

ŠTRUKTÚRA PRECHODOVEJ OBLASTI SPÁJKOVANÉHO SPOJA KOVOVÝCH MATERIÁLOV

STRUCTURE OF TRANSITION ZONE OF METALLIC MATERIALS BRAZING JOINT

Roman KOLEŇÁK, Ladislav PAVLOVIČ

Autori: **Doc. Ing. Roman Koleňák, PhD., Ing. Ladislav Pavlovič**
Pracovisko: **Ústav výrobných technológií, Materiálovotechnologická fakulta STU**
Adresa: **J. Bottu 23, 917 24 TRNAVA**
Tel.: **+421 (33) 5521 002 kl. 90**
e-mail: **roman.kolenak@stuba.sk, ladislav.pavlovic@stuba.sk**

Abstract

Článok sa zaoberá vplyvom vzájomného pôsobenia základného materiálu a spájky pri spájkovaní kovových materiálov. Analyzuje charakter vzájomného fyzikálno-metalurgického pôsobenia, ktorý sa určuje rovnovážnym binárnym diagramom. Popisuje vplyv vzájomného pôsobenia spájky a základného materiálu na štruktúru prechodovej oblasti spájkovaných spojov.

The article deals with the effect of mutual interaction of substrate material and brazing alloy in brazing metallic materials. The character of mutual physical and metallurgical interaction, determined by the equilibrium binary diagram, was analysed. The effect of mutual interaction of brazing alloy and substrate materials on the structure of transition zone of brazed joints is described.

Key words

spájkovanie, kovové materiály, prechodová oblasť, štruktúra spojov

soldering/brazing, metallic materials, transition zone, joint structure

Úvod

Štruktúra rozhrania spájkovaného spoja závisí predovšetkým od charakteru vzájomného pôsobenia základného materiálu (ZM) a spájky, tzn. od ich chemického zloženia. Veľký vplyv majú tiež také faktory ako teplota spájkovania, výdrž na teplote spájkovania, veľkosť medzery medzi spájkovanými povrchmi, spôsob ochrany spoja pred oxidáciou (tavivo, ochranná atmosféra), čistota spájkovaných povrchov, použitá metóda spájkovania, atď.

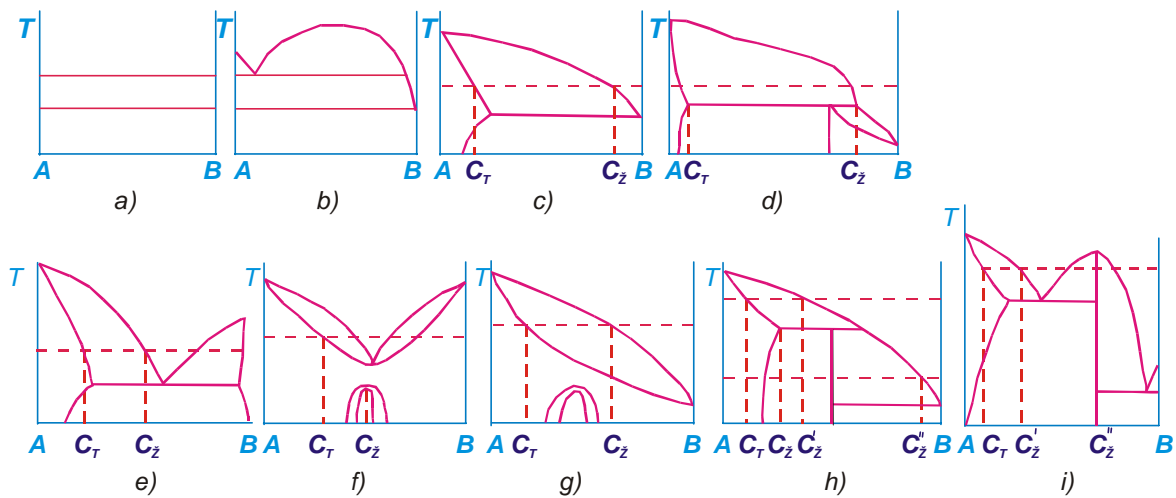
Vplyv vzájomného fyzikálno-metalurgického pôsobenia základného materiálu a spájky pri spájkovaní

Interakcie pri spájkovaní sa určujú predovšetkým charakterom ich fyzikálno-metalurgického vzájomného pôsobenia, ktorý závisí od ich chemickej väzby. Stupeň takého vzájomného pôsobenia sa určuje ich rovnovážnym (napr. binárnym) diagramom.

