

Na prawach rękopisu

Raport Serii PREPRINTY Nr 8 /84

PRACA DOKTORSKA

OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWA-
RZANIA BEZTOPNIKOWEJ LUTOWNI-
CZEJ PASTY MIEDZIANEJ PRZEZNA-
CZONEJ DO LUTOWANIA PIECOWEGO
STALI

WIESŁAW DERLUKIEWICZ

Słowa kluczowe: lutowanie piecowe,
pasty lutownicze, proszek miedzi,
rozpylanie, własności past.

Promotor

Prof.dr hab.inż. Władysław Kaczmar

Wrocław, 1984

~~Publikacja nie zawiera nowego~~
~~rozwiązania technicznego~~
~~dotyczącego się do opatentowania~~

Rzecznik Patentowy

Mgr inż. Stanisława Żybowska

7 MAJA 1984

mgr inż. Wiesław Derlukiewicz

Instytut

Technologii Budowy Maszyn

Politechniki Wrocławskiej

ul. Łukasiewicza 3/5

50-371 Wrocław

Mojemu Promotorowi Wielce
Szanownemu Profesorowi
Władysławowi Kaczmarowi
dziękuję za okazaną pomoc
w postaci cennych rad i wskazówek
udzielonych mi w czasie wykonywania
niniejszej pracy

Autor

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
2. METODY LutowANIA PIECOWEGO	9
2.1. Lutowanie w próżni lub częściowej próżni	11
2.2. Lutowanie kombinowane: próżnia - metal łatwo parujący	15
2.3. Lutowanie w gazie obojętnym	15
2.4. Lutowanie w atmosferze gazu redukującego	17
2.4.1. Składniki atmosfery redukującej i ich wpływ na lutowane elementy	20
3. LUTY TWARDE W POSTACI PAST	28
4. PASTY LUTOWNICZE	29
4.1. Zalety past lutowniczych i stawiane im wymagania .	30
4.2. Proszki do miedzianych past lutowniczych	31
4.2.1. Metody wytwarzania proszków miedzi do past lutowniczych	33
4.2.2. Otrzymywanie proszków miedzi metodą rozpylania..	34
4.3. Środki wiążące do miedzianych past lutowniczych...	35
4.4. Plastyfikatory i rozpuszczalniki miedzianych past lutowniczych	37
4.5. Topniki do miedzianych past lutowniczych	39
4.6. Technologia sporządzania miedzianych past lutowniczych	40
5. METODY BADAŃ PAST LUTOWNICZYCH	41
5.1. Gęstość past lutowniczych	41
5.2. Lepkość i własności reologiczne past lutowniczych	42
5.3. Oporność past lutowniczych na sedymentację	46
6. URZĄDZENIA DOZUJĄCE PASTĘ LUTOWNICZĄ	47

7. CEL I ZAKRES PRACY	50
8. OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA PROSZKU MIEDZI	
METODĄ ROZPYLANIA	52
8.1. Laboratoryjne stanowisko do rozpylania ciekłego metal	53
8.2. Komora rozpylania	55
8.3. Rodzaj i instalacja gazu rozpylającego	55
8.4. Konstrukcja urządzenia rozpylającego	56
8.5. Stanowisko do topienia metalu	65
8.6. Pomiar i kontrola parametrów procesu rozpylania ..	65
8.7. Przebieg procesu rozpylania na laboratoryjnym sta- nowisku	66
8.8. Wyniki procesu rozpylania miedzi gat.M1E przy użyciu urządzeń PW1 i PW1-1	67
8.9. Wyniki procesu rozpylania miedzi M1E oraz lutów LMF8, LM63, LS45 i LS45K przy użyciu urządzenia PW2	74
8.10. Własności proszków otrzymanych przy użyciu urządze- nia PW2	81
8.11. Ocena konstrukcji urządzenia PW2	86
9. OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA BEZTOPNIKOWEJ PASTY MIEDZIANEJ	87
9.1. Stanowisko badawcze	87
9.2. Materiały użyte do badań	91
9.2.1. Proszek miedzi	91
9.2.2. Środek wiążący i rozpuszczalnik	92
9.2.3. Środki uplastyczniające	95
9.3. Skład past i technologia ich sporządzenia	96
9.4. Badania własności reologicznych past	98
9.5. Gęstość past i odporność na sedymentację	105

9.6. Rozpływność i własności kapilarne	107
9.7. Wytrzymałość na ścinanie połączeń lutowanych miedzianą pastą P1RCu	111
9.8. Badania metalograficzne złączy lutowanych pastą miedzianą P1RCu	117
10. URZĄDZENIE DOZUJĄCE PASTĘ MIEDZIANĄ P1RCu	119
11. PRZECHOWYWANIE PASTY MIEDZIANEJ P1RCu	124
12. PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA PASTY MIEDZIANEJ P1RCu	126
13. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	129
14. WNIOSKI	132
15. LITERATURA	134
WYKAZ ODBIORCÓW	140

1. WSTĘP

We współczesnej technice, mimo zastosowania nowych procesów łączenia metali /spawanie plazmowe, elektronowe, laserowe czy też klejenie metali/, lutowanie zajmuje nadal jedno z czołowych miejsc. Świadczy o tym wydatkowana w 1977 r kwota /1245 mln zł/ na zakup materiałów do lutowania. Jest ona znacznie większa od wartości elektrod, drutów i topników zużytych w 1977 r we wszystkich pozostałych technologiach spawania /ok. 1009 mln zł/ [1] . Jak z powyższego wynika lutowanie jest technologią drogą i materiałochłonną. Przyczyna takiego stanu, oprócz błędów konstrukcyjnych połączeń /zbyt duże wielkości szczelin i za szerokie zakładki lutownicze/, tkwi w bardzo niskim zmechanizowaniu tego procesu oraz w wysokiej cenie cyny i srebra. W przeszłości w kraju istniało powszechne na ogół przeświadczenie, że lutowanie jest technologią zanikającą i marginesową w porównaniu z innymi procesami spawalniczymi. Stąd też w krajowym przemyśle, z wyjątkiem przemysłu elektro-nicznego, w większości przypadków, przeważa jeszcze ręczne lutowanie z ręcznym dozowaniem lutów i nakładaniem topników. Obecnie, zwiększone wymagania co do jakości złącz lutowanych, wynikające często z zakupionych technologii licencyjnych, spowodowały szybkie wdrażanie do przemysłu, wysokowydajnych metod zmechanizowanego lutowania.

Są to głównie takie metody jak: lutowanie w tunelowych prze-lotowych piecach z kontrolowaną atmosferą oraz w piecach próż-niowych.

W kraju obecnie zainstalowanych i uruchomionych jest ok. 10 pieców do lutowania z atmosferą redukującą. Ich pełna wydaj-

ność nie jest wykorzystana z uwagi na brak w handlu odpowiednich do tej metody postaci lutów. Produkowane przez krajowy przemysł luty w postaci: drutów, prętów otulonych i odlewanych, pasków blachy oraz folii nie znajdują bezpośrednio zastosowania do tych metod lutowania. Z drutu i folii wykonuje się różnego rodzaju kształtki. Jednak ze względu na różnorodność asortymentu lutowanych elementów, luty o tej postaci nie są rozpowszechnione w krajowym przemyśle. Wytwarzane są one zazwyczaj dla własnych potrzeb przez poszczególne zakłady pracy. Są one jednak stosunkowo drogie, gdyż do ich wytworzenia niezbędne są specjalne narzędzia a poza tym, przy produkcji kształtek np. wykrawanych z folii, wykorzystanie materiału jest bardzo małe. Brakuje natomiast w kraju past lutowniczych. Pasty lutownicze są to odpowiedniej konsystencji mieszaniny składające się z : sproszkowanego lutu, topnika oraz środka wiążącego i uplastyczniającego. Z uwagi na możliwość automatycznego dokładnego dozowania past oraz możliwość zastosowania do każdego kształtu lutowanego elementu, pasty lutownicze uważa się na najbardziej optymalną postać lutu do zmechanizowanych metod lutowania piecowego.

2. METODY LutowANIA PIECOWEGO

Konwencjonalne metody lutowania twardego wymagają stosowania topników, które usuwają warstwę tlenków z lutowanych powierzchni, skutkiem czego, uzyskuje się ich zwilżenie lutem i osiąga się dobre własności złącza.

Lutowanie piecowe, to głównie lutowanie bez topników, gdzie przy usuwaniu warstwy tlenków z powierzchni metalu, działają inne mechanizmy, aniżeli przy użyciu topników. W zależności od sposobu redukowania tlenków z powierzchni lutowanych części i lutu oraz zapobiegania ich utlenianiu w czasie nagrzewania, rozróżnia się:

- lutowanie w próżni lub częściowej próżni
- lutowanie kombinowane : próżnia - metal łatwo parujący
- lutowanie w gazie obojętnym
- lutowanie w gazie redukującym.

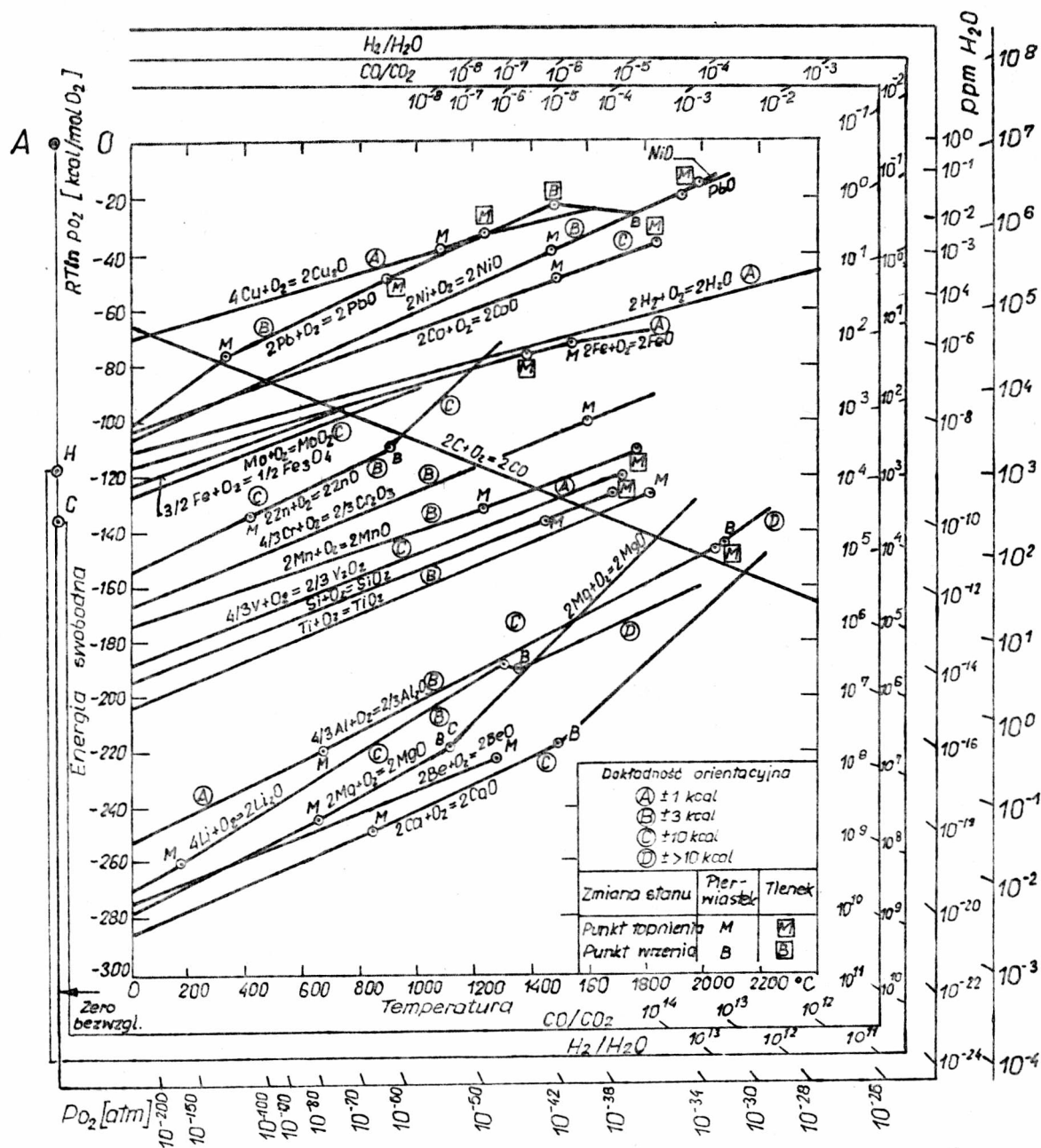
Wybór metody lutowania, uzależniony jest przede wszystkim od składu chemicznego łączonych elementów a tym samym od tlenków znajdujących się na ich powierzchni.

Tlenki metali mają różną trwałość i najczęściej uszeregowane są w zależności od ich energii tworzenia się. Przy czym im większa energia tworzenia się tlenku /niższe ciśnienie dysocjacji/ tym większa jego trwałość; trudniejsza redukcja i większe wymagania stawiane metodzie lutowania piecowego.

Na rys. 1 pokazano, jak ze zmianą temperatury, zmienia się energia swobodna tworzenia szeregu tlenków na 1 mol tlenu.

Dwie krzywe, które przedstawiają energię swobodną tworzenia się CO przez utlenianie węgla /krzywa $2C + O_2 = 2CO$ / oraz energię

swobodną tworzenia pary wodnej /krzywa $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ / stanowią przybliżony podział tlenków na łatwo redukowalne i trudno redukowalne.



