

Wpływ dodatku tytanu w spoiwach cynkowych na zwilżalność powierzchni i właściwości mechaniczne aluminiowych połączeń lutowanych

Effect of titanium addition in zinc filler metal on wettability and mechanical properties of aluminum soldered joints

Streszczenie

Lutowaniu aluminium towarzyszy wiele problemów wynikających z właściwości fizykochemicznych metalu – w szczególności niskiej temperatury topnienia aluminium i trudności z doбором lutu dobrze zwilżającego powierzchnię metalu oraz niepowodującego erozji materiału podstawowego. Wykonano badania przydatności do lutowania aluminium stopów Zn-Al, czystego cynku oraz cynku z dodatkiem tytanu jako spoiwa. Przedstawiono wyniki badań mechanicznych i metalograficznych wykonanych połączeń lutowanych.

Abstract

The physicochemical properties of aluminum brings a lot of difficulties during brazing and soldering – especially low melting point of aluminum. There is required selection of filler metal which ensures good wetting and non erosion of base metal. The soldering properties of Zn-Al alloy, pure zinc and zinc with titanium addition was investigated. The mechanical properties as well as the microstructure of the soldered joints were also studied.

Wstęp

Podstawowymi zjawiskami zachodzącymi podczas procesu lutowania jest zwilżalność i ściśle z nią powiązana rozplýwność lutu na materiale podstawowym.

Od rozplýwności określanej jako zdolność pokrywania powierzchni lutowanych części cienką, równomierną i nieprzerwaną powłoką ciekłego lutu zależy stopień wypełnienia szczeliny lutowniczej i ostatecznie jakość połączenia lutowanego. W pewnym uproszczeniu można stwierdzić, że im większa jest zdolność lutu do rozplýwania się po powierzchni elementu lutowanego, tym większa jest jego przydatność do lutowania.

Zwilżanie powierzchni metalu lub stopu lutem prowadzi przeważnie do tworzenia roztworów stałych lub faz międzymetalicznych i na odwrót – jeżeli metale stanowiące składniki lutu i materiału lutowanego nie rozpuszczają się wzajemnie oraz nie tworzą faz międzymetalicznych, zwykle nie dochodzi do zwilżenia lutem materiału łączonego. Przykładem jest aluminium, które doskonale rozpuszcza się w ciekłym cynku. Zgodnie z układem równowagi fazowej Zn-Al w temperaturze 382°C oba metale tworzą roztwór stały aż do granicznej zawartości 83,1% wag. Al. Tak znaczna rozpuszczalność składników materiału podstawowego w lucie determinuje dobrą zwilżalność powierzchni aluminium ciekłym cynkiem.

Aluminium powszechnie uznawane jest za materiał trudnolutowalny. Decydują o tym takie właściwości, jak:

- stosunkowo niska temperatura topnienia aluminium (658°C), utrudniająca dobór spoiwa;
- duże powinowactwo chemiczne do tlenu przy zektyknięciu z powietrzem i pokrywanie trudno topliwą

Dr inż. Maciej Rózański – Instytut Spawalnictwa w Gliwicach.

(2050°C), trwałą chemicznie (1116,3 kJ/mol O₂) i szczelną powłoką trudno zwilżalnego przez luty tlenku Al₂O₃;

- ograniczone właściwości wytrzymałościowe, zwłaszcza w temperaturze powyżej 500°C;
- wysoka przewodność 237 W/(m · K) i rozszerzalność cieplna (0,0026 1/K) oraz znaczny skurcz objętościowy (7%) – sprzyjające występowaniu naprężeń i odkształceń cieplnych;
- potencjał elektrochemiczny (-1,66 V) odbiegający znacznie od potencjałów metali stanowiących podstawowe składniki lutów, co jest często przyczyną niskiej odporności na korozję połączeń lutowanych.