Ak berieme do úvahy stupeň vzájomného pôsobenia prvkov A a B v tekutom a tuhom stave, najjednoduchšie binárne systémy zliatin je možné zostaviť do radu podľa rastu chemickej väzby medzi A a B (*obr. 1*). Taký rad binárných diagramov je vhodné použiť pri analýze vplyvu charakteru vzájomného pôsobenia spájkovaného materiálu A so spájkou B na ich vzájomné možné interakcie (1).

Pri tom je potrebné brať do úvahy, že rovnovážne diagramy charakterizujú fázové zloženie zliatin a zloženie fáz zliatin v podmienkach rovnováhy.

Ale v dôsledku snahy termodynamicky nerovnovážnych systémov k stabilnej alebo k metastabilnej rovnováhe, umožňujú diagramy posúdiť vznik kontaktných fyzikálno-metalurgických javov na rozhraní spájkovaného materiálu a tekutej spájky v procese spájkovania a pri reálnom používaní výrobkov so spájkovanými spojmi.



Obr. 1. Binárne rovnovážne diagramy zostavené podľa rastu chemickej väzby medzi zložkami A a B

PRÍKLADY CHARAKTERISTICKÝCH BINÁRNYCH ROVNOVÁŽNYCH SYSTÉMOV PODĽA obr. 1 (4)

Tabuľka 1

<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>	<i>e)</i>
<i>Ag-Fe, Bi-Fe</i>	<i>Ag-Mn, Ag-Ni, Al-Bi, Al-Cd, Al-In, Al-Pb, Bi-Ga, Bi-Si, Bi-Zn, Cd-Ga, Cu-Pb, Fe-Pb, Pb-Zn</i>	<i>Al-Ga, Al-Hg, Al-Zn, Bi-Cu, Bi-Hg, Cu-Li</i>	<i>Cu-Fe</i>	<i>Ag-Cu, Ag-Ge, Ag-Pb, Ag-Si, Al-Ge, Al-Si, Au-Ge, Au-Si, Bi-Cd, Bi-Sn, Cd-Pb, Cd-Zn, Sn-Zn</i>
<i>f)</i>	<i>g)</i>	<i>h)</i>	<i>i)</i>	
<i>Au-Cu, Au-Ni, Cu-Mn, Fe-Pd, Fe-Ni, Ni-Mn, Ni-Pd</i>	<i>Ag-Pd, Bi-Sb, Cu-Ni, Cd-Mg, Cu-Pd</i>	<i>Ag-Mg, Ag-Cd, Ag-In, Ag-Ga, Ag-Sb, Ag-Ti, Ag-Sb, Ag-Zn, Ag-Sn, Ag-Bi, Al-Ti, Au-Bi, Au-Pb, Bi-Ni, Cu-Ga, Cu-In, Cu-Sn, Cu-Zn, Fe-Zn</i>	<i>Al-Cu, Al-Mg, Au-Cd, Cu-P, Fe-Si, Ti-Sn</i>	

Ak medzi prvkami A a B nie je chemická väzba, nevytvárajú medzi sebou zliatinu ani v tuhom ani v tekutom stave (obr. 1a). Podľa stupňa narastania chemickej väzby medzi nimi, vznikajú postupne roztoky ohraničené rozpustné v tekutom stave (obr. 1b), neohraničené rozpustné v tekutom stave a ohraničené rozpustné v tuhom stave (obr. 1c až e, h, i) alebo neohraničené rozpustné v tuhom stave (obr. 1f, g). Pri dostatočnej sile chemickej väzby medzi A a B sú schopné vytvoriť chemické zlúčeniny kongruentné, ktoré sa tavia bez rozkladu (obr. 1) alebo nekongruentné, ktoré sa tavia s rozkladom.