Rys.1 Energia swobodna tworzenia różnych tlenków oraz ciśnienie dysocjacji tlenków i mieszanin gazów [2,3]

Tlenki leżące powyżej tych krzywych tzn. takich metali jak Cu, Ni, Co, Fe mają mniej więcej jednakową trwałość i można je łatwo zredukować. Stosuje się wówczas do lutowania tych^{metali} lub ich stopów słabiej redukujące gazy lub niższą próżnię. Wpływa to na obniżenie kosztów lutowania.

Natomiast tlenki leżące poniżej tych krzywych tzn. tlenki Cr, V, Ti, Al, Mg znacznie trudniej jest zredukować, gdyż mają niższe ciśnienia dysocjacji od poprzednich tlenków. Wymagają zatem niższego potencjału tlenowego do skutecznego ich zredukowania. Oznacza to, że przy lutowaniu tych metali lub stopów zawierających te pierwiastki, wymaga się: wysokiej próżni, bardzo czystych gazów ochronnych lub silnie redukujących gazów.

Na rys.1 oprócz energii swobodnej tworzenia się tlenków, dodatkowo podano na obwodzie wykresu, podziałki przedstawiające: stosunek CO/CO_2 , H_2/H_2O , ciśnienie cząstkowe tlenu p_{O_2} wywołane dysocjacją tlenku oraz dopuszczalną zawartość w gazie ochronnym pary wodnej ppm H_2O , dla warunków równowagi. Znaczenie poszczególnych wielkości oraz sposób ich wyznaczania podano przy omawianiu poszczególnych metod lutowania piecowego.

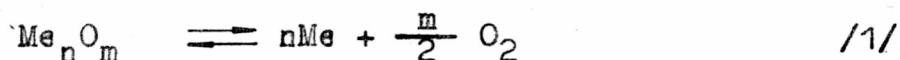
2.1. Lutowanie w próżni lub w częściowej próżni

Lutowanie bez topników przy ciśnieniu atmosferycznym tj. wtedy gdy ciśnienie cząstkowe tlenu wynosi 21,3 kPa /0,21 atm/ nie jest możliwe, gdyż w tych warunkach temperatura rozkładu tlenków metali jest wyższa od temperatur topnienia tych metali. Wyjątek stanowią metale szlachetne: złoto, srebro, platyna.

W miarę jednak zmniejszania ciśnienia cząstkowego tlenu, temperatura samoistnego rozpadu tlenku danego metalu maleje i przy odpowiednio niskim ciśnieniu może być mniejsza od temperatury

lutowania. To właśnie zjawisko wykorzystano przy lutowaniu w piecach próżniowych,^w których wymagane ciśnienie cząstkowe tlenu, osiąga się odpowiednią wielkością próżni.

Proces utleniania lub rozkładu tlenku można przedstawić następującym równaniem



Stała równowagi K dla tej reakcji wyrażona przez ciśnienia cząstkowe wynosi:

$$K = \frac{p_{\text{Me}}^n \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{m}{2}}}{p_{\text{Me}_n\text{O}_m}} \quad /2/$$

gdzie: p_{Me} - ciśnienie cząstkowe par metalu

p_{O_2} - ciśnienie cząstkowe tlenu

$p_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ - ciśnienie cząstkowe tlenku

Zakładając że p_{Me} i $p_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ jest stałe i niezależne od temperatury, wtedy stałą równowagi dla tej odwracalnej reakcji można napisać

$$K = p_{\text{O}_2} \quad /równowaga/$$

Oznaczając ciśnienie cząstkowe tlenu w piecu przez p'_{O_2} możemy napisać że:

gdy $K < p'_{\text{O}_2}$ - warstwa tlenków rośnie

$K > p'_{\text{O}_2}$ - warstwa tlenków ulega rozpadowi na metal i tlen.

Z wykresu rys.1 można dla danej reakcji i określonej temperatury odczytać ciśnienie cząstkowe tlenu dla warunków równowagi.

Wartość odczytanego ciśnienia wskazuje na równowagę dla danej reakcji i temperatury. Postępując w ten sposób dla reakcji $2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$ w temperaturze 1373K /1100°C/, odczytujemy wartość wymaganego ciśnienia $p_{\text{O}_2} \sim 1,0132 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} / \sim 10^{-14} \text{ atm/rys.1a}$. Z powyższego widać, że rozpad tlenku żelaza FeO na Fe i O_2 teoretycznie nie jest możliwy, gdyż praktycznie nie do osiągnięcia są tak niskie ciśnienia.

W praktyce jednak lutowanie żelaza i stali odbywa się w tej temperaturze już przy próżni 1,33 Pa.

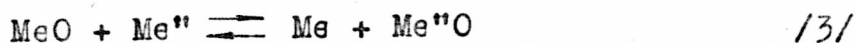
Wiele także innych stopów można lutować przy znacznie niższej próżni niż wynika to z warunków dysocjacji danego tlenku.

Autor pracy [2] wyjaśnia to zjawisko następująco:

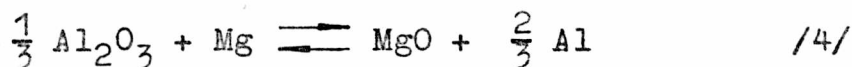
- Proces utleniania w próżni może przebiegać bardzo powoli i nie wywiera on istotnego wpływu na zwilżanie powierzchni przez lut. Pewien wpływ wywiera również rozpuszczalność O_2 w lutowanych materiałach.
- Tworzenie się warstwy tlenków na przedmiocie zależy od jego składu chemicznego. Mechanizm jednak utleniania jest bardzo skomplikowany i odbiega znacznie od mechanizmu utleniania czystych metali.
- Wytwarzająca się w próżni warstwa tlenków nie jest ścisła. W szczelinach warstwy tlenków gromadzi się lut, który dyfunduje i zwilża powierzchnie.
- Usuwanie tlenków oprócz procesów dysocjacji może zachodzić również drogą ich sublimacji oraz rozpuszczania się w materiale lutowanym i roztopionym lucie.

2.2. Lutowanie kombinowane: próżnia - metal łatwo parujący

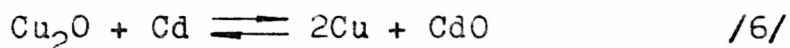
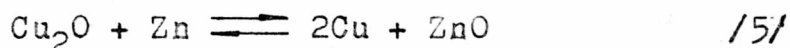
Wykorzystanie próżni oraz par łatwo parujących metali stwarza możliwość utrzymania ciśnienia cząstkowego tlenu na bardzo niskim poziomie. Np. jeżeli wprowadzimy do pieca dwa metale jeden, który szybko pokrywa się warstwą tlenków Me i drugi który bardzo łatwo przechodzi w pary Me" oraz jeżeli te pary wykazują większe powinowactwo do tlenu niż metal lutowany, to wtedy zachodzi reakcja:



W praktyce wykorzystuje się ten sposób do lutowania aluminium i jego stopów /wzór 4/. Używa się do tego celu magnezu, który łatwo przechodzi w pary. Przy ciśnieniu w komorze pieca próżniowego np. 13,3 Pa / $1,33 \cdot 10^{-4}$ atm/ intensywne parowanie magnezu rozpoczyna się w temperaturze 604K /331°C/.



W taki sam sposób można usunąć tlenki miedzi przy pomocy cynku i kadmu /reakcje 5 i 6/.



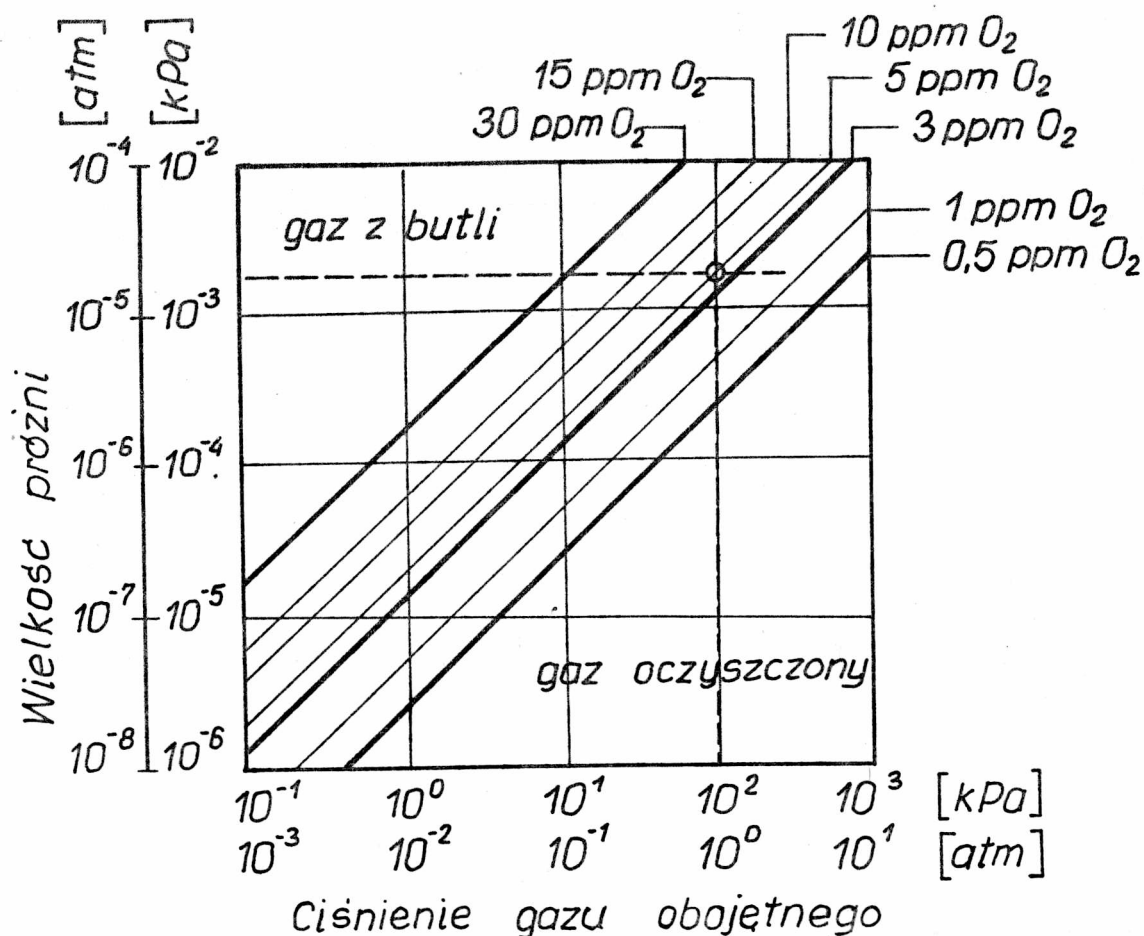
2.3. Lutowanie w gazie obojętnym

Zmniejszenie ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze pieca można uzyskać także przez wprowadzenie do komory pieca gazów obojętnych, argonu azotu lub helu. Komorę pieca przedmuchuje się strumieniem np. argonu, który wypiera powietrze gdyż jest od niego cięższy i obniża dzięki temu cząstkowe ciśnienie tlenu.

Przy czym wielkość tego ciśnienia zależy od czystości argonu. Główne jego zanieczyszczenia to: O_2 , N_2 , H_2 i H_2O które podaje się w ppm, przy czym 1 ppm = 0,0001 % objętości.

Zwykle wymagana czystość argonu zawiera się w granicach 99,90 - 99,99 %, podczas gdy czystość handlowa nie przekracza z reguły 99,5 %. Uzyskanie wysokiej czystości argonu wymaga oczyszczania go w specjalnych urządzeniach. Autor pracy [2] dokonał porównania zanieczyszczeń tlenem gazu obojętnego i próżni. Z porównania tego przedstawionego na rys.2 wynika, że stosując np. argon przy ciśnieniu 10^2 kPa /1 atm/ zawierający jako zanieczyszczenie 5 ppm/0,0005 % obj./ tlenu, uzyskuje się ciśnienie cząstkowe tlenu takie, jakie wywiera on w próżni o ciśnieniu $\sim 10^{-3}$ kPa / 10^{-5} atm/.

Zastosowanie przemysłowe lutowania piecowego w gazach obojętnych jest ograniczone z uwagi na dość trudne ich oczyszczanie i związane z tym otrzymanie w nich niskich ciśnień cząstkowych tlenu. Często proces ten intensyfikuje się przez wstępne wytworzenie próżni i dopiero po tym napełnienie komory gazem obojętnym.



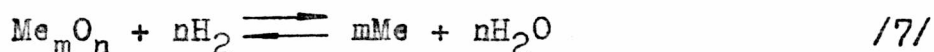
Rys.2 Porównanie zanieczyszczeń tlenem gazu obojętnego i próżni [2]

2.4. Lutowanie w atmosferze gazu redukującego

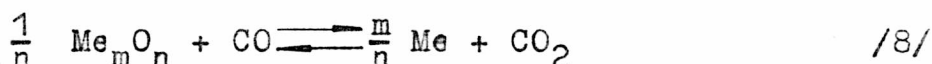
Możliwość beztopnikowego lutowania w piecach z atmosferą redukującą opiera się na reakcjach chemicznych, jakie zachodzą między tlenkami pokrywającymi powierzchnie lutowanych części i lutu a składnikami tych atmosfer. W rezultacie tych reakcji następuje odtlenienie powierzchni metalu i powstanie nowego związku tlenowego w postaci lotnej /para wodna, dwutlenek węgla itd./ Najbardziej aktywną pod tym względem atmosferę stanowi czysty wodór.

Ze względu jednak na wysoką cenę i niebezpieczeństwo wybuchu, stosowany jest on bardzo rzadko do lutowania stali konstrukcyjnych węglowych. Znacznie bardziej rozpowszechnione do lutowania tych stali są w przemyśle atmosfery redukujące, składające się z: wodoru, azotu, tlenku i dwutlenku węgla węglowodorów oraz pewnych ilości pary wodnej.