Podstawowym lutem do lutowania twardego aluminium jest stop eutektyczny Al-Si o zawartości 12% krzemu i temperaturze topnienia 577°C. Tak wysoka temperatura topnienia lutu wraz z silną tendencją aluminium do erozji podczas kontaktu z ciekłym stopem eutektycznym Al-Si powoduje duże trudności podczas lutowania, polegające na rozpuszczaniu elementu lutowanego. Ten stop eutektyczny stanowi jednak dobrą podstawę do modyfikacji składu chemicznego celem obniżenia temperatury topnienia lutu i ograniczenia zjawiska erozji elementów lutowanych. Dodatek miedzi do stopu AlSi12 w ilości 20% wag. powoduje obniżenie temperatury topnienia do 522÷535°C. Dodatek 20% cynku natomiast umożliwia dalsze obniżenie temperatury do 500°C. Duża zawartość miedzi w stopach Al-Si powoduje jednak podczas lutowania wydzielanie się eutektyki α -CuAl₂ powodującej dużą kruchość połączeń lutowanych [1]. Alternatywę do stosowania spoiw siluminowych do lutowania aluminium stanowi stosowanie spoiw cynkowych. Niska temperatura topnienia cynku (420°C) i jeszcze niższa stopów z układu równowagi Zn-Al (temperatura topnienia stopu eutektycznego Zn96Al4 – 384°C) zmniejszają niebezpieczeństwo zniszczenia lutowanych elementów aluminiowych przez ich erozję czy rozpuszczenie w ciekłym lucie.

Do najczęściej stosowanych spoiw cynkowych zaliczane są stopy: ZnAl₂, ZnAl₄, ZnAl₅, ZnAl₁₅ oraz ZnAl₂₂. Czysty cynk zwykle nie jest stosowany ze względu na niskie właściwości mechaniczne uzyskiwanych połączeń [2, 3]. Zwiększanie zawartości aluminium w stopach Zn-Al powoduje zwiększanie zwilżalności i rozpląwności stopu na powierzchni metalu oraz zwiększenie wytrzymałości uzyskiwanych połączeń. Na przykład w pracy [4] podano, że rozpląwność stopów ZnAl₅, ZnAl₁₅ i ZnAl₂₂ na powierzchni aluminium EN AW – 3003 wynosi odpowiednio 245, 340 i 360 mm². Zwiększenie udziału aluminium w stopie Zn-Al do zawartości 12% wag. powoduje zwiększanie wytrzymałości uzyskiwanych połączeń. Przekroczenie tej zawartości aluminium w spoiwie cynkowym powoduje ponowne zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej połączeń lutowanych [4]. Przedstawiony wpływ zwiększenia zawartości aluminium w stopach Zn-Al na zwilżalność i właściwości wytrzymałościowe uzyskiwanych połączeń lutowanych należy uwzględnić

przy doborze spoiwa, tak aby uzyskać możliwie dużą zwilżalność przy zachowaniu odpowiednio dużych właściwości wytrzymałościowych połączeń. Dlatego też przyjmuje się, że stosowanie stopu ZnAl₂₂ o stosunkowo dużej zawartości Al uzasadnione jest jedynie w przypadku wymaganej wysokiej odporności korozyjnej połączeń. Właściwości mechaniczne uzyskiwanych przy jego użyciu połączeń są niższe niż właściwości połączeń wykonanych przy użyciu spoiw z mniejszą zawartością Al [6].

Prawdopodobnym rozwiązaniem problemu poprawy właściwości lutowniczych i wytrzymałościowych spoiw cynkowych może być stosowanie stopów cynku z domieszką tytanu. W pracy [5] wykazano, że niewielki dodatek tytanu (do ok. 0,1%) do stopu ZnAl₂₀ powoduje znaczne rozdrobnienie ziarna stopu oraz zwiększenie jego wytrzymałości o ok. 10% w stosunku do wytrzymałości tego samego stopu niemodyfikowanego tytanem. Ponadto uznano, że tytan jako pierwiastek aktywny, tworzący liczne fazy międzymetaliczne z większością metali, w tym również z aluminium, powinien znacząco zwiększać zdolność zwilżania powierzchni aluminium spoiwami cynkowymi.

W niniejszym artykule porównano właściwości lutownicze wybranych stopów Zn-Al oraz zbadano możliwość zastosowania cynku z dodatkiem tytanu jako spoiwa do lutowania aluminium.

Badania własne

Materiały do badań

Jako materiału podstawowego do badań użyto aluminium EN AW – 1050 wg PN-EN 573-3 o składzie chemicznym podanym w tablicy I. Do badań rozpląwności oraz wykonania próbnich połączeń zakładkowych do badań metalograficznych zastosowano próbki z blachy o wymiarach 40x40x3 mm. Do badań wytrzymałości na ścinanie wykorzystano pręt wyciskany cięty na próbki walcowe o wymiarach \varnothing 20x15 mm.