Základné charakteristiky zlučiteľnosti spájkovaného materiálu A a kovu spájky B pri spájkovaní sú: zmáčavosť, roztekavosť, kapilarita, rozpúšťanie (erózia) spájkovaného materiálu, vznik medzivrstiev chemických zlúčenín na rozhraní spájky so spájkovaným kovom, vznik pórovitosti v spoji, teplota rozspájkovania spoja a pod. Všetky tieto charakteristiky závisia od typu rovnovážnych diagramov medzi spájkovaným kovom A a spájkou B.

Ak nie je medzi A a B vzájomné fyzikálne chemické pôsobenie, má zmáčanie, roztekanie a kapilarita adhézny charakter a so zmenou teploty sa môžu stať revezibilnými. Pri takomto vzájomnom pôsobení A a B nie je možné ani ich kontaktné rozpúšťanie, reaktívne ani polotekuté rozpúšťanie A v kontakte s tekutou B (spájkou). Preto zloženie tekutej fázy pri jej zatekaní do medzery sa nemení, teplota rozspájkovania spoja sa rovná teplote tavenia spájky B, nevzniká chemická erózia materiálu A. V takomto prípade sa spájka B je vzťahu k materiálu A nespráva ako spájka, ale ako kovové adhezívum.

Pri vzniku rovnovážneho binárneho diagramu s monotektikom medzi spájkovaným kovom A a spájkou B je stupeň ich vzájomného fyzikálno-metalurgického pôsobenia ešte veľmi malý a vzájomné pôsobenie medzi spájkovaným kovom a spájkou môže byť ešte slabé. Zloženie spoja bude určované v zásade hodnotou rozpustnosti spájkovaného materiálu v tekutej spájkke. Pri takom ich vzájomnom pôsobení sa mechanické vlastnosti spájkovaného spoja určujú mechanickými vlastnosťami spájky B a jej súdržnosťou so spájkovaným materiálom v stykovej ploche.

Vo všetkých prípadoch ohraničenej rozpustnosti A a B v tekutom a tuhom stave je zmáčanie A tekutou spájkou B kohézne a nereverzibilné. Intenzita celkovej chemickej erózie

je proporcionálna rozpustnosti A a B pri teplote spájkovania. So zvýšením teploty spájkovania sa zvyšuje rýchlosť chemickej erózie.

Pri veľmi malej rozpustnosti A v B pri teplote spájkovania vzniká napr. riziko vzniku korózie spoja v dôsledku slabého vzájomného pôsobenia a slabej väzby spájky so spájkovaným materiálom.

Pri všetkých typoch rovnovážnych diagramov spájkovaného kovu so spájkou B a pri dost' vysokej medznej rozpustnosti A v tekutom B je možné beztavivové spájkovanie kovu A v prostredí bez kyslíka, v dôsledku kontaktného polotekutého rozpúšťania kovu A pod oxidovou vrstvičkou.

Pri značnej rozpustnosti A v eutektiku A – B, alebo v tekutom B, môže vznikáť spomaľovanie roztekavosti tekutej fázy spôsobenej zvýšením teploty likvidu a v dôsledku toho rozšírenie jej teplotného intervalu tuhnutia.

Ak zliatiny A majú diagram typu *h, i* (obr. 1), potom v kontakte A s tekutým B sa môže vytvárať medzivrstva chemickej zlúčeniny, čo spravidla vedie k skrehnutiu a zníženiu pevnosti spájkovaných spojov. Pritom sa predovšetkým vytvára chemická zlúčenina bohatá na spájku.

Rýchlosť vytvárania medzivrstvy chemickej zlúčeniny pri spájkovaní závisí od energie jej aktivácie a teploty kontaktu. Pri krátkodobom kontakte a vysokej energii aktivácie pri spájkovacej teplote, sa medzivrstva chemickej zlúčeniny niekedy nestačí vytvoriť a bude rásť iba v procese tuhnutia, alebo pri reálnom zaťažení spoja.