Otrzymywane są one z dysocjacji amoniaku lub przez niepełne spalanie niektórych gazów opałowych. Oprócz wodoru własnościami redukującymi charakteryzuje się tlenek węgla i w mniejszym stopniu węglowodory. Reakcje redukcji tlenków metali wodorem lub tlenkiem węgla najogólniej można przedstawić wzorem 7 i 8.



oraz



Natomiast stałe równowagi dla tych reakcji odpowiednio wynoszą

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad /9/$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ - ciśnienie cząstkowe pary wodnej

p_{H_2} - ciśnienie cząstkowe wodoru

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \quad /10/$$

p_{CO_2} - ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla

p_{CO} - ciśnienie cząstkowe tlenku węgla

Obydwie w/w reakcje są odwracalne, a o kierunku ich przebiegu decyduje wartość stałej równowagi zależnej od rodzaju metalu i temperatury. Z wykresu przedstawionego na rys.1 można odczytać dla żądanych temperatur i reakcji wymagane stosunki $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ i CO/CO_2 a więc odwrotności stałych K_1 i K_2 .

Tok postępowania jest podobny jak przy wyznaczaniu ciśnienia cząstkowego tlenu dla warunków równowagi.

Do wyznaczenia stosunku $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ służy punkt H natomiast stosunku CO/CO_2 punkt C.

Chcąc np. wyznaczyć stosunek H_2/H_2O i CO/CO_2 dla redukcji FeO przy pomocy H_2 i CO w temperaturze $1373K$ / $1100^\circ C$ / postępujemy następująco:

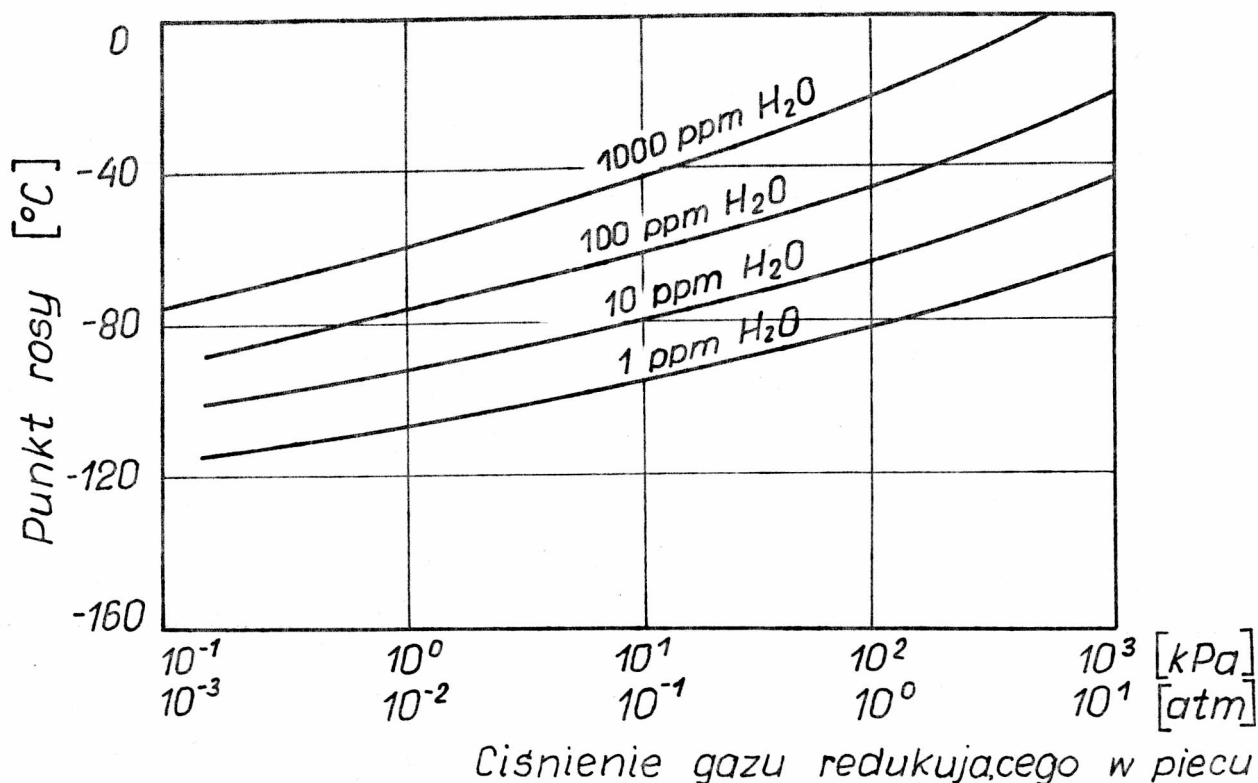
Z osi odciętych dla temperatury $1100^\circ C$ wystawiamy prostą aż do przecięcia się z krzywą reakcji $2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$ /rys.1a/. Prosta łącząca otrzymany punkt K z punktem H przecina podziałkę H_2/H_2O w określonym punkcie wyznaczając wymaganą wartość tego stosunku dla warunków równowagi. Natomiast prosta łącząca punkt K z punktem C przecina podziałkę CO/CO_2 wyznaczając wymaganą wartość stosunku CO/CO_2 .

Z wykresu 1a widać, że reakcja redukcji $2FeO + H_2 \rightarrow 2Fe + H_2O$ w temperaturze $1100^\circ C$ zajdzie przy stosunku H_2/H_2O większym od 3, natomiast reakcja $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ przy stosunku CO/CO_2 większym od 5,5.

Widać z tego, że w tej temperaturze bardziej intensywnym czynnikiem redukującym FeO jest H_2 niż CO .

W praktyce, często ciśnienie cząstkowe pary wodnej w wodorze wyraża się za pomocą tzw. punktu rosy gazu tj. temperatury początku skraplania się pary wodnej zawartej w gazie.

Punkt rosy można wyznaczyć posługując się wykresami przedstawionymi na rys.1 i 3. Z wykresu rys.1 dla żądanej reakcji i temperatury wyznacza się dopuszczalną zawartość w gazie pary wodnej /ppm H_2O / . Postępuje się w taki sam sposób jak przy wyznaczaniu stosunku H_2/H_2O a wartość odczytuje się z podziałki ppm H_2O . Natomiast z rys.3 dla odpowiedniego ciśnienia gazu redukującego pod którym znajduje się on w piecu, można odczytać wymagany punkt rosy.



Rys.3 Punkt rosy gazu redukującego z różną zawartością pary wodnej w funkcji ciśnienia [2]

2.4.1. Składniki atmosfery redukującej i ich wpływ na lutowane elementy

Głównymi składnikami atmosfery redukującej są, wodór, tlenek węgla i azot. Poza tym zawiera ona również parę wodną i dwutlenek węgla, które przede wszystkim decydują o jej charakterze działania.

Skład atmosfery zależy głównie od rodzaju gazu palnego użytego do jej wytwarzania oraz od współczynnika nadmiaru powietrza.

Najogólniej wszystkie rodzaje wytwarzanych atmosfer redukujących, z wyjątkiem atmosfer otrzymywanych ze zdysocjowanego lub spalonego amoniaku, można podzielić na atmosfery egzo i endotermiczne. Ich orientacyjny skład podano w tabeli 1.

Tabela 1

Skład najczęściej używanych atmosfer redukujących [4,5]

Rodzaj atmosfery.	Zawartość poszczególnych składników atmosf. % obj.						Punkt rosy °C
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	
Egzo I	8-15	4-7	10-18	2-3	0,6-1,2	reszta	25
Egzo II	8-15	4-7	10-18	0,6	0,6-1,2	reszta	0
Endo	15-20	0,5	22-50	-	~ 1	reszta	-10+10
z dysocjacji NH ₃	-	-	75	*/	-	reszta	*/

*/ w zależności od wilgotności amoniaku

Przy wytwarzaniu atmosfer egzotermicznych ilość powietrza jest tak dobrana, że reakcja spalania gazu palnego przebiega samoczynnie bez dodatkowego dostarczania ciepła. Natomiast wytwarzanie atmosfery endotermicznej, możliwe jest tylko przez dodatkowe grzanie.

Atmosfera endotermiczna posiada znacznie lepsze własności redukujące niż atmosfera egzotermiczna, gdyż zawiera więcej wodoru i tlenku węgla a mniej dwutlenku węgla i pary wodnej. Charakteryzuje się ona również niższym punktem rosy niż atmosfera egzotermiczna. Teoretycznie skład atmosfery redukującej a tym samym jej rodzaj ustala się odpowiednio do warunków równowagi reakcji gazu wodnego /wzór 11/.



/11/

Stała równowagi K_w tej reakcji, wyrażona za pomocą ciśnień cząstkowych wynosi:

$$K_w = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}} \quad \text{lub} \quad K_w = \frac{K_2}{K_1} \quad /12/$$

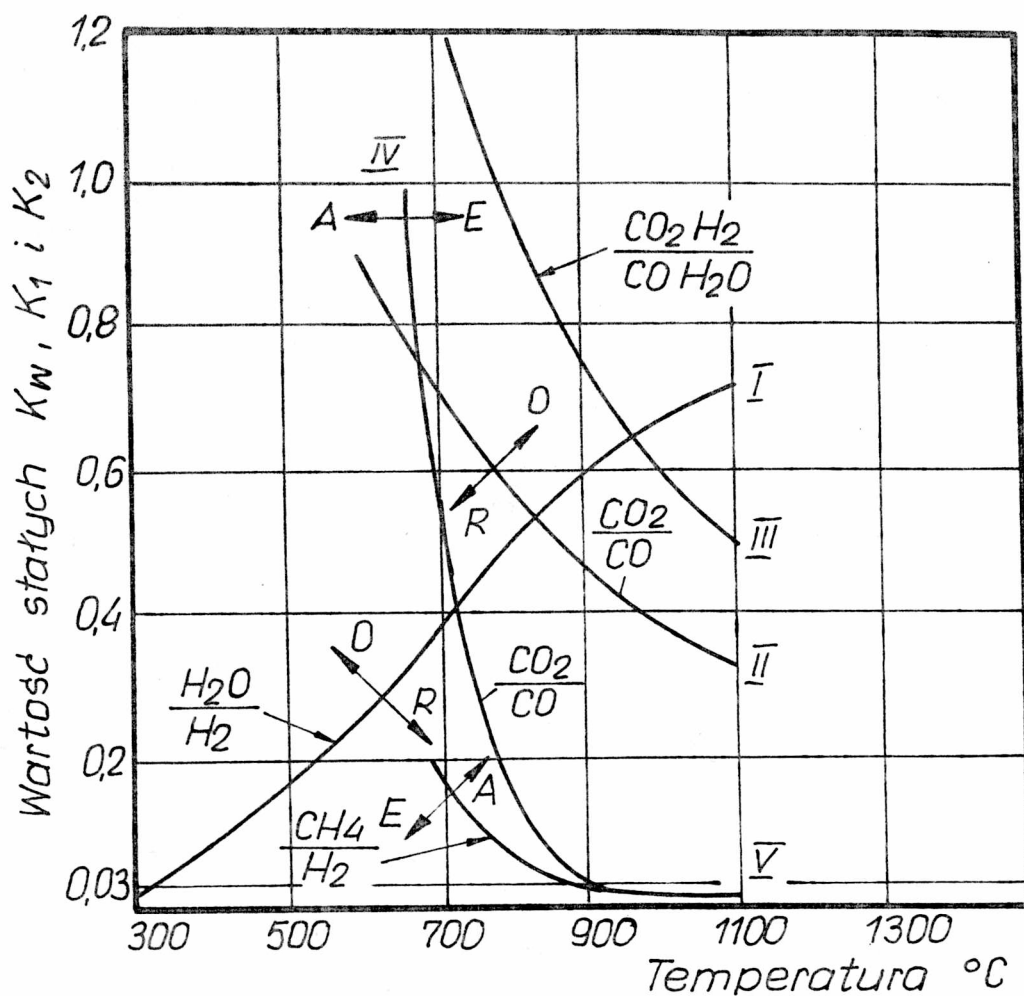
Wartość stałej równowagi K_w zależy od temperatury, gdyż jak to wynika z rys.1, wartość stałych K_1 i K_2 dla warunków równowagi danej reakcji zależy od temperatury.

Dla rozpatrywanej reakcji redukcji FeO wartość wymaganego stosunku H_2/H_2O maleje ze wzrostem temperatury. Oznacza to, że w wyższych temperaturach lutowania dopuszczalna jest większa wilgotność atmosfery, czyli większa wartość stałej równowagi $K_1 = H_2O/H_2$. Natomiast ze wzrostem temperatury do redukcji FeO wymagana jest większa wartość stosunku CO/CO_2 /mniejsza wartość stałej równowagi $K_2 = CO_2/CO/$ czyli atmosfera musi zawierać mniej CO_2 . Stąd też stała równowagi K_w atmosfery stanowiącej mieszaninę: H_2 , H_2O , CO i CO_2 może być mniejsza przy wyższej temperaturze lutowania.

Na rys.4 podana jest stała równowagi K_w /krzywa III/ oraz stałe równowagi K_1 /krzywa I/ i K_2 /krzywa II/ w funkcji temperatury przy lutowaniu stali węglowej.

Z przebiegu krzywych I i II rys.4 wynika, że dla przyjętej temperatury lutowania wymagany jest ściśle określony stosunek składników atmosfery aby posiadała ona w tej temperaturze właściwości redukujące.

Autorzy pracy [4] rozpatrzyli charakter oddziaływania atmosfer o różnym składzie na układ żelazo-tlenek żelaza w zależności od temperatury.