Jako lutu użyto czystego cynku, cynku z dodatkiem tytanu oraz stopu Zn-Al. Skład chemiczny oraz temperaturę topnienia i postać zastosowanych lutów przedstawiono w tablicy II. Do prób rozpląwności użyto topników niekorozyjnych: Aluflux NC Powder, Aluflux Cs Powder firmy Firinit oraz NOCOLOK® firmy Solvay. Zakres temperatury aktywności ww. topników wynosi odpowiednio: 570÷610°C, 420÷450°C oraz 564÷700°C. Wszystkie topniki występują w postaci proszku. Zawiesinę proszku ułatwiającą nanoszenie topnika na powierzchnię aluminium uzyskiwano przez rozpuszczanie topnika w alkoholu etylowym w przypadku topników Aluflux NC Powder i Aluflux Cs Powder oraz w alkoholu izopropylowym w przypadku topnika NOCOLOK®.

Tablica I. Skład chemiczny aluminium EN AW-1050**Table I.** Chemical composition of EN AW-1050 aluminium

Skład chemiczny, % wag.					
Al min	Si	Fe	Cu	Mn	Zn
99,5	0,25	0,40	0,05	0,05	0,07

Uwaga: W tablicy, z wyjątkiem zawartości aluminium, podano maksymalne zawartości pierwiastków.

Tablica II. Skład chemiczny, temperatura topnienia oraz postać stosowanych lutów cynkowych**Table II.** Chemical composition, melting point and the shape of zinc solder

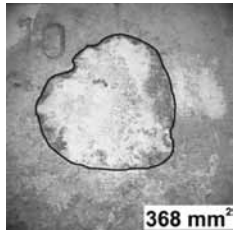
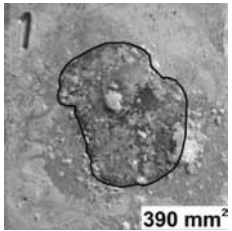
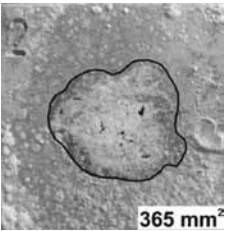
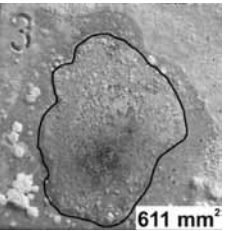
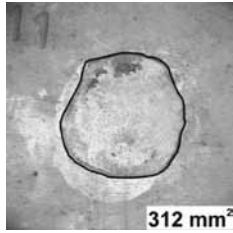
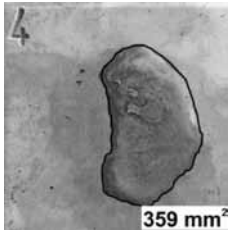
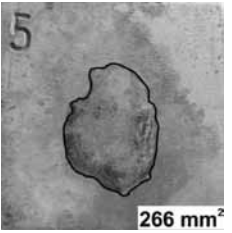
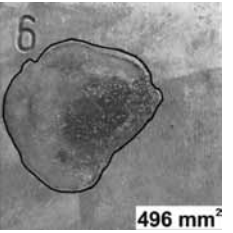
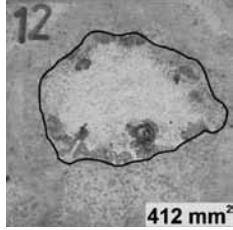
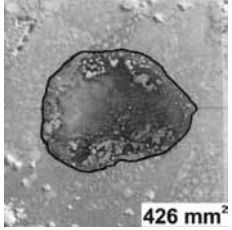
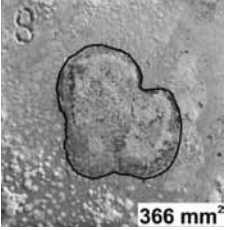
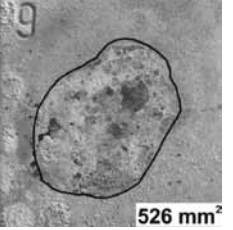
Oznaczenie lutu	Skład chemiczny, % wag.			Zakres temp. topnienia, °C	Postać
	Zn	Al	Ti		
Zn	99,99	–	–	420	pręt ø 2
ZnAl4	96	4	–	382-418	dрут ø 1,6
ZnAl15	85	15	–	382-450	dрут ø 1,0
Zn+Ti	99,93	–	0,07	419	taśma 0,5 mm