Binárne systémy prvkov, medzi ktorými nie je rozpustnosť, sa v tuhom alebo tekutom stave vyskytujú veľmi zriedka (železo–striebro, železo–bizmut). Najväčší počet binárnych systémov B – A (spájka – spájkovaný kov), ktoré majú v súčasnosti praktický význam, sú systémy s nepretržitým radom tuhých roztokov a systémy s eutektikom, vrátane nekongruentných chemických zlúčení.

Pri spájkovaní častí z kovu A spájkou B, ktorá vytvára s A chemické zlúčeniny, je tiež možné zabrániť ich vzniku a rastu legovaním spájky tretím komponentom C, ktorý nevytvára chemické zlúčeniny ani s A ani s B. Ak v spájke B – C je obsiahnutý prvok B v podkritickom množstve, v spájkovanom spoji nebudú vznikať medzivrstvy chemických zlúčení. Pri veľkom obsahu B v spájke sa spomaľuje vznik a rast takých medzivrstiev.

Prudšie brzdenie procesov vzniku a rastu intermetalidných medzivrstiev pri spájkovaní je možné dosiahnuť legovaním spájky prvkom D, ktorý vytvára na hranici spájkovaného materiálu a spájky dostatočne tenkú medzivrstvu chemickej zlúčeniny. Tá narušuje kontakt a vzájomné pôsobenie medzi nimi, ale v skutočnosti neznižuje mechanické vlastnosti spájkovaného spoja. Vytvorenie takej medzivrstvy je možné za podmienky, že prvok D je viac chemicky príbuzný so spájkovaným materiálom ako základ spájky B.

Obsah legujúceho prvku D musí byť taký, aby medzivrstva „bariérového“ intermetaloidu, bez zníženia pevnosti v šmyku spájkovaného spoja, bola dostatočná čo do hrúbky, aby zamedzila kontakt medzi spájkovaným kovom A a tekutou spájkou B.

Na zvýšenie zmačavosti spájkovaného materiálu tekutou spájkou a na zvýšenie roztekavosti spájky sa do nej pridávajú vysokoaktívne kovy – titán, zirkón prípadne hafnium.

S cieľom možnosti uskutočnenia procesu difúzneho spájkovania sa spájka leguje prvkami (depresanty), ktoré znižujú teplotu jej tavenia a sú schopné vytvoriť so spájkovaným kovom tuhé roztoky v širokom rozsahu koncentrácií.

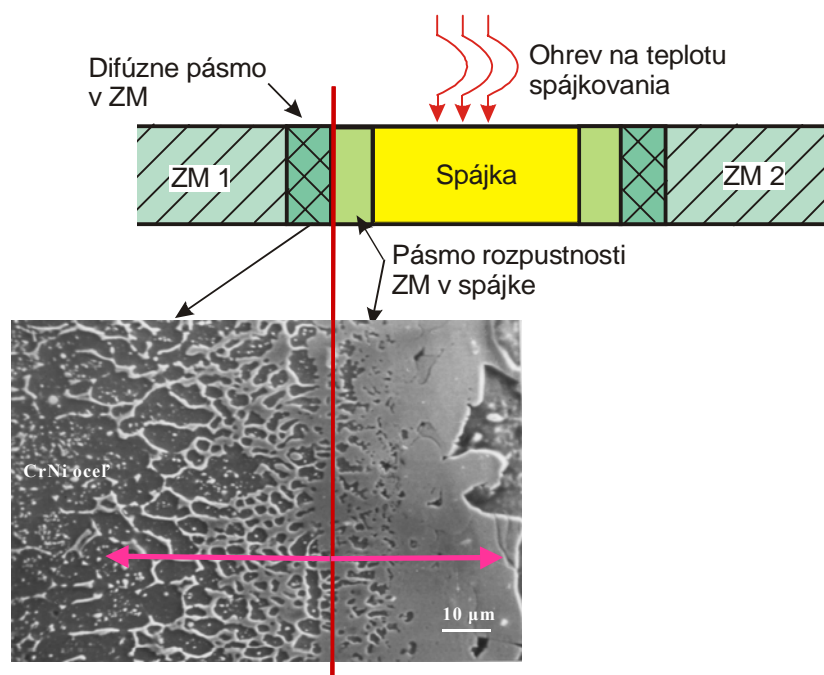
Depresanty–nekovy s orientovanou väzbou (Si, Sb, P, C, B, Ge a pod.) napomáhajú zníženiu plasticity spájok a spájkovaných spojov. V mnohých prípadoch ale použitie takých depresantov slúži ako jediná cesta na zníženie teplotného intervalu tavenia spájky.