O - utlenianie, R - redukcja
A - nawęglanie, E - odwęglanie

Rys.4 Zależność stałych równowagi K_w , K_1 i K_2 od temperatury lutowania stali węglowej w atmosferze stanowiącej mieszaninę gazów H_2 , H_2O , CO i CO_2 [4]

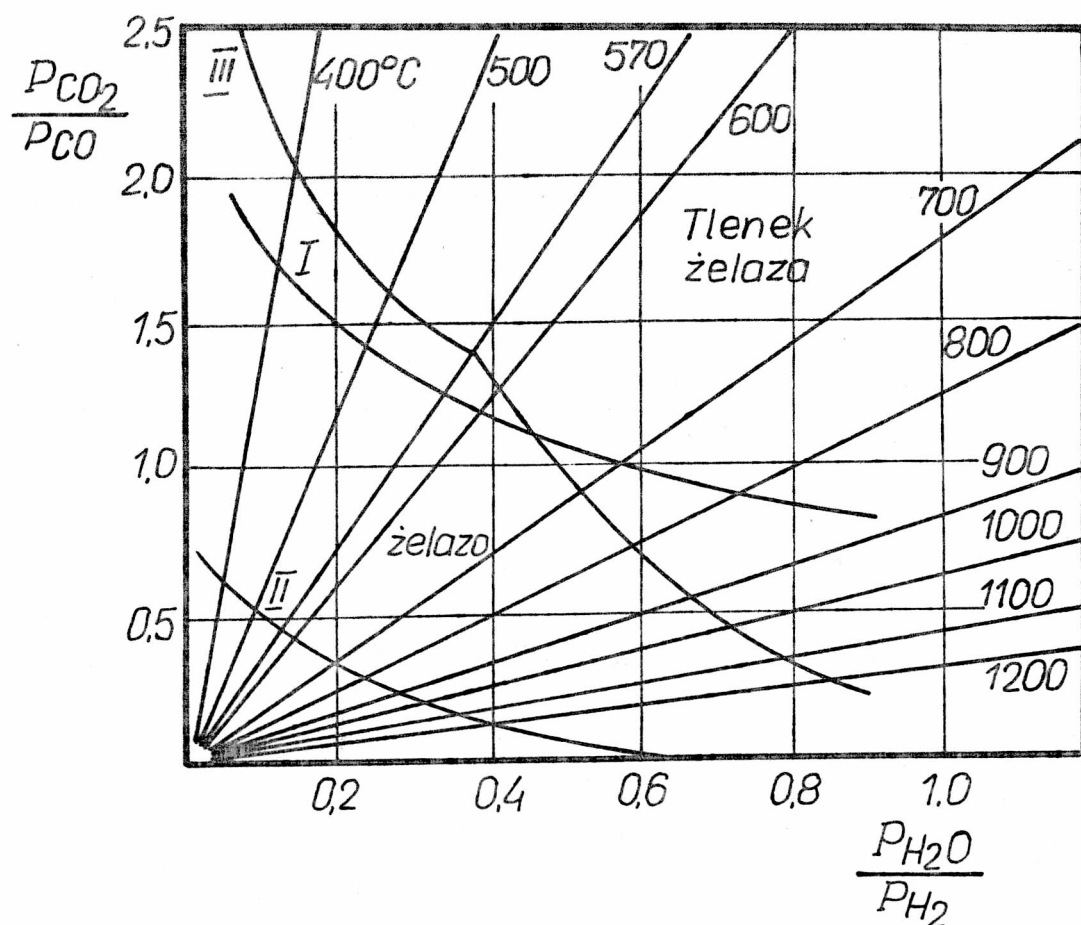
Na rys.5 podana jest krzywa równowagi żelazo-tlenek żelaza /krzywa III/ w funkcji stałych równowagi K_2 i K_1 .

Naniesione krzywe są izotermami równowagi gazu wodnego gdyż dla:

$$K_w = \frac{K_2}{K_1} = \text{const}$$

$$K_1 = \frac{K_2}{\text{const}} \quad /13/$$

Krzywa I obrazuje linię stanu atmosfery, która w temperaturze pokojowej ma następujący skład procentowy: 4,5% H_2 , 4% CO ; 7% CO_2 ; 0,1 % H_2O reszta azot.



Rys.5 Wykres równowagi reakcji utleniania żelaza i redukcji FeO w atmosferze stanowiącej mieszaninę H_2 , H_2O , CO i CO_2 [4]

Z przebiegu krzywej I widać, że ze wzrostem temperatury maleje w atmosferze stosunek CO_2/CO a rośnie wartość stosunku H_2O/H_2 . Dzieje się tak dlatego, gdyż w wyższych temperaturach, mniej tlenku węgla reaguje z parą wodną tworząc dwutlenek węgla i wodór. Odpowiednio do tego, mieszanina gazowa ma w wyższej temperaturze większą wilgotność a tym samym wyższy punkt rosy.

Rozpatrywana atmosfera do temperatury $650^{\circ}C$ działa redukująco a powyżej tej temperatury utleniająco.

Krzywa II obrazuje inną atmosferę, która ma następujący skład:

10% H_2 ; 7% CO ; 5% CO_2 ; 0,1% H_2O ; reszta azot.

Stałe równowagi K_1 i K_2 dla tej atmosfery, znajdują się poniżej krzywej równowagi żelazo-tlenek żelaza. Oznacza to, że jest ona dla każdej temperatury atmosferą redukującą tlenek żelaza.

Podczas lutowania elementów stalowych w atmosferach redukujących, istotne znaczenie ma także zachowanie równowagi węglowej między składnikami atmosfery a węglem w stali. W przypadku braku takiej równowagi może zachodzić nawęglanie lub odwęglanie stali według następujących reakcji.



Jak widać z powyższych reakcji o odwęglaniu stali decyduje CO_2 i H_2 oraz także H_2O a o nawęglaniu CO i CH_4 .

W praktyce przy doborze składu atmosfery redukującej, pod względem równowagi węglowej, korzysta się najczęściej z wykresów wyznaczonych doświadczalnie. Wykresy te podają warunki równowagi atmosfery z węglem w stalach węglowych w zależności od temperatury lutowania i wartości stosunku składników atmosfery tzn.

CO_2/CO i CH_4/H_2 .

Przykładowo krzywe równowagi węglowej dla stali węglowej o nie podanej przez autorów pracy [4] zawartości węgla, podano na rys.4. Krzywa IV obrazuje równowagę węglową dla stosunku CO_2/CO natomiast krzywa V dla stosunku CH_4/H_2 .

Z przebiegu tych krzywych widać, że o odwęgleniu stali decyduje głównie wartość stosunku CO_2/CO w atmosferze a o nawęgleniu wartość stosunku CH_4/H_2 .

Ustalając skład atmosfery redukującej należy również uwzględnić warunki równowagi reakcji Boudouarda [6]



dla której stała równowagi K_B wynosi:

$$K_B = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad /19/$$

Jeżeli stosunek $p_{\text{CO}_2}^2 / p_{\text{CO}_2}$ w piecu jest większy niż stała równowagi reakcji Boudouarda K_B , to z powodu nadmiaru CO nastąpi wydzielanie się węgla w postaci sadzy.

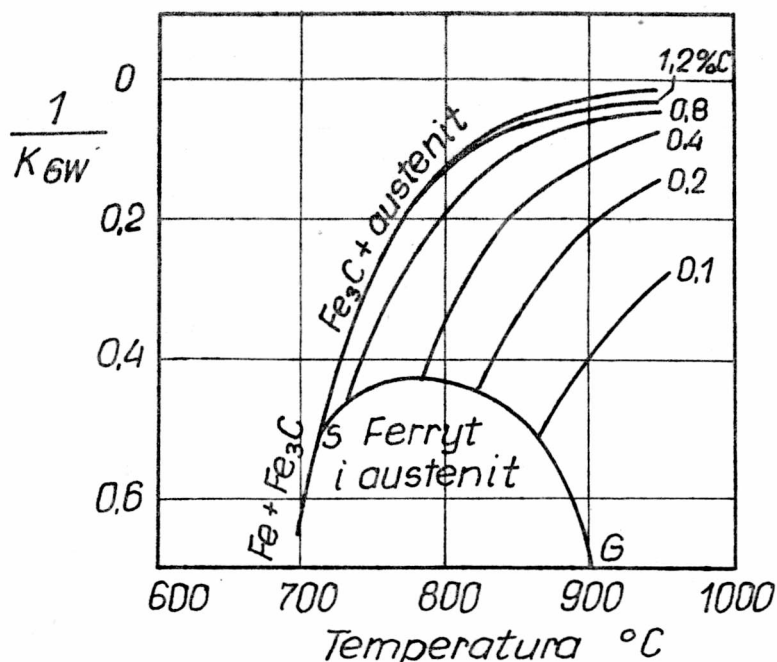
Często też, charakter odwęglający lub nawęglający atmosfery określa się na podstawie stałej równowagi K_{BW} reakcji wypadkowej, będącej sumą reakcji Boudouarda i gazu wodnego.



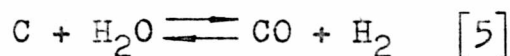
Pomijając ciśnienie par węgla p_C stała równowagi reakcji wypadkowej wynosi:

$$K_{BW} \equiv \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{lub} \quad K_{BW} = \frac{K_B}{K_W} \quad /21/$$

Z przedstawionych na rys.6 krzywych równowagi dla stali węglowych wynika, że jeżeli dla danego gazu wartość $1/K_{BW}$ znajduje się na lewo od tych krzywych to zachodzi nawęglanie jeżeli na prawo to odwęglanie stali odpowiednio do zawartości w niej węgla.



Rys.6 Krzywe równowagi stali węglowych dla reakcji



Przedstawione rozważania przeprowadzono dla stali węglowych, gdyż głównie do lutowania tych stali używa się wieloskładnikowych atmosfer redukujących.

Lutowanie stali stopowych oraz materiałów zawierających pierwiastki z dużym powinowactwem do tlenu, przeprowadza się w atmosferach pochodzących z dysocjacji amoniaku lub w bardzo suchych atmosferach wodorowych.

3. LUTY TWARDE W POSTACI PAST

Praktycznie każdy rodzaj lutu twardego może być wytwarzany w postaci pasty lutowniczej. Literatura podaje cały szereg lutów twardych wytwarzanych w postaci past i zalecanych w zależności od rodzaju lutowanego materiału oraz od metody lutowania. Większość jednak past stanowią beztopnikowe pasty, przeznaczone do zmechanizowanych metod lutowania w próżni lub atmosferach redukujących. Z past opartych na lutach miedzianych przeznaczonych do lutowania stali, najczęściej wymienia się pasty: z czystej miedzi [7,8,9], ze stopów Cu z 10% lub 20% zawartością Sn, ze stopów Cu-Zn i 10% zaw.Ni oraz ze stopów Cu-Zn i Cu-Zn-Mn [7,8]. Wykonuje się również pasty ze stopów Cu-P [10] oraz stopów Cu-P-Si i Cu-P-Si-Ag [11]. Wymienić należy również pasty miedziane oparte na mieszaninach proszków np. proszek Cu z 7 % Cu_2O i 3% Fe_2O_3 [7], proszek Cu z 6-20% proszku Sn, proszek Cu z 2,5 % proszku Ni [5], proszek Cu z 17 % proszku stopu 50% Cu-50% Sn oraz proszek Cu z 10% proszku Fe /karbonylkowego/ [9].

Autorzy patentu [12] podają również pasty do lutowania z jednoczesnym miedziowaniem stalowych wyrobów w atmosferze redukującej. Zawierają one w swym składzie: proszek tlenku srebra w ilości 45-70%, proszek tlenku miedzi 8,5-10 % oraz proszek niklu, kobaltu lub stali nierdzewnej w ilości 3-25 %. Tańszą od poprzedniej jest pasta zawierająca: tlenek miedzi 60-95 % oraz tlenek żelaza 1-9 %. Praktycznie wszystkie gatunki lutów na osnwie srebra zawierające Cu, Zn, Cd, Ni i Sn wytwarzane są w postaci past [7]. Dużą grupę stanowią pasty na osnwie Ni z Cr, Fe, Si i B przeznaczone do lutowania stali chromowo-molibdenowych, chromowo-niklowych i żaroodpornych.

Również do lutowania metali nieżelaznych i ich stopów wytwarzane są pasty lutownicze. Autor patentu [13] do lutowania miedzi i jej stopów w próżni lub atmosferach ochronnych zaleca pastę zawierającą w swym składzie proszek stopu o składzie: 93% Cu, 6,5% P i 0,5 % Zn. Pasty do lutowania aluminium to głównie pasty topnikowe oparte np. na proszku stopowym Al-Si z dodatkami Zn, Cd i Sn [14].

4. PASTY LUTOWNICZE

Pasty lutownicze są to odpowiednie mieszaniny składające się z: lutu w postaci proszku, środka wiążącego i uplastyczniającego w przypadku beztopnikowych metod lutowania oraz zawierające dodatkowo odpowiedni topnik, dla metod które wymagają jego użycia [15,16]. W zależności od rodzaju użytego proszku lutu, dzielą się na pasty do lutowania miękkiego oraz pasty do lutowania twardego. Odrębną grupę stanowią pasty do lutowania twardego kompozytowe, zarówno topnikowe jak i beztopnikowe, oparte na lutach kompozytowych [17,18]. W ich skład oprócz proszku lutu stanowiącego podstawę, wchodzi wypełniacz /np. proszek innego metalu/ o temperaturze topnienia wyższej niż temperatura topnienia lutu. Wypełniacz, równomiernie rozłożony w osnowie, tworzy fazę wzmacniającą lutowinę i poprawia własności wytrzymałościowe połączenia.

Przeznaczenie pasty lutowniczej do danej metody lutowania uzależnione jest często od rodzaju zastosowanego środka wiążącego.