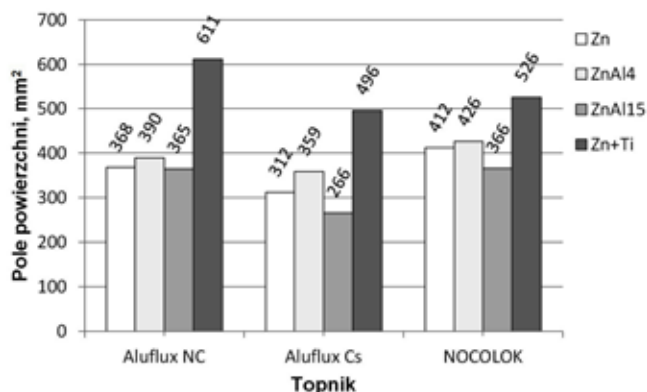
Próba rozpląwności

Badanie właściwości lutowniczych materiałów dodatkowych przeprowadzono, stosując klasyczną próbę rozpląwności na próbkach aluminiowych (EN AW - 1050) o wymiarach 40x40x3 mm. Bezpośrednio przed badaniem próbki odtłuszczono acetonem, a następnie kładziono na ich powierzchni lut o masie ok 0,5 g oraz zawieszinę topnikową o masie ok 0,2 g. Próbki z naniesionym lutem oraz topnikiem umieszczano w specjalnym uchwycie i ogrzewano od dołu płomieniem

tlenowo-acetylenowym aż do momentu rozpląwności się luty. Podczas badania rozpląwności oprócz powierzchni rozpląwności się luty oceniano wizualnie przebieg topnienia luty, a także, po zakończeniu procesu, jakość i ilość pozostałego na powierzchni próbki żużla potopnikowego. W celu obliczania pól powierzchni rozpląwności się luty na powierzchni aluminium wstawiono zdjęcia próbek jako obraz rastrowy do programu AutoCAD, obrysowano powierzchnię pokrytą lutem i odczytano powierzchnię zaznaczonego obszaru. Wyniki pomiaru rozpląwności przedstawiono w tablicy III i na rysunku 1.

Tablica III. Wyniki prób rozpląwności wybranych lutów cynkowych na powierzchni aluminium EN AW – 1050 przy użyciu różnych topników**Table III.** Results of the wetting tests of selected zinc solders on the EN AW-1050 aluminum surface, with the use of various fluxes

Topnik	Lut			
	Zn	ZnAl4	ZnAl15	Zn+Ti
Aluflux NC Powder	 368 mm ²	 390 mm ²	 365 mm ²	 611 mm ²
Aluflux Cs Powder	 312 mm ²	 359 mm ²	 266 mm ²	 496 mm ²
NOCOLOK®	 412 mm ²	 426 mm ²	 366 mm ²	 526 mm ²



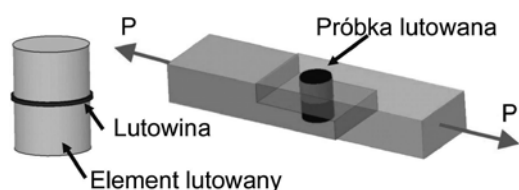
Rys. 1. Wyniki próby rozplywności lutów cynkowych na powierzchni aluminium
Fig. 1. Results of wetting tests for selected zinc solder on the aluminum surface

W przypadku każdego ze stosowanych topników najwyższą rozplywność spośród użytych lutów wykazywał lut cynkowy z dodatkiem tytanu, oznaczony jako Zn+Ti, przy czym dla topnika Aluflux NC Powder pole powierzchni rozplynięcia lutu wynosiło 611 mm², dla topnika Aluflux Cs Powder – 496 mm², a dla topnika NOCOLOK® – 526 mm². Wyniki badań nie potwierdziły informacji literaturowych dotyczących zwiększenia zwilżalności stopami Zn-Al powierzchni aluminium wraz ze wzrostem w nich zawartości aluminium.