Štruktúra rozhrania spájkovaných spojov

V závislosti od charakteru vzájomného pôsobenia základného materiálu a spájky môžu nastať nasledovné prípady (1):

- tekutá spájka neúčinkuje na základný kov a spoj má adhézny charakter,
- tekutá spájka rozpúšťa základný kov alebo jeho zložky,
- tekutá spájka alebo jej zložky difundujú do základného materiálu,
- tekutá spájka a základný kov tvoria na hranici styku intermetalické zlúčeniny.

Je treba dodať, že tri posledné prípady sa môžu vyskytnúť súčasne. Na obr. 2 je základná schéma spájkovania s vyznačením základných prechodových oblastí (difúzne pásmo spájky do základného materiálu a pásmo rozpustnosti ZM do spájky) na rozhraní základný materiál – spájka. Pod schémou na obr. 2 je dokumentovaná mikroštruktúra spájkovaného spoja CrNi oceľ – spájka na báze Sn. Spoj bol vyhotovený pri vysokej teplote vo vákuu (860 °C), čo spôsobilo vznik širokej difúznej oblasti a širokého pásma rozpustnosti.



Obr. 2. Základná schéma spájkovania a mikroštruktúra prechodového pásma

Kritériom difúzie pri spájkovaných spojoch je hĺbka difúzie prvkov spájky do základného materiálu. Veľkosť hĺbky difúzie podľa druhu spájkovania je vo všeobecnosti pre:

- vysokoteplotné spájkovanie $\geq 100 \mu\text{m}$,
- tvrdé spájkovanie $\approx 10 \mu\text{m}$,
- mäkké spájkovanie $< 0,5 \mu\text{m}$.

Keď tekutá spájka neúčinkuje na základný materiál, hranica medzi nimi je dobre viditeľná bez akýchkoľvek príznakov difúzie. Takýto spoj bude mať dostatočnú priľnavosť alebo elektrickú vodivosť (napr. pri spojovaní vodičov), ale jeho pevnosť je malá.

Inak je to, keď tekutá spájka rozpúšťa základný materiál, difunduje do neho, alebo s ním tvorí intermetalické zlúčeniny. V takomto prípade môžeme v spoji identifikovať rôzne oblasti (1):

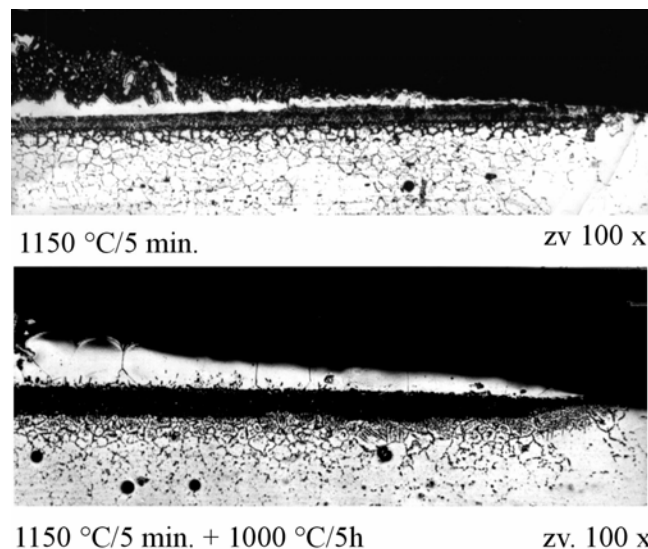
- 1 – oblasť, v ktorej základný materiál nezmení chemické zloženie, ale eventuálne bude mať štruktúrne zmeny, spôsobené rekryštalizáciou, alotropnými zmenami, a pod.,
- 2 – oblasť difúzie bohatšiu na spájku vzniknutú v dôsledku prenikania spájky do hĺbky základného materiálu (s eventuálnou oblasťou difúzie po dĺžke hraníc zŕn),
- 3 – oblasť difúzie bohatšiu na spájku, ktorá vznikla v dôsledku prenikania základného materiálu alebo jeho zložiek do spájky (proces vzájomného rozpúšťania kovov alebo vzniku intermetalických fáz),
- 4 – oblasť, v ktorej bude spájka s nezmeneným chemickým zložením.