Mogą być pasty uniwersalne, nadające się np. do wszystkich metod lutowania z użyciem topnika [15], jak również pasty przeznaczone wyłącznie do jednej metody np. do lutowania gazowego [16].

Spotyka się również pasty lutownicze, które swą postacią zbliżone są do zawieszin. W ich skład wchodzi: proszek lutu i woda, proszek lutu z topnikiem i woda. Bezpośrednio przed lutowaniem sporządza się z nich papki [11, 19]. Nie nadają się one do dłuższego przechowywania oraz do automatycznego dozowania, gdyż ulegają sedymentacji. Na lutowane elementy nanoszone są ręcznie za pomocą pędzli, łopatek lub też przez zanurzenie w nich lutowanych elementów.

4.1. Zalety past lutowniczych i stawiane im wymagania

Do najważniejszych zalet past lutowniczych należą:

- możliwość automatycznego dokładnego dozowania past, co pozwala na uzyskiwanie powtarzalnych wyników i oszczędne gospodarowanie lutami,
- możliwość dozowania w miejscach trudnodostępnych, gdzie stosowanie innych postaci lutu jest utrudnione,
- dobre własności mechaniczne połączeń dzięki bardziej równomiernemu rozłożeniu lutu i topnika oraz lepszemu wypełnieniu szczelin między łączonymi częściami [20].
- skrócenie czasu lutowania, gdyż topnik i lut nakładane są jednocześnie,
- możliwość ustalania małych części w określonym położeniu, bez potrzeby stosowania specjalnych urządzeń do montażu [21].

Ogólne wymagania stawiane tradycyjnym postaciom lutów odnoszą się również do past lutowniczych. Z uwagi jednak na inną postać lutu w pastach oraz obecność w nich składników np.: organicznych, stawia się pastom szereg dodatkowych wymagań.

Dobra pasta lutownicza powinna mieć charakter cieczy pseudoplastycznej tzn. takiej, której lepność zmniejsza się przy wzrastającej prędkości przepływu i wzrasta przy jej zmniejszaniu [22, 23, 24, 25].

Pasta taka, po ustaniu działania siły powodującej jej przepływ natychmiast przybiera swoje pierwotne własności. Daje się łatwo dozować, nie kapie z otworów dozujących oraz nie spływa z pionowych powierzchni.

Pasta powinna być oparta na takim środku wiążącym - uplastyczniającym, który ulotni się bez pozostałości przed osiągnięciem temperatury lutowania. Powinna zachować swą plastyczną konsystencję przez dłuższy okres. W czasie przechowywania nie mogą zachodzić żadne zmiany chemiczne, które obniżałyby własności lutownicze pasty lub powodowały zjawisko rozdziału faz, np. sedymentacja cząstek lutu.

4.2. Proszki do miedzianych past lutowniczych

Lut do pasty wprowadza się w postaci jednorodnego proszku. Skład chemiczny proszku lutu dobiera się podobnie jak i w konwencjonalnych sposobach lutowania, w zależności od rodzaju lutowanego materiału. Przy sporządzaniu past lutowniczych najbardziej istotne są: kształt i wymiar ziarn proszków. Kształt ziarn zależy od metody wytwarzania proszku. Stosując do past proszki o kształcie strzępiastym wprowadza się znacznie więcej nieredukowalnych zanieczyszczeń tlenkowych niż przy proszkach o kształcie kulistym lub bardzo do niego zbliżonym. Również wymiary ziarn decydują o ilości zanieczyszczeń tlenkowych. Proszki drobne wprowadzają większą ilość tlenków niż proszki o dużych ziarnach dlatego, że powierzchnia takich ziarn w stosunku do ich objętości, jest znacznie większa niż przy ziarnach większych. Z kolei przy zbyt dużych ziarnach, trudno jest uzyskać właściwą

konsystencję pasty, która źle się dozuje i trudniej topi.

W przeszłości do wytwarzania miedzianych past do piecowego lutowania twardego, preferowano tlenki miedzi w połączeniu z małymi ilościami rozdrobnionego żelaza [9]. Tlenki miedzi zawierają zwykle mniej zanieczyszczeń niż np.: proszki miedziane uzyskane przez elektrolizę z roztworów soli. Zawierają one jednak około 11% tlenu, i lutowanie pastami sporządzonymi z tlenku miedzi, powoduje podwyższenie ciśnienia cząstkowego tlenu w piecu a tym samym pogorszenie warunków lutowania. Przy zastosowaniu natomiast np. słabo redukującego gazu egzotermicznego uzyskanie połączenia lutowanego przy użyciu takich past jest czasami wręcz niemożliwe.

Obecnie pasty miedziane do lutowania piecowego sporządzane są z proszków: czystej miedzi, stopów miedzi oraz mieszanin proszku czystej miedzi z innymi proszkami wymienionymi w pkt.[3 7,9]. Zakres wymiarowy ziarn używanych proszków zależy od metody nanoszenia pasty a także od rodzaju użytego środka wiążącego. I tak np. do lutowania bardzo małych elementów, gdzie pasta jest наносzona za pomocą techniki druku sitowego, należy używać pasty sporządzonej z proszku o możliwie najdrobniejszych ziarnach. Natomiast do lutowania dużych elementów, do pasty można użyć proszku o większych ziarnach, którego koszty wytwarzania są mniejsze niż proszku drobnego. Z przeglądu literaturowego wynika, że jedni autorzy [9,26] zalecają stosowanie do past proszku o granulacji 5-177 μm inni zaś [11] zwiększają ten zakres od 5-300 μm . Autor pracy [13] z uwagi na środek wiążący /tereftalan dwumetylu z ftalanem benzylowo-butylowym/ zaleca stosowanie proszku o granulacji mniejszej niż 63 μm .

Żaden z nich nie podaje jednak udziału procentowego poszczególnych frakcji proszku. Proszki - wypełniacze jak np.: proszek żelaza stosowane do past miedzianych powinny być bardzo drobne tj. mniejsze od $5\text{ }\mu\text{m}$ [9] .

4.2.1. Metody wytwarzania proszków miedzi do past lutowniczych

Proszek miedzi można otrzymać trzema metodami: przez elektrolizę z roztworów przez gazową redukcję tlenku miedzi lub metodą rozpylania. Początkowo po niepowodzeniach z pastami miedziowymi opartymi na tlenku miedzi, sugerowano użycie proszków miedzi otrzymanych przez elektrolizę z roztworów lub gazową redukcję tlenku miedzi. Badania wykazały jednak, że proszki te mają znacznie więcej trudniej redukowalnych zanieczyszczeń tlenkowych niż tlenek miedzi. Zanieczyszczenia w proszku miedzi elektrolitycznej, takie jak tlenek miedzi nie redukują się w pełni do stanu metalicznego w egzotermicznym gazie redukującym, używanym w twardym lutowaniu piecowym. Ponadto, te zespolone z proszkiem zanieczyszczenia są głównie rozmieszczone wewnątrz cząstek proszku a nie tylko na ich powierzchni. Nieczyste proszki miedziane oraz proszki tlenku miedzi pozostawiają po lutowaniu niepożądane ilości czarnego osadu, który musi być usunięty w części lutowanej, szczególnie wówczas, gdy część ma być następnie galwanizowana.

Obecnie stwierdzono, że proszki z rozpylanej miedzi są proszkami nadzwyczaj czystymi. W zasadzie nie są one zanieczyszczone tlenkami i nadają się szczególnie na miedziane pasty do piecowego lutowania twardego [9] .

Istota tej metody wytwarzania proszków polega na tym, że struga ciekłego metalu wypływa grawitacyjnie z dyszy i trafia w silny strumień gazu lub cieczy, który rozdrabnia strugę na drobne cząstki krzepnące przed opadnięciem na dno komory rozpylania [27,28].

Metoda rozpylania znajduje również zastosowanie do otrzymywania proszków innych stopów lutowniczych. Luty twarde to najczęściej wieloskładnikowe stopy i otrzymanie ich w postaci sproszkowanej innymi metodami /np. fizykochemicznymi/ jest utrudnione lub niemożliwe.

4.2.2. Otrzymywanie proszków miedzi metodą rozpylania

Proszek miedzi może być otrzymywany metodą rozpylania dwoma metodami RZ i DPG [27,28,29] .

W metodzie RZ /klasycznej metodzie rozpylania/ struga ciekłej miedzi wypływa grawitacyjnie z dyszy i trafia w silny strumień czynnika rozpylającego. Strumień /sprężonego powietrza, gazu obojętnego, wody lub pary wodnej/ powoduje rozerwanie strugi metalu na drobne cząstki i ostudzenia ich do temperatury krzepnięcia. W celu szybszego ochłodzenia rozpylonych cząstek proces rozpylania często przeprowadza się do wody lub też strumień rozpylonych cząstek chłodzi się dodatkowym strumieniem zimnego powietrza lub azotu. Proces nie wymaga tego zabiegu jeśli czynnikiem rozpylającym jest woda. Może być on przeprowadzony w układzie pionowym lub poziomym a otrzymane tą metodą proszki mają kulisty kształt.

Metoda rozpylania DPG natomiast, polega na odśrodkowym rozpylaniu strumienia ciekłego metalu łopatkami umieszczonymi na wirującej tarczy. Na wypływający ciekły metal działa czynnik rozpylający /najczęściej woda/ i obrotowa tarcza. Tarcza wirująca z łopatkami wykonanymi z wysokochromowej stali ma prędkość obrotową 2000-4000 obr/min. Proszki otrzymane tą metodą mają nieco odmienny kształt niż przy metodzie RZ i są zdeformowane.

Urządzenia do rozpylania miedzi są znane i szeroko opisane w literaturze [30,31,32,33]. Autorzy tych prac w stanowiskach do rozpylania wykorzystują różne rozwiązania dysz rozpylających a jako czynniki rozpylające stosują najczęściej azot i wodę.

Omówienie zjawisk towarzyszących procesowi rozpylania takich jak: mechanizm rozpadu i rozdrabniania strugi ciekłego metalu oraz powstawanie, sferoidyzacja, koagulacja i ochładzanie ziarn proszku pominięto w niniejszej pracy. Zjawiska te szeroko opracowano w oparciu o dane literaturowe w pracy [34].

4.3. Środki wiążące do miedzianych past lutowniczych

Od prawidłowego doboru środka wiążącego i zastosowanego rozpuszczalnika zależą własności technologiczne i lutownicze pasty. Składniki te decydują o własnościach reologicznych pasty, jej lepkości oraz zdolności do dozowania. W skład środków wiążących wchodzi zazwyczaj mieszanka żywicowa, ułatwiająca adhezję proszku do podłoża oraz jego kohezję przed lutowaniem. Środek wiążący /nośnik pasty/ zapewnia paście plastyczność i utrzymuje ją na częściach lutowanych. Wypala się w czasie lutowania zostawiając tylko niewielką pozostałość na lutowanym elemencie lub wcale jej nie pozostawia.

Jeśli nośnik pasty pozostawia po lutowaniu osad, to zawiera on zazwyczaj bardzo drobne kuleczki miedzi, które nie skoagulowały na skutek obecności mikronowych zanieczyszczeń pochodzących z rozpadu nośnika oraz zanieczyszczeń tlenkowych.

Środki wiążące powinny ulegać rozpadowi w temperaturach niższych od temperatur lutowania, tworząc związki lotne, bezdymne i bezzapachowe a ponadto muszą spełniać wymagania bezpieczeństwa i higieny pracy. Wskutek częściowego ułatwienia się z pasty rozpuszczalnika przed procesem lutowania na powierzchni pasty powinna powstać stwardniała warstwa środka wiążącego. Daje to zwiększoną kohezję ziarn proszku w paście oraz adhezję pasty do lutowanego przedmiotu. Autorzy pracy [9] zalecają szereg związków posiadających wymienione własności, które mogą być użyte jako środki wiążące do miedzianych past lutowniczych.

Są to polimery i kopolimery dolnych estrów alkilowych kwasów akrylowych i kwasów metakrylowych posiadające 1-8 atomów węgla, takie jak np. metylometakrylan, etyloakrylan, metyloakrylan i 2 etyloheksyloakrylan. Mogą być też ich mieszanki jak: polistyren, polichlorek winylu, polioctan winylu. Polimery celulozowe rozpuszczalne w wodzie jak karboksymetyloceluloza, octan celulozy, azotan celulozy i octanomaślan celulozy. Poliolefiny takie jak: polipropylen i polietylen, żywice epoksydowe i poliestry. Ze względu na wydajność i ekonomiczność zaleca się dolne estry alkilowe mające 1-6 atomów węgla, kwasy akrylowe i metakrylowe. Zalecanymi nośnikami są też żelowany glikol lub gliceryna z wodą i emulsja składająca się z tixotropowej nafty i poliizobutylen /lub eteru dwuetylowego glikolu dwuetylenowego/.

Pasty lutownicze mogą zawierać do około 50 % środka wiążącego natomiast dla nośników dla których rozpuszczalnikiem jest woda mniej niż 2%, Inna praca [13] zaleca stosować jako nośnik zawiesinę składającą się z 25 % wagowo tereftalenu dwumetylu i 75 % wag. ftalenu benzylovo-butylowego w ilości 6,5 % wagowo. Autorzy pracy [12] jako nośniki wymieniają glikol etylenowy w ilości od 3,5 % do 20 % oraz mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji 1:1 w ilości 37% - 47,5 %.

Wyboru odpowiedniego środka wiążącego dokonuje się w oparciu o wymaganą lepkość pasty, czas jej przechowywania, adhezję do lutowanego przedmiotu oraz wymagana czystość powierzchni lutownicy.

