystanie w procesie lutowania. Materiał dodatkowy w postaci plastycznej taśmy ułatwia dozowanie spoiwa, a także umożliwia formowanie skomplikowanych kształtek odwzorowujących kształt

łączonych powierzchni. Wymiary geometryczne taśm, w tym szczególnie mała grubość koreluje z wymaganiami konstruowania połączeń szczelnych oraz o wysokich własnościach wytrzymałościowych.

Pierwszymi spoiwami do lutowania twardego otrzymywanymi w końcu lat siedemdziesiątych XX wieku w postaci taśm o strukturze amorficznej były właśnie luty na osnowie niklu [25]. W roku 1979 został opublikowany patent firmy Allied Chemical opisujący jednorodne plastyczne taśmy do lutowania ze stopów na osnowie niklu zawierające w % at.: 0÷21 Cr, 0÷4 Fe, 0÷16 B, 0÷19 Si, 0÷22 P. Sumaryczność Ni, Cr i Fe może zmieniać się w tych stopach w zakresie 76÷84 % at., zaś sumaryczna zawartość metaloidów B, Si i P w zakresie 16÷24% at.

Amorficzne spoiwa do lutowania wytwarzane przez wiodącą w świecie w tej dziedzinie amerykańską firmę są oznaczone symbolem MBF (Metglas Brazing Foil) [27].

Do opracowań technologicznych wybrano spoiwa na osnowie niklu pochodzące ze znormalizowanej w USA serii BNi. Wyboru dokonano biorąc pod uwagę, że składy chemiczne tych spoiw są od dawna sprawdzone, a wobec bardzo szerokiego zakresu składów chemicznych zastrzeżonych w amerykańskim patencie [27] (patent nie jest chroniony w Polsce) istniała niewielka możliwość ominięcia zastrzeżeń patentowych, co sugerowało celowość naśladownictwa.

Po dokonaniu szczegółowego rozeznania literaturowego, a także w oparciu o wyniki przeprowadzonej ankiety w zakładach przemysłu krajowego oraz sugestie zespołu konsultacyjnego powołanego dla realizowanej pracy [28], wytypowano ostatecznie spoiwa BNi-2, BNi-6, reprezentujące odpowiednio następujące grupy stopów: Ni-Cr-Fe-Si-B, Ni-P (tabl. 1).

Tablica 1. Zestawienie składu chemicznego stopów użytych do badań

Oznaczenie stopu		Pierwiastki składowe, % mas.							
wg AWS	wg ACC	Cr	Si	Fe	B	P	C	inne	Ni
BNi-2	MBF- 20/20A	7,0	4,5	3,0	3,1	-	0,02	≤0,05	reszta
BNi-6	MBF - 60/60A	-	-	-	-	11,0	0,01	≤0,05	

Aplikacja wybranych stopów polegała na wytworzeniu z nich amorficznych taśm, z następnym wykorzystaniem ich w procesie lutowania twardego [28-32].

Próby odlewania taśm z badanych stopów przeprowadzono metodą PFC będącą podstawą przemysłowego wytwarzania szerokich taśm amorficznych, która polega na odlewaniu strugi

ciegłego metalu na powierzchnię wirującego bębna przy użyciu dyszy szczelinowej, której dolna krawędź nakłada więzy mechaniczne na jeziorko ciekłego stopu [8-12].

Podane w literaturze [8-12] ogólne zależności wymiarów taśm od podstawowych parametrów procesu stanowią cenne wskazówki w poszukiwaniu optymalnych warunków otrzymywania taśm amorficznych. Jednak dopiero przeprowadzenie serii eksperymentów i uzyskanie dużej powtarzalności wyników może być podstawą do uznania pewnego zbioru parametrów za optymalny.

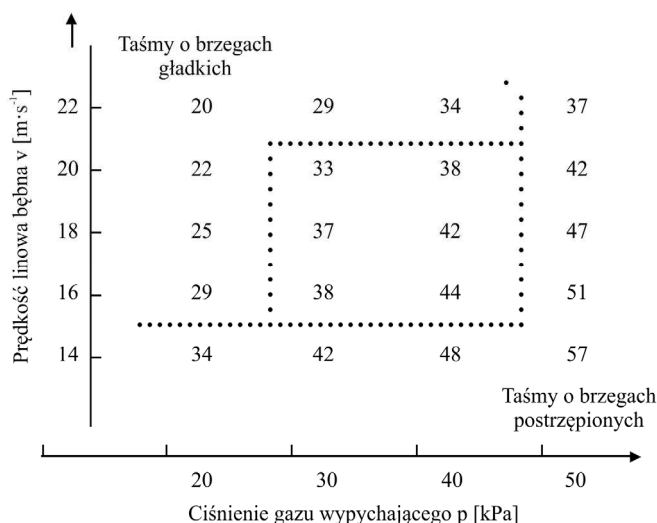
Maksymalna grubość plastycznej taśmy, możliwej do otrzymania metodami ciągłego odlewania, uzależniona jest od czynników: materiałowego (tj. zdolności do zeszklenia stopu zdeterminowanej jego składem chemicznym) i technologicznego (tj. parametrów procesu).