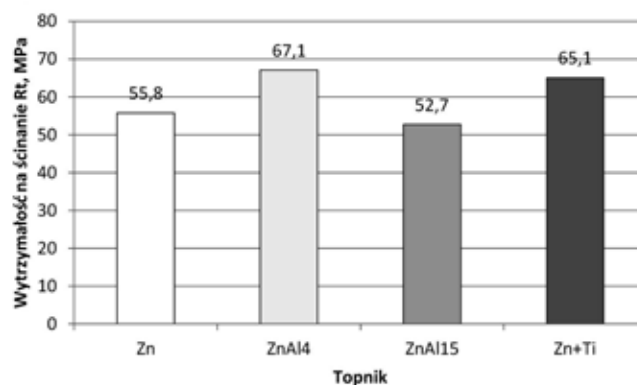
Ze względu na wysoką temperaturę aktywności topników Aluflux NC Powder oraz NOCOLOK® powierzchnie próbek po próbie rozplywności pokryte były nieprzereagowanymi, bardzo trudno usuwalnymi pozostałościami potopnikowymi. Należy zauważyć, że pomimo najmniejszej rozplywności lutów cynkowych z użyciem topnika Aluflux Cs Powder, topnik ten całkowicie przereagowuje w stosunkowo niskiej temperaturze lutowania i dlatego użyto go do wykonania połączeń próbnych do badań wytrzymałości na ścinanie.

Wytrzymałość na ścinanie połączeń lutowanych

Próby wytrzymałościowe z użyciem polutowanych próbek w postaci walcowej wykonano przez ich ścinanie



Rys. 2. Próbka lutowana i oprzyrządowanie pomocnicze do statycznej próby ścinania
Fig. 2. Soldered specimen and the equipment for static shearing test



Rys. 3. Wytrzymałość na ścinanie (R_s) połączeń aluminium lutowanych płomieniowo z użyciem lutów cynkowych i topnika Aluflux Cs Powder
Fig. 3. Shear strength (R_s) of aluminum flame soldered using of zinc solders and Aluflux Cs Powder joints

w specjalnych uchwytach zaprojektowanych tak, aby próbki poddawane były jedynie siłom ścinającym, bez udziału naprężeń zginających (rys. 2). Powierzchnia ścinania wynosiła dla każdego połączenia lutowanego aluminium 314 mm². Próby ścinania prowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 4210, przy prędkości przesuwu belki poprzecznej maszyny równej 0,5 cm/min.

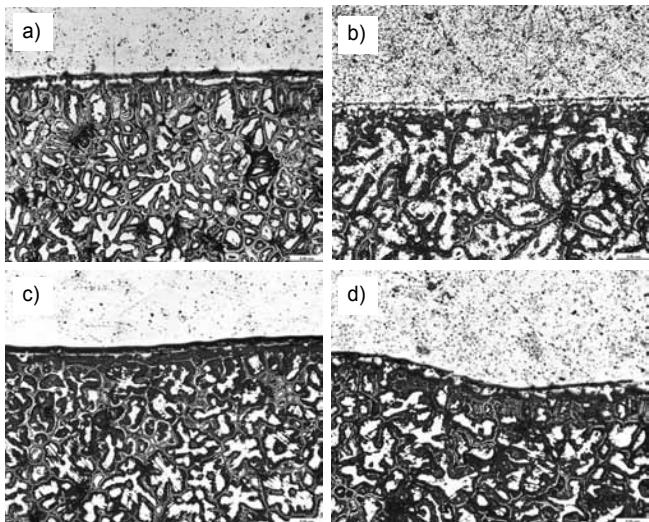
Statyczną próbę ścinania połączeń lutowanych wykonano na trzech próbkach dla każdego użytego spoiwa.

Średnie wartości wytrzymałości na ścinanie połączeń lutowanych z użyciem różnych spoiw przedstawiono na rysunku 3.

Uzyskane wyniki statycznej próby ścinania połączeń aluminium EN AW-1050, lutowanych różnymi lutami cynkowymi, wykazały, że największą wytrzymałość 67,1 MPa uzyskały połączenia wykonane z użyciem spoiwa eutektycznego ZnAl4. Wytrzymałość połączeń lutowanych z użyciem cynku z dodatkiem tytanu (Zn+Ti) była zbliżona do wytrzymałości połączeń wykonanych z użyciem lutu ZnAl4 i wynosiła 65,1 MPa. Znacząco niższą wytrzymałość połączeń, odpowiednio 55,8 i 52,7 MPa, uzyskano z użyciem czystego cynku jako spoiwa oraz stopu ZnAl15.