4.4. Plastyfikatory i rozpuszczalniki miedzianych past

Zadaniem środków uplastyczniających /plastyfikatorów/ jest zmniejszenie tarcia między ziarnami proszku podczas dozowania pasty. Mogą to być substancje stałe o temperaturze topnienia około 523K /250°C/ lub ciekłe, nielotne w temperaturze otoczenia. W pracy [23] podano szereg plastyfikatorów, do których między innymi należą: ftalan dwubutylu, glikol etylenowy, fosforan trójkrezyłowy, ftalan dwuetylowy oraz chloroparafiny. Są to plastyfikatory stosowane głównie do zmiękczenia tworzyw sztucznych i nie wszystkie mogą być zastosowane do past lutowniczych. Rolę środka uplastyczniającego mogą spełniać także niektóre rozpuszczalniki jak np.: glikole etylenowy, dwu- i trójetylenowy, gliceryna oraz olej parafinowy.

Ich zawartość w pastach waha się w granicach 2,5-5 % [13] .

Rozpuszczalnik razem z pozostałymi składnikami pasty nadaje jej odpowiednią wymaganą konsystencję. Powinien on być stosunkowo mało lotny w temperaturze otoczenia ok. 293K /20°C/, aby nie powodował zbyt szybkiego wysychania pasty skręcając tym samym czas jej przechowywania. Rozpuszczalniki powinny ułatwiać się z pasty w temperaturze ok. 423-473K /150-200°C/ [9], bez pozostawiania węglowodórnych osadów czy też nieprzyjemnego zapachu. Pary stosowanych rozpuszczalników nie powinny zagrażać zdrowiu zatrudnionych pracowników.

Autorzy pracy [9] wymieniają takie rozpuszczalniki jak: heksan, heptan, naftę, pentan oraz rozpuszczalniki aromatyczne, takie jak benzen, toluen, ciężkie benzyny mające punkt wrzenia ok. 503K /230°C/. Rozpuszczalnikami mogą być także ketony takie jak: aceton, keton metyloizobutylový, keton metyloetoýlový, keton izobutylový oraz gliceryna, glikole takie jak: etylen, propylen oraz glikol dwuetylenowy. Jako rozpuszczalniki mogą być użyte estry, takie jak: octan metylu, octan etylu, octan butylu oraz octan eteru monoetylowego.

Również niektóre alkohole mogą służyć jako rozpuszczalniki, są to głównie: etanol, propanol, metanol oraz alkohole eterowe.

Bardzo często jako rozpuszczalnika do past używa się wody.

Wymienionych związków zazwyczaj nie używa się pojedynczo jako rozpuszczalników. Najczęściej sporządza się mieszaniny z kilku związków o zróżnicowanej prężności ich par oraz temperaturze wrzenia. Uzyskuje się przez to wolniejsze odparowywanie rozpuszczalnika z pasty, zarówno podczas jej przechowywania jak i w trakcie lutowania.

Ilość rozpuszczalnika w paście dobiera się tak, aby jej lepkość mieściła się w przedziale 30000cP - 150000cP/lepkość określona przy użyciu wiskozymetru RVT Brookfilda, wrzeczono nr 7, prędkość wrzeciona 20 obr/min. [9]

Autorzy pracy [9] zalecają, aby środki wiążące zawierały 50-90% wag. rozpuszczalnika. Wartość tą potwierdzają również prace [12,13].

4.5. Topniki do miedzianych past lutowniczych

Pożądane jest, aby do miedzianych past lutowniczych przeznaczonych do lutowania piecowego w atmosferach kontrolowanych nie wprowadzać topnika. Topnik wykazuje szkodliwy wpływ na wyłożenie pieca, na przenośnik oraz elementy grzejne, przyspieszając ich zużycie. Niewielkie ilości topnika do 0,3 % dodaje się do past, bez wyraźnej szkody dla pieca, głównie w celu usunięcia w polutowanych elementach węglowodórny osadu pozostawionego przez niektóre środki wiążące. Topnik do past dodaje się również w przypadkach, gdy występuje konieczność polutowania stali stopowych w słabo redukującej atmosferze egzotermicznej. Natomiast każdą praktycznie beztopnikową pastę miedzianą można przystosować do innej metody lutowania np. lutowania gazowego, indukcyjnego, oporowego, dodając do jej składu topnik w ilości do 30 % [9]. Granulacja topnika zależy od rodzaju rozpuszczalnika pasty. Jeżeli rozpuszczalnik środka wiążącego zastępowanego w paście jest jednocześnie rozpuszczalnikiem topnika, to granulacja topnika nie ma istotnego znaczenia. W innym przypadku ziarna topnika, powinny być mniejsze od ziarn proszku lutu [35] .

4.6. Technologia sporządzania miedzianych past lutowniczych

Najprostrzym sposobem wytwarzania past lutowniczych jest mieszanie wszystkich jej składników w urządzeniu mieszającym, aż do uzyskania jednorodnego składu. Pastę określa się za jednorodną wówczas, gdy próbka pobrana z wierzchu i dna, ma ten sam ciężar właściwy oraz lepkość.

Mieszanie może być przeprowadzone w temperaturze otoczenia lub lekko podwyższonej. Podgrzewanie pasty podczas mieszania obniża zazwyczaj jej lepkość, a tym samym ułatwia ziarnom proszku lutu równomierne rozmieszczenie w nośniku.

Ten sposób wytwarzania past jest stosowany jednak rzadko.

Częściej do wytwarzania beztopnikowych past miedzianych jest stosowany sposób polegający na przygotowaniu najpierw środka wiążącego w postaci żelu, a następnie mieszanie go z proszkiem miedzi. Oba sposoby wytwarzania past mogą być stosowane tylko wówczas, gdy środek wiążący nie wykazuje szkodliwego działania na ziarna proszku miedzi.

W innych przypadkach, jak również przy sporządzaniu past miedzianych z topnikiem, musi być przestrzegana ścisła technologia mieszania. Polega ona na tym, że najpierw pokrywa się ziarna proszku miedzi środkiem ochronnym, który chroni je przed korozyjnym działaniem środka wiążącego lub topnika.

W oddzielnym urządzeniu mieszającym przygotowuje się środek wiążący. Końcowym etapem jest mieszanie wszystkich wcześniej przygotowanych półproduktów pasty lutowniczej.

5. METODY BADAŃ PAST LUTOWNICZYCH

Metodyka badań past lutowniczych dotyczy określenia ich własności fizyko-chemicznych i technologicznych. Do własności fizyko-chemicznych past zalicza się takie jak: gęstość, lepkość, odporność na sedimentację oraz własności reologiczne. Własności technologiczne past, to takie jak i tradycyjnych postaci lutów a mianowicie: rozpląwność, własności kapilarne oraz jakość lutowanych złączy.

5.1. Gęstość past lutowniczych

Gęstość $\rho = \frac{m}{V}$ wyrażającą się stosunkiem masy m do objętości V można wyznaczyć za pomocą różnych typów wag hydrostatycznych, areometrów czy piknometrów [36]. Badanie tymi metodami gęstości past lutowniczych posiadających dużą lepkość, stwarza znaczne trudności. Gęstość pasty można wyznaczyć w prosty sposób ważąc pastę i dozownik ręczny o określonej objętości i masie. Stosunek różnicy mas do objętości zawartej w dozowniku pasty stanowi jej gęstość. Można również gęstość past wyznaczyć metodą hydrostatyczną, znając gęstość wody ρ_{H_2O} . W tym przypadku waży się pojemnik z pastą w powietrzu i w wodzie a gęstość wylicza się z następującego wzoru:

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_p - m_w} \cdot \rho_{H_2O} \quad /22/$$

gdzie

m_p - masa pasty w powietrzu

m_w - masa pasty w wodzie

ρ_{H_2O} - gęstość wody

5.2. Lepkość i własności reologiczne past lutowniczych

Lepkość past lutowniczych zależy głównie od rodzaju i ilości w paście środka wiążącego i rozpuszczalnika. Jest istotną własnością, gdyż decyduje o adhezji pasty do podłoża oraz jest wskaźnikiem jej konsystencji i oporu stawianego przy dozowaniu. Pomiar lepkości past przeprowadza się przy użyciu viskozymetrów rotacyjnych np. Brookfild'a lub typu Rheotest. Podając wartość lepkości pasty, należy podać również wartość prędkości obrotowej wrzeczona, przy której była ona wyznaczona. Jest to istotne, ponieważ większość past to ciecze nienewtonowskie, wykazujące zmianę lepkości wraz ze wzrostem prędkości ścinania.

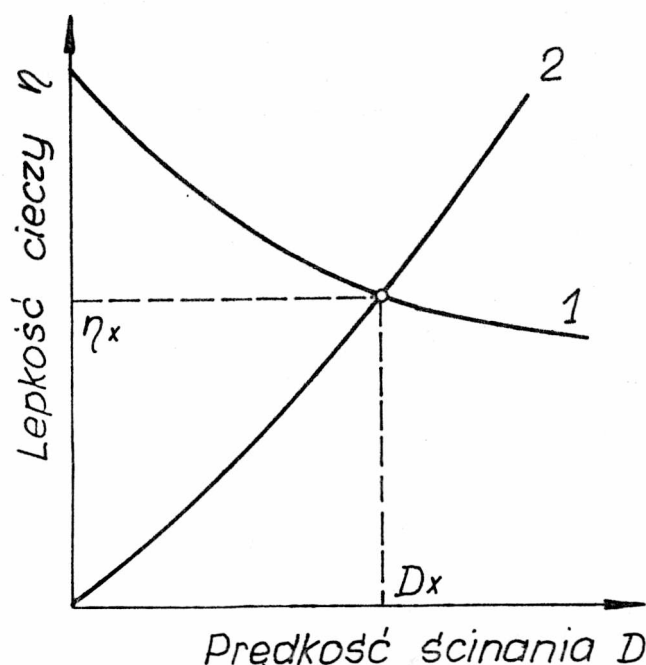
Na rys.7 przedstawiono przebieg zmian lepkości w funkcji prędkości ścinania. Pasta pseudoplastyczna /krzywa 1/ zmniejsza swą lepkość ze wzrostem prędkości ścinania, natomiast zjawisko odwrotne charakteryzuje pastę dilatantną /krzywa 2/.

Własności pseudoplastyczne wykazują najczęściej pasty zawierające w swym składzie proszek lutu o niesymetrycznym kształcie ziarn. W nieruchomej paście cząstki lutu znajdują się w stanie bezładnego ułożenia. W miarę wzrostu prędkości mieszania pasty, ziarna podlegają stopniowemu uporządkowaniu, polegającym na układaniu się dłuższych osi cząstek lutu wzdłuż linii płynięcia pasty. Lepkość zaczyna więc spadać aż do momentu, gdy ściślejsze ułożenie cząstek wzdłuż linii przepływu stanie się niemożliwe.

Krzywa lepkości wówczas przechodzi w linię prostą.

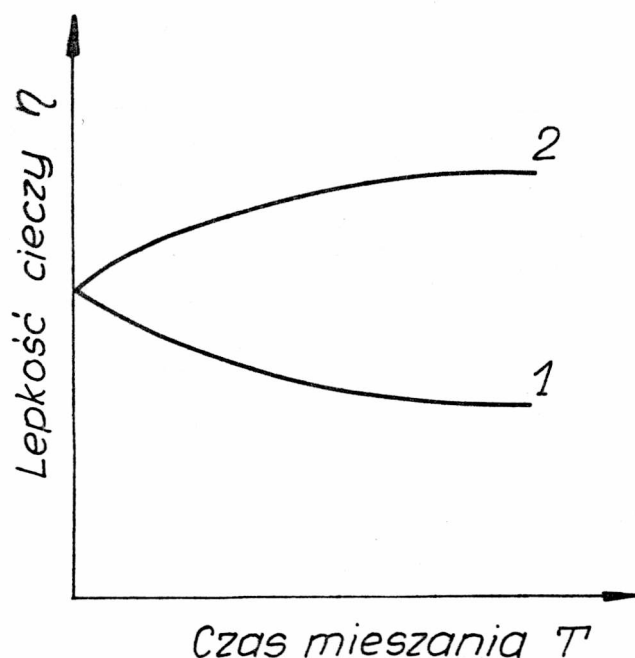
Zjawisko dilatacji w pastach wyjaśniają autorzy w pracach [24,25]

W stanie spoczynku nośnik pasty wypełnia wszystkie pory /luki/ między ziarnami proszku lutu.



Rys.7 Krzywe lepkości w funkcji prędkości ścinania [23]

- 1- pseudoplastyczna
2 - dilatantna



Rys.8 Zależność lepkości od czasu mieszania [23]

- 1 - tiksotropia
2 - antytiksotropia /reopeksja/

Podczas mieszania /ścinania/ pasty w zakresie małych prędkości, nośnik spełnia rolę smaru zmniejszającego tarcie między ziarnami proszku co powoduje, że naprężenia styczne są stosunkowo niewielkie. W miarę jak prędkość ścinania pasty rośnie, ciasne upakowanie cząstek ulega zniszczeniu.

Powoduje to pewne zwiększenie objętości pasty /dilatancje/, czyli zwiększenie porowatości pasty.

To specyficzne zachowanie się past nienewtonowskich przy zmianie szybkości mieszania może prowadzić do błędnych wniosków co do ich

lepkości, jeśli wysuwa się wyłącznie na podstawie pomiarów lepkości przy jednej wielkości prędkości.

W niektórych warunkach pomiaru dwie całkowicie różne reologiczne pasty mogą posiadać jednakową lepkość.