Doboru parametrów procesu ciągłego odlewania taśm z badanych stopów dokonano w oparciu o następujące ich charakterystyki:

- grubość maksymalną (wynikającą ze zdolności do zeszklenia stopu),
- szerokość 10 mm,
- plastyczność pozwalającą na zgięcie taśmy o kąt 180° ,
- poprawną jakość powierzchni i brzegów,
- strukturę amorficzną.

Wartości grubości taśm amorficznych otrzymanych metodą PFC w funkcji parametrów procesu (prędkości liniowej bębna i ciśnienia gazu wypychającego) przedstawiono na rys. 4. Zgodnie ze znanymi tendencjami grubość odlanych taśm rosła wraz ze wzrostem ciśnienia gazu wypychającego oraz ze zmniejszaniem się prędkości liniowej bębna.

Wyniki badań wiążące parametry procesu odlewania z grubością i jakością taśm przedstawiono na przykładzie stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$. Zaznaczono na nich graniczną linię pomiędzy obszarami parametrów, przy zastosowaniu których uzyskuje się taśmy amorficzne o brzegach gładkich i postrzępionych. W obszarze parametrów, dla których taśmy miały poprawną jakość powierzchni i brzegów, dodatkowo wyodrębniono zakres parametrów, przy którym grubość taśm osiągała wartości maksymalne. Ten zbiór parametrów uznano za optymalny i spełniający założone charakterystyki taśm z badanych stopów. Przy zastosowaniu wyznaczonych parametrów dla stopu $\text{Ni}_{81,8}\text{Cr}_7\text{Fe}_{3,5}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{3,2}$ tj. $v = 14\div 16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ oraz $p = 40\div 50 \text{ kPa}$ można uzyskać taśmy grubości od 45 do 52 μm . Dla stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ taśmy o grubości od 33 do 44 μm można wytworzyć przy $v = 16\div 20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ oraz $p = 30\div 40 \text{ kPa}$ [28-30].



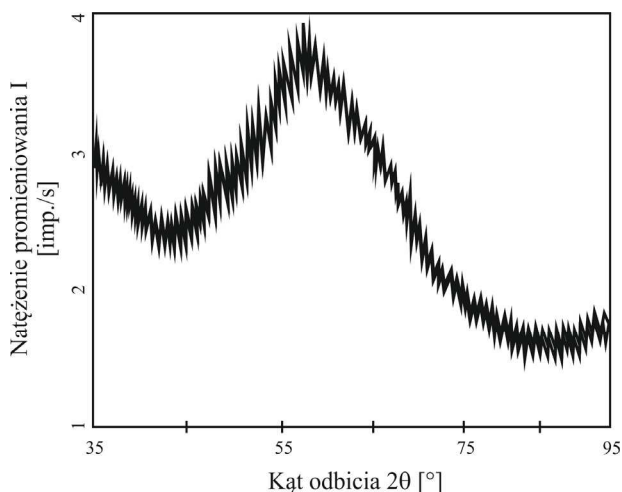
Rysunek 4. Wykres zależności grubości (μm) taśm amorficznych ze stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ odlanych metodą PFC w funkcji parametrów procesu

Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano instrukcje technologiczne produkcji taśm amorficznych ze stopów $\text{Ni}_{81,8}\text{Cr}_7\text{Fe}_{3,5}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{3,2}$ (BNi-2), $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ (BNi-6) o założonych wymiarach i jakości.

Przydatność amorficznych spoiw w postaci taśm do lutowania wysokotemperaturowego przedstawiono na przykładzie spoiwa Ni-P/BNi-6 [28-32].

Stop wstępny Ni-P o zawartości 14% P wytworzono wykorzystując egzotermiczny charakter syntezy fosforków niklu z czystych składników. Stop wyjściowy do odlewania taśm o nominalnym składzie $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ uzyskano według ogólnych wskazań dotyczących wytapiania lutów z zastosowaniem stopów wstępnych. Właściwy dobór parametrów odlewania pozwolił na wytworzenie taśm amorficznych o grubości od 30 μm do 44 μm i szerokości 10 mm [29, 30].

Wytworzona taśma ma strukturę amorficzną. Na dyfraktogramie obserwuje się jeden prążek o rozmytej linii dyfrakcyjnej charakterystycznej dla materiałów o strukturze amorficznej (rys. 5). Przełom taśm po dekohezji w teście plastyczności (zginanie) jest ciągły z charakterystycznym wzorem żyłkowym typowym dla materiałów amorficznych (rys. 6), a plastyczność wynosi $\varepsilon = 1$.