Samozrejme nie všetky štyri oblasti sa musia nutne nachádzať v každom spájkovanom spoji. Napríklad v prípade spojov s veľmi úzkou medzerou spoja, proces difúzie sprevádza celú vrstvu spájky a štvrtá vrstva prakticky neexistuje. Okrem toho druhá vrstva je len niekedy dobre viditeľná a dá sa ľahko pozorovať mikroskopicky. Priebeh a intenzita difúzie v druhej vrstve sa najlepšie prejaví pri vysokoteplotnom spájkovaní. Na obr. 3 je dokumentovaný vplyv podmienok vysokoteplotného spájkovania na hĺbku difúzie prvkov spájky typu Ni-Cr-Si-B.

Tretia vrstva je tak isto vo viacerých prípadoch slabo viditeľná aj pri väčších zväčšeniach.

Ak je vzájomná rozpustnosť spájkovaného kovu a spájky neobmedzená, druhá a tretia vrstva nie je od seba výrazne oddelená, a vytvoria prechodovú oblasť zloženú z vrstiev s neprerzité meniacim sa zložením.

Ak je vzájomná rozpustnosť obmedzená, keď len malé množstvo spájky difunduje do spájky, a zároveň veľké množstvo základného materiálu sa rozpustí v tekutej spájke, rovina deliaca základný materiál a spájku nezanikne, druhá a tretia vrstva je viditeľne oddelená.



Obr. 3. Vplyv podmienok vysokoteplotného spájkovania na hĺbku difúzie prvkov spájky typu Ni-Cr-Si-B (3)

Záver

Všetky vplyvy vzájomného pôsobenia základného materiálu a spájky treba brať do úvahy pri výbere spájky na zabezpečenie materiálovej spájkovateľnosti.

Okrem toho je potrebné zohľadniť určujúci vplyv základu spájky na vlastnosti spájkovaného spoja vo vzťahu k ich požadovaným vlastnostiam, ako napr. odolnosť voči teplotám, elektrický odpor a tepelná vodivosť, odolnosť voči kyselinám a pod.

Z týchto dôvodov vývoju nových druhov spájok a vypracovaniu technológií spájkovania nových materiálov predchádzajú metalografické skúšky spájkovaných spojov a štúdium rovnovážnych diagramov zodpovedajúcich spájkovanej sústave.

Príspevok bol spracovaný s podporou grantu **VEGA 1/0381/08**.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] RUŽA, V. *Pájení*. Praha: SNTL, 1988, 456 s.
- [2] KOLEŇÁK, R. *Spájkovateľnosť kovových a keramických materiálov aktívnymi spájkami*. Vedecká monografia. Trnava: AlumniPress, 2007, 164 s. ISBN 978-80-8096-025-4
- [3] RUŽA, V., KOLEŇÁK, R., JASENÁK, J. *Spájkovanie vo vákuu*. Trnava: SZS, 2005, 146 s. ISBN 80-969393-0-0
- [4] ASM Handbook, Vol.3: Alloy Phase Diagrams, Materials Park, Ohio 1998.