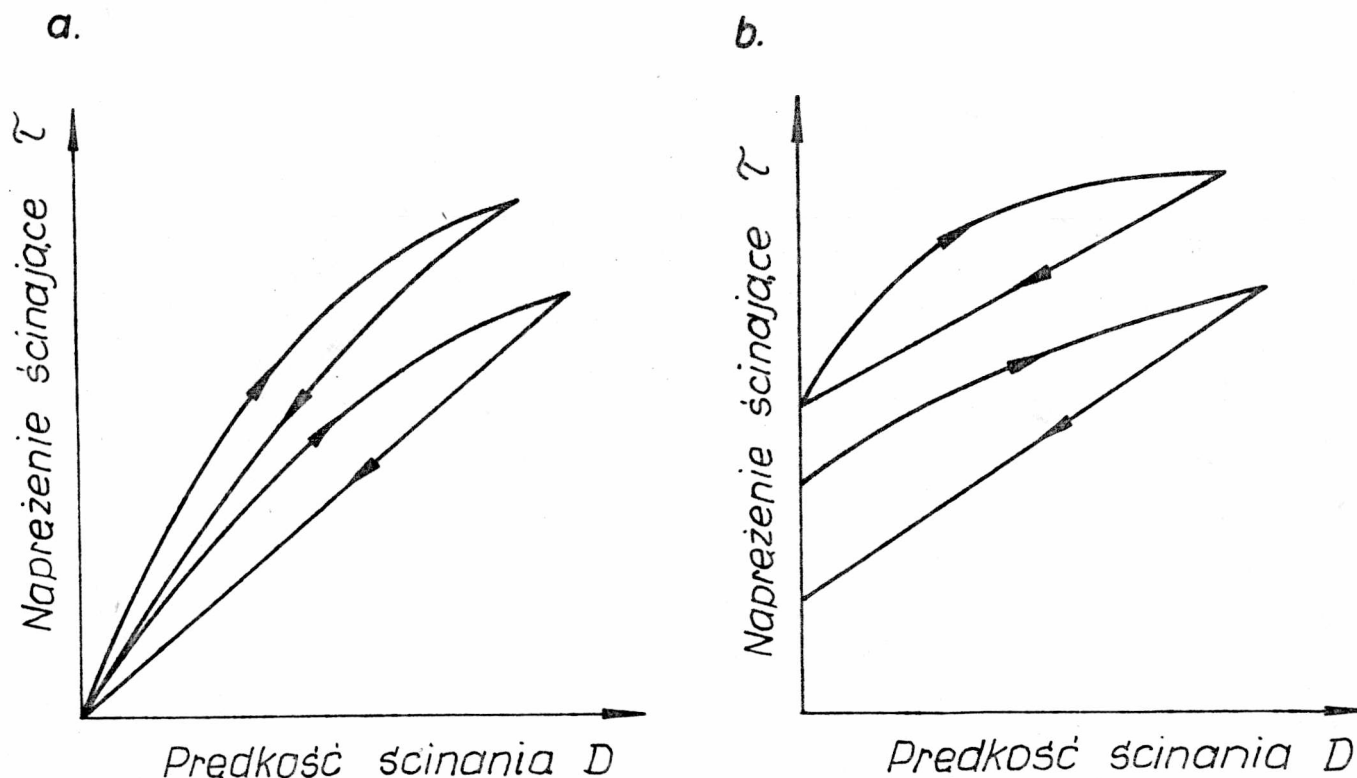
Na rys.7 lepkość pasty pseudoplastycznej i dilatantnej określona przy prędkości ścinania D_x jest jednakowa mimo, że ich własności reologiczne są różne.

Lepkość niektórych past lutowniczych może się zmieniać nie tylko w zależności od prędkości lecz również od czasu trwania mieszania. Długie mieszanie pasty przy stałej prędkości może spowodować spadek /tikotropię/ lub podwyższenie /antytikotropię/ jej lepkości /rys.8/.

Zjawisko tikotropii jest spowodowane tymi samymi przyczynami, co zjawisko zmniejszania się lepkości w pastach pseudoplastycznych. Różnica polega na tym, że w przypadku past tikotropowych osiągnięcie charakterystycznego dla danej szybkości ścinania stanu równowagi reologicznej, zachodzi znacznie wolniej niż w przypadku past pseudoplastycznych. Krzywe reologiczne dla takich past, charakteryzują się podwójną krzywą tzw. pętlą histerezy. Jedna z nich wyraża zmianę naprężenia ścinającego pastę przy zwiększaniu prędkości ścinania, druga zaś na odwrót /rys.9/. Czasami krzywe te określa się jako krzywe „pójścia” i „powrotu”.

Wśród past tikotropowych, często spotyka się określenie pasta plastycznie tikotropowa rys.9b.

Struktura past czysto tikotropowych ulega zupełnemu zniszczeniu pod wpływem dużych naprężeń ścinających. Natomiast pasty plastycznie tikotropowe, nigdy nie tracą całkowicie charakteru plastycznych.

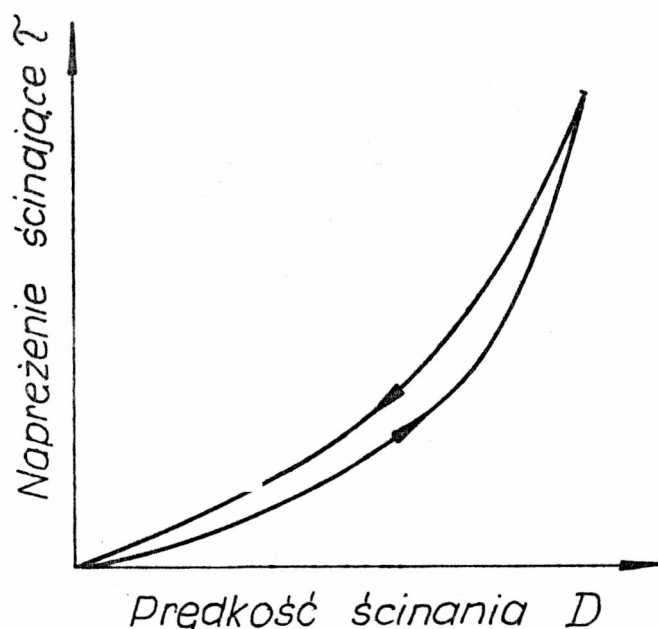


Rys.9 Krzywe płynięcia past tiksotropowych [24]

a - pasta tiksotropowa

b - pasta plastycznie tiksotropowa.

Zjawisko antytiksotropii jakie może wystąpić w pastach, związane jest z ich zagęszczaniem na skutek ścinania, podobnie jak w pastach dilatantnych. Przy czym i tutaj, zmiana struktury pasty i osiągnięcie równowagi reologicznej zachodzi powoli, podobnie jak w pastach tiksotropowych. Przykładowo pętle histerezy pasty wykazującej antytiksotropię pokazano na rys.10.



Rys.10 Krzywa płynięcia pasty wykazującej antytiksotropię [24]

5.3. Odporność past lutowniczych na sedymentację

Odporność past lutowniczych na sedymentację jej składników jest ich ważną własnością. Past w których nastąpiła sedymentacja cząstek lutu z ich nośnika nie da się dozować automatycznie. Mieszanie bezpośrednio przed użyciem past wykazujących sedymentację przywraca im pierwotną jednorodność lecz na bardzo krótki okres. A dozowanie ich powoduje powstawanie tzw. suchego korka tj. pozostawanie w urządzeniu dozującym proszku lutu bez nośnika. W pastach topnikowych oddzielenie się topnika od ziarn proszku lutu pogarsza ich właściwości lutownicze lub wogóle uniemożliwia lutowanie.

Stąd też rodzaj i lepkość środka wiążącego powinna być tak dobrana, aby ziarna proszku lutu nie ulegały sedymentacji podczas składowania pasty.

Odporność past na sedymentację można badać posługując się metodą stosowaną w badaniach materiałów formierskich [37].

Polega ona na zważeniu próbek o objętości 1 cm^3 pobranych z wierzchu i dna naczynia, bezpośrednio po wykonaniu pasty i po upływie trzech tygodni. Jeżeli masy próbek nie wykazują różnic większych niż $\pm 1\%$ uznajemy, że pasta jest odporna na sedymentację.

6. URZĄDZENIA DOZUJĄCE PASTĘ LUTOWNICZĄ

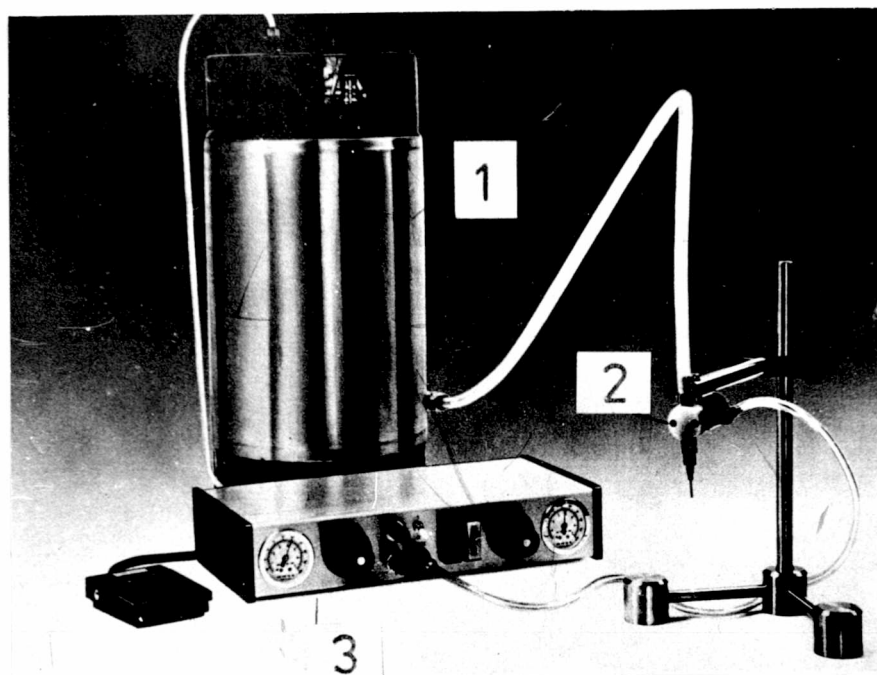
Zastosowanie w procesie automatycznego lutowania piecowego past lutowniczych wymaga automatycznego ich nanoszenia.

Do tego celu służą specjalne urządzenia dozujące. Ilość informacji na temat urządzeń dozujących pasty lutownicze jest bardzo mała, zarówno w literaturze krajowej jak i zagranicznej. Nieliczne patenty jakie ukazały się dotyczą najczęściej specjalistycznych rozwiązań dozowników [38]. Uniwersalne urządzenia do linowego podawania past lutowniczych, można spotkać jedynie w prospektach firm zagranicznych. Z uwagi jednak na to, że mają one najczęściej charakter ofert sprzedaży tych urządzeń, zawierają tylko ich charakterystyczne cechy oraz główne parametry.

Dozownikami past lutowniczych są najczęściej urządzenia pneumatyczne lub elektro-pneumatyczne [38,39,40,41].

Składają się one z trzech głównych podzespołów: zbiornika pasty 1 zaworu dozującego 2 oraz urządzenia sterującego 3 /rys.11/.

Ich działanie polega na wypchnięciu powietrzem pasty lutowniczej ze zbiornika, która następnie przewodem przepływa do zaworu dozującego.



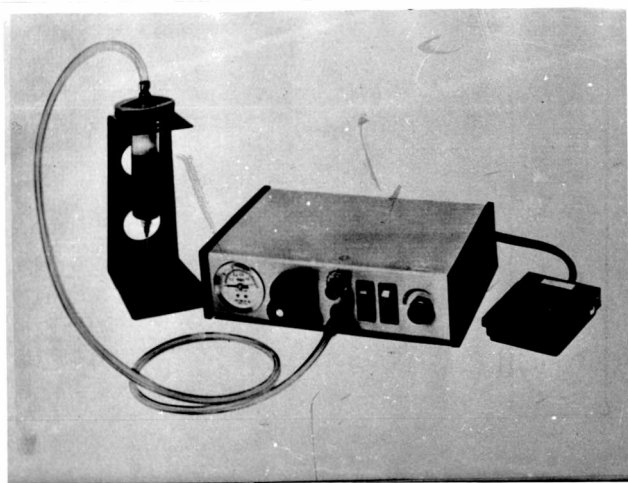
Rys.11 Dozownik pasty lutowniczej - Model 1000 DG/DTE [40]

1 - zbiornik pasty, 2 - zawór dozujący, 3 - urządzenie sterujące.

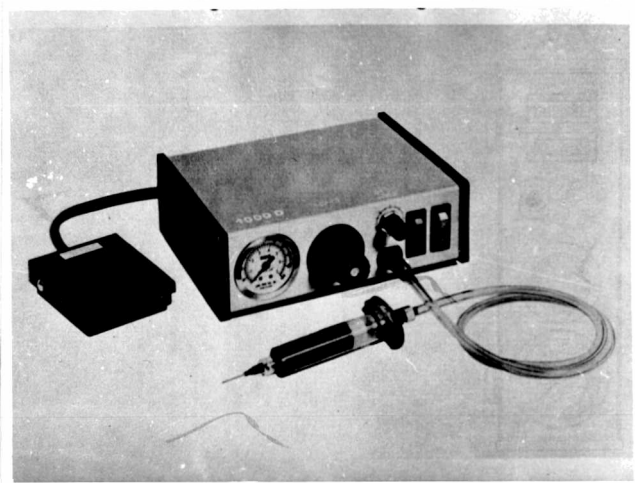
Zawór dozujący ma wymienne dysze o różnej średnicy, przez które po otwarciu zaworu pasta jest наносzona na lutowane elementy. Otwieranie i zamykanie zaworu dozującego odbywa się z oddzielnego pneumatycznego lub elektronicznego urządzenia sterującego. Różnice w budowie poszczególnych modeli dozowników wynikają głównie z wielkości stosowanych zbiorników pasty oraz zakresów ciśnień i czasów sterowania zaworem dozującym. W zależności od potrzeb i ilości dozowanej jednorazowo pasty, można ją umieszczać w jednorazowych pojemnikach o pojemności

30 cm³ /rys.12a,b/ lub w zbiornikach o objętości do 20 l /rys.11/. Ilość jednorazowo dozowanej przez dozownik pasty zależy od ciśnienia powietrza, średnicy dyszy zaworu dozującego oraz czasu jej otwarcia. Najczęściej ilość dozowanej jednorazowo pasty mieści się w przedziale od 50 mg do 700 g a ciśnienie dozowania nie przekracza wartości 0,7 MPa /7at /.

a.



b.