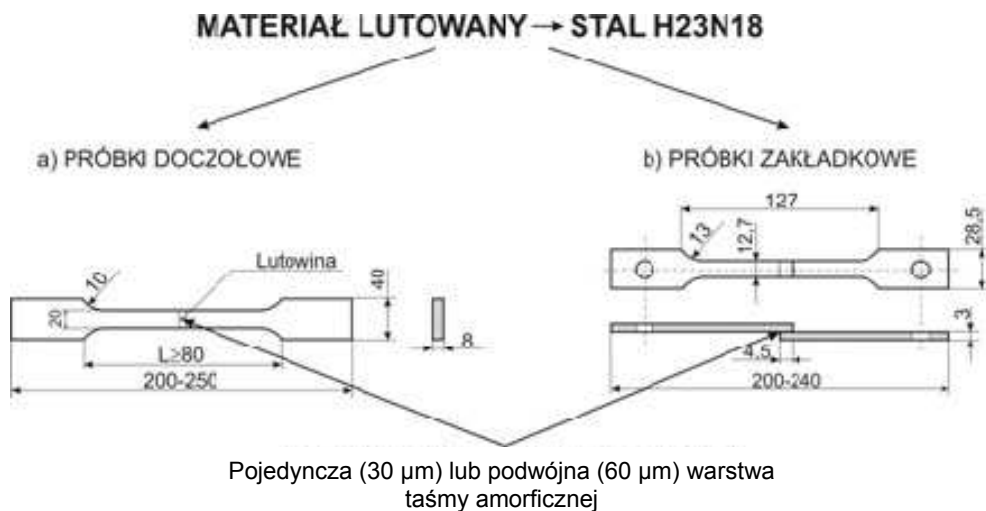


Rysunek 5. Dyfraktogram amorficznego stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$



Rysunek 6. Zdjęcie struktury powierzchni przełomu amorficznego stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$
po dekohezji w teście plastyczności; pow. 3000x

Warunki technologiczne stosowania taśm ustalono przeprowadzając przykładowy proces lutowania próbek stali H23N18 w elektrycznym piecu próżniowym firmy TORVAK, w temperaturze 1065°C (1338 K) przez 10 min. Szczelinę pomiędzy łączonymi elementami próbek do badań wytrzymałościowych na rozciąganie i ścinanie połączeń wyznaczały określone grubości taśmy: 30 μm i 2x30 μm (rys. 7).



Rysunek 7. Schemat próbek do badań wytrzymałościowych połączeń lutowanych:

a) badania wytrzymałości na rozciąganie – R_m , b) badania wytrzymałości na ścinanie – R_t

Obserwacje struktury połączenia lutowanego przeprowadzono na mikroskopie świetlnym AXIOVERT 405.

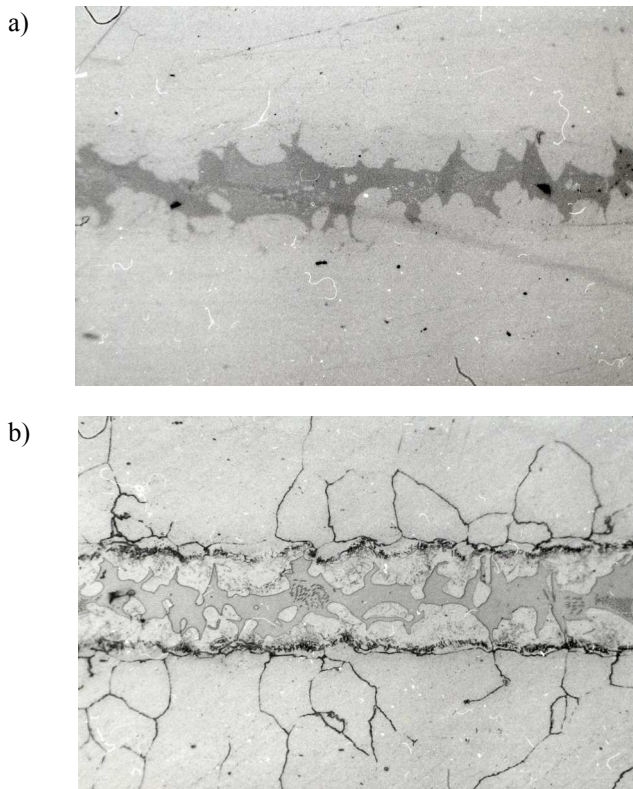
Wyniki badań wykazały, że zarówno własności wytrzymałościowe połączeń jak i ich struktura pozostają w zależności z grubością użytej taśmy. Wytrzymałość na rozciąganie R_m zmieniła się od 145 MPa dla próbek lutowanych taśmą o grubości 30 μm do 88 MPa dla próbek lutowanych z użyciem taśmy o grubości 60 μm . Dla próbek lutowanych taśmą o grubości 30 μm wytrzymałość na ścinanie R_t wynosiła 100 MPa, a dla łączonych taśmą o grubości 6 μm – 63 MPa. Zastosowanie taśmy-wkładki o większej grubości prowadziło do spadku wartości zarówno R_m , jak i R_t o około 40%.