Badania metalograficzne połączeń lutowanych

Badania metalograficzne połączeń lutowanych przeprowadzono na mikroskopie świetlnym MeF4A firmy Leica. Próbki do badań mikroskopowych przygotowano, szlifując je na papierach: 80, 320, 1000 i 2500, a następnie polerowano na płótnach polerskich z dodatkiem zawiesziny polerskiej – kolejno diamentowej i korundowej o wielkości ziarna odpowiednio 3 i 0,05 mm. Mikrostrukturę połączeń lutowanych



Rys. 4. Mikrostruktura przejścia lutowina-materiał podstawowy połączenia lutowanego spoiwem: a) ZnAl4, b) ZnAl15, c) Zn+Ti, d) Zn
Fig. 4. Microstructure of solder-base metal boundary in the soldered joint with the use of: a) ZnAl4, b) ZnAl15, c) Zn + Ti, d) Zn

ujawniono przez trawienie próbek tytanowych w odczynniku Kellera o składzie chemicznym (w % obj.): 2% HF + 1,5% HNO₃ + 2,5% HCl + 94% H₂O. Obserwacjom poddano strefę rozpuszczania i wzajemnej dyfuzji pomiędzy lutownicą a materiałem lutowanym. Wyniki badań mikroskopowych przedstawiono na rysunku 4.

Analizując wyniki badań mikroskopowych, zauważyć można nieznaczny różnicę wielkości ziarna dla stosowanych spoiw. I tak w strukturze lutownicy wykonanej przy użyciu stopu ZnAl15 widać, że ziarna są większe niż ziarna w lutownicach wykonanych przy użyciu stopu ZnAl4 oraz Zn+Ti, co może mieć bezpośredni wpływ na niższe właściwości wytrzymałościowych uzyskanych połączeń lutowanych. Dokładne zbadanie wpływu tytanu w cynku używanego jako spoiwa na strukturę połączeń lutowanych oraz zmiany zachodzące na linii rozpuszczania i wzajemnej dyfuzji wymagają dokładniejszych badań z użyciem elektronicznej mikroskopii skaningowej.

Wnioski

Niewielki dodatek tytanu do cynku powoduje znaczne zwiększenie zwilżalności powierzchni aluminium w stosunku do zwilżalności powierzchni aluminium czystym cynkiem oraz stopami Zn-Al.

Dodatek tytanu do cynku jako spoiwa do lutowania znacznie zwiększa wytrzymałość połączeń lutowanych aluminium w stosunku do wytrzymałości połączeń wykonanych przy użyciu czystego spoiwa cynkowego i jest zbliżona do wytrzymałości połączeń wykonanych przy użyciu lutu ZnAl4.

Zwiększenie zawartości aluminium w spoiwach Zn-Al do pewnej granicznej wartości powoduje zwiększanie właściwości wytrzymałościowych stopu oraz poprawę zwilżalności aluminium, a po jej przekroczeniu zmniejszenie zarówno zwilżalności, jak i wytrzymałości uzyskanych połączeń lutowanych.

Topnik NOCOLOK przeznaczony do lutowania twardego aluminium – choć zapewnia bardzo dobrą zwilżalność – to ze względu na trudno usuwalne pozostałości topnikowe nie powinien być używany do lutowania aluminium spoiwami cynkowymi.

Literatura

- [1] Cooper K.P., Jones H.N.: Microstructural evolution in rapidly solidified Al-Cu-Si ternary alloys. *Journal of Material Science* 36/2001, s. 5315-5326.
- [2] Radomski T., Ciszewski A.: *Lutowanie*, WNT, Warszawa 1985.
- [3] Movahedi M., Kokabi A.H., Madaah H.R.: An investigation on the soldering of Al 3003/Zn sheets. *Materials Characterization* 60/2009, s. 441-446.
- [4] Dai W., Xue S., Lou J.: Torch brazing 3003 aluminum alloy with Zn-Al filler metal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22/2012, s. 30-35.
- [5] Krajewski W.: The Effect of Ti Addition on Properties of Selected Zn-Al Alloys. *Physica Status Solidi*, 2/1995, s. 389-399.
- [6] Schwartz M.: *Brazing*, Wyd. 2, ASM International, Materials Park, Ohio 2003.