Rys.12 Dozownik past lutowniczych [40]

a - Model 1000VE, b- Model 1000 DE

Czas dozowania pasty, przy pełnej automatyzacji procesu lutowania, powinien być stosunkowo krótki. Stąd też i małe czasy otwarcia zaworu dozującego wynoszące 0,1 - 4s.

Dozowniki past lutowniczych, oprócz wymienionych podzespołów, mogą być wyposażone w dodatkowe urządzenia jak np. zawory próżniowe. Zabezpieczają one najczęściej urządzenie dozujące przed wyciekaniem pasty z zaworu dozującego lub służą do przytrzymywania bardzo małych części na które наносzona jest pasta lutownicza.

7. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest opracowanie składu i technologii wytwarzania beztopnikowej lutowniczej pasty miedzianej, przeznaczonej do lutowania piecowego stali niskowęglowych.

Wskutek rozwoju w kraju zmechanizowanego piecowego lutowania twardego wyłoniła się potrzeba opracowania i przygotowania produkcji past lutowniczych.

W zainstalowanych w kraju piecach do lutowania z atmosferą redukującą, lutuje się przeważnie elementy ze stali konstrukcyjnych niskowęglowych, używając jako lutu miedzi.

Stąd też jest obecnie największe zapotrzebowanie na beztopnikowe pasty miedziane.

Postawione zadania zrealizowane zostanie w następujących etapach:

- opracowanie technologii wytwarzania proszku miedzi metodą rozpylania,
- dobranie składów i opracowanie technologii wytwarzania beztopnikowych past miedzianych,
- zbadanie własności fizyko-chemicznych i technologicznych past oraz własności wytrzymałościowych złączy wykonanych przy ich użyciu,
- opracowanie konstrukcji urządzenia dozującego pastę.

W części dotyczącej technologii wytwarzania proszku postanowiono zająć się: konstrukcją dyszy do rozpylania, optymalizacją parametrów rozpylania, własnościami otrzymanych proszków oraz możliwością otrzymywania proszków innych lutów twardych.

Przy badaniu własności past postanowiono określić wpływ rodzaju

ilości środka wiążącego, uplastyczniającego i rozpuszczalnika na własności reologiczne pasty.

Własności lutownicze pasty określone zostaną na podstawie badań rozpływności, własności kapilarnych, wytrzymałości na ścinanie połączeń lutowanych oraz badań metalograficznych.

Zostanie również określona trwałość pasty i sposób jej przechowywania.

8. OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA PROSZKU MIEDZI METODĄ ROZPYLANIA

Do wytwarzania proszku miedzi wybrano metodę rozpylania typu RZ, w której struga ciekłego metalu wypływająca z urządzenia rozpylającego jest rozdrabniana przez strumień czynnika rozpylającego.

Do zrealizowania tej metody zbudowano stanowisko do rozpylania oraz skonstruowano dwa urządzenia rozpylające o odmiennej konstrukcji.

Badania ukierunkowano głównie na: opracowanie urządzenia rozpylającego o konstrukcji pozwalającej na bezawaryjny przebieg procesu rozpylania w warunkach zarówno laboratoryjnych jak i przemysłowych oraz otrzymanie proszku miedzi o własnościach przedstawionych w pkt. 4.2, przy ciśnieniu gazu rozpylającego, które nie jest wyższe od 1MPa /10at / .

Ponadto postanowiono sprawdzić możliwość wytwarzania tą metodą i przy użyciu opracowanych urządzeń rozpylających, proszków innych lutów twardych. W tym celu wybrano cztery stopy lutownicze: miedziano-fosforowy LMF8, mosiężny LM63 oraz dwa luty srebrne LS45 i LS45K.

Wyboru dokonano kierując się tym, że oprócz użycia tych lutów w postaci proszku będzie można sporządzać z nich pasty lutownicze, przez co uzyska się:

- zwiększenie zakresu stosowania lutu LMF8, gdyż obecnie produkowany w postaci prętów odlewanych ma ograniczone zastosowanie,

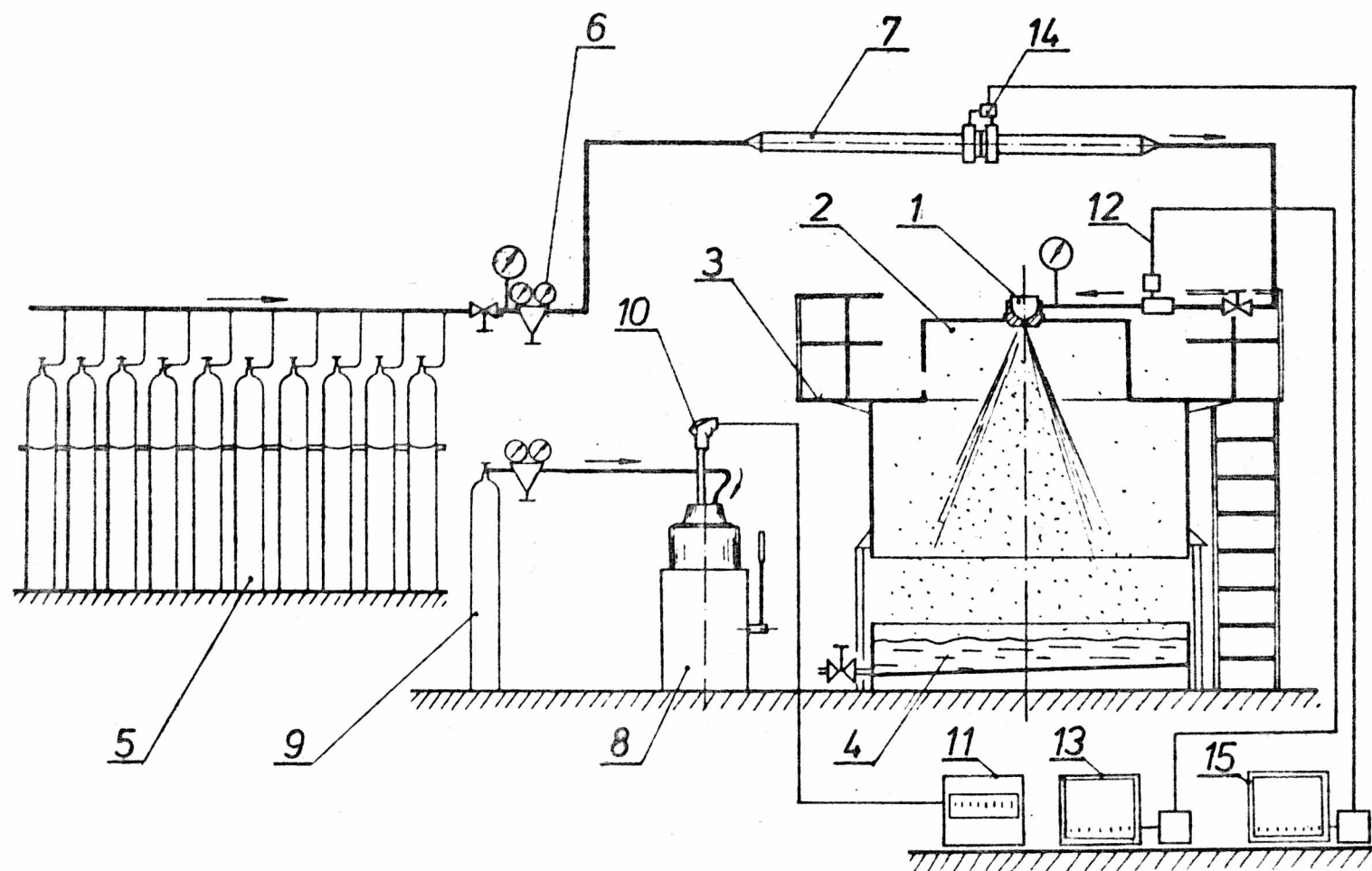
- wyeliminowanie lutu mosiężnego w postaci folii lub kształtek wykrawanych z folii oraz rozszerzenie zakresu stosowania tego lutu w postaci proszku do elementów małych lub bardzo cienkich,
- zmniejszenie zużycia lutów srebrnych przy możliwości ich dokładnego dozowania na lutowane elementy, co ma duże znaczenie przy ciągle rosnącej cenie tych lutów.

8.1. Laboratoryjne stanowisko do rozpylania ciekłego metalu

Stanowisko do rozpylania ciekłego metalu zostało zaprojektowane i wykonane jako urządzenie pozwalające jednorazowo na rozpylenie metalu w ilości do 6 kg. Taka wielkość wsadu umożliwia otrzymywanie proszku metalu w ilości pozwalającej na dalsze badanie jego własności.

Stanowisko, przedstawione schematycznie na rys.13 składa się z następujących zespołów:

- A - stanowiska rozpylającego w którego skład wchodzi: urządzenie rozpylające 1, wieża rozplywowa 2, pomost roboczy 3, basen do wychwytywania proszków 4.
- B - instalacji doprowadzającej gaz do urządzenia rozpylającego: bateria butli ze zbieraczem 5, reduktor dużej przepustowości 6, rurociąg doprowadzający gaz do urządzenia rozpylającego 7.
- C - stanowiska do topienia stopów lutów twardych: - pieca indukcyjnego 8, butli z argonem do wytwarzania atmosfery ochronnej 9.
- D - zespołu pomiarowo-kontrolnego: - czujnika pomiaru temperatury metalu 10, miernika temperatury metalu 11, czujnika pomiaru temperatury gazu rozpylającego 12, miernika temperatury gazu rozpylającego 13, różnicowego czujnika pomiaru spadku ciśnienia na kryzie 14, rejestratora do zapisu ciśnień 15.



Rys.13 Schemat laboratoryjnego stanowiska do otrzymywania proszków metodą rozpylania ciekłego metalu

8.2. Komora rozpylania

Aby uniknąć budowania wysokiej komory rozpylania założono, że proszek będzie rozpylany do wody.

Po kilku próbach rozpylania, mających na celu ustalenie wielkości stożka rozpylonego metalu, przyjęto komorę o kształcie walca o średnicy 1,2 m i o wysokości 1,5 m.

Na środku górnego dna komory, na płycie stalowej grubości 10 mm zamocowane jest urządzenie rozpylające.

W celu ułatwienia zbierania proszku, zamiast dolnego dna komory, zastosowano basen z wodą do chwywania proszku o wymiarach $\varnothing 1500 \times 300$. Basen wyposażony jest w trzy nogi wysokości 500 mm, umożliwiające umieszczenie pod basen naczynia do zbierania proszku. Odległość urządzenia rozpylającego do lustra wody wynosiła 2 m, a głębokość wody w basenie 100 mm.

8.3. Rodzaj i instalacja gazu rozpylającego

Proces rozpylania strugi ciekłego metalu strumieniem gazu różni się zasadniczo od zwykłych procesów metalurgicznych, zarówno jeżeli chodzi o oddziaływanie atmosfery gazowej na ciekły metal, oraz warunki krystalizacji ciekłych cząstek metalu. Ciekłe cząsteczki znajdują się pod ciśnieniem znacznie przekraczającym ciśnienie atmosferyczne, skutkiem czego rośnie zdolność rozpuszczania w nich gazów.

Oprócz nasycenia cząstek proszku gazem rozpylającym, może nastąpić również zmiana ich składu chemicznego, jeśli gaz będzie reagował ze składnikami rozpylonymi stopów.

Rodzaj gazu rozpylającego decyduje także pośrednio o kształcie ziarn proszku. Rozpylanie np. powietrzem powoduje utlenianie cząstek a powstała warstewka tlenku utrudnia ich sferoidyzację. Uwzględniając powyższe uwagi do prób rozpylania wybrano azot, bo nie reaguje on z miedzią i jest tani.

Aby ominąć trudności związanych z zastosowaniem w skali laboratoryjnej zamkniętego obiegu gazu rozpylającego, zastosowano system zasilania urządzenia rozpylającego z 10-ciu butli 40-to litrowych połączonych zbieraczem.

Do zmniejszenia ciśnienia gazu panującego w butlach, jak również do jego regulacji, zastosowano dwa połączone równolegle reduktory o symbolu RCT-20S.

Rurociąg stalowy $\varnothing 48 \times 2,9$ mm, którym azot płynie ze zbieracza do urządzenia jest połączony z urządzeniem rozpylającym za pomocą ciśnieniowego przewodu gumowego o długości 0,7 m.

Takie połączenie ułatwia znacznie montaż i demontaż urządzenia rozpylającego.

8.4. Konstrukcja urządzenia rozpylającego

Wielkość ziarn proszków, otrzymywanych na drodze rozpylania ciekłego metalu, zależy w głównej mierze od energii kinetycznej gazu rozpylającego, rosnącej wraz z kwadratem jego prędkości.

Na prędkość wylotową gazu z urządzenia rozpylającego wpływa szeregi czynników z których najważniejszymi są: konstrukcja dyszy, rodzaj gazu rozpylającego, jego ciśnienie, temperatura i natężenie przepływu gazu.

Do najczęściej spotykanych w literaturze konstrukcji dysz używanych do otrzymywania proszków metali metodą rozpylania należą

dysze mające koncentryczną szczelinę dla przepływu gazu wokół strugi ciekłego metalu.