Otrzymane połączenia charakteryzowały się prawie 100% wypełnieniem szczeliny przez materiał lutu, podczas gdy American Welding Society w odniesieniu do złączy odpowiedzialnych uznaje za wystarczające pokrycie powierzchni łączonych w 85%.

Ocena jakości połączeń lutowanych, dokonana na podstawie makroskopowych obserwacji kształtów wypływek lutu, pozwoliła również na określenie ich jako poprawne. W większości połączeń obserwowano prawidłowe wypłyvky o kształcie wklęsłym, dowodzącym dobrego przylegania lutu do materiału rodzimego (rys. 8).

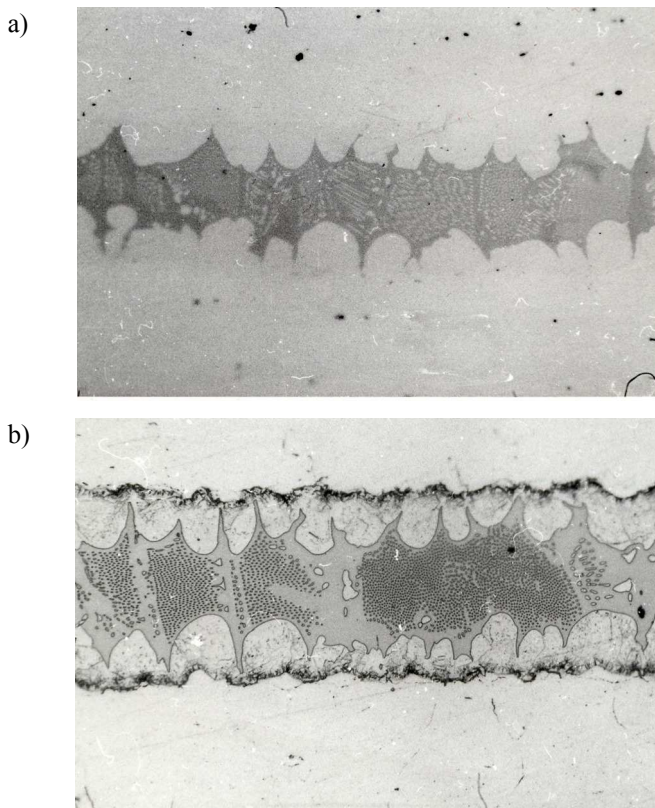


Rysunek 8. Zdjęcie struktury wypływkę lutu z połączenia lutowanego o prawidłowym wklęsłym kształcie (próbka nietrawiona)



Rysunek 9. Zdjęcie struktury złącza lutowanego stali taśmą ze stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ o grubości $30\text{ }\mu\text{m}$;
a) zgląd nietrawiony, b) zgląd trawiony ($\text{HF} + \text{HNO}_3$); pow. $500\times$

We wszystkich próbkach, niezależnie od zastosowanych parametrów lutowania, struktury złącz były jakościowo podobne. W badanych złączach można było wyróżnić materiał rodzimy oraz strefę właściwego połączenia o zmiennej szerokości wyznaczonej grubością użytej taśmy-wkładki (rys. 9 i 10). W przypadku użycia taśmy o grubości 30 μm strukturę lutowiny stanowiły roztwór stały γ -(Ni, Fe, Cr, P) oraz faza międzymetaliczna typu (Ni, Cr, Fe)₂P. Lutowina uzyskana przy użyciu taśmy o grubości 60 μm miała strukturę składającą się z obszaru roztworu stałego γ -(Ni, Fe, Cr, P) oraz drobnoziarnistej eutektyki typu (Ni, Cr, Fe)₃P. Różnice w składzie chemicznym i morfologii opisanych struktur lutowiny świadczą o różnych warunkach dyfuzji przebiegającej w obrębie lutowiny i materiału rodzimego w zależności od grubości użytej taśmy-wkładki.



Rysunek 10. Zdjęcie struktury złącza lutowanego stali taśmą ze stopu $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ o grubości 60 μm ; a – zgląd nietrawiony, b – zgląd trawiony ($\text{HF} + \text{HNO}_3$); pow. 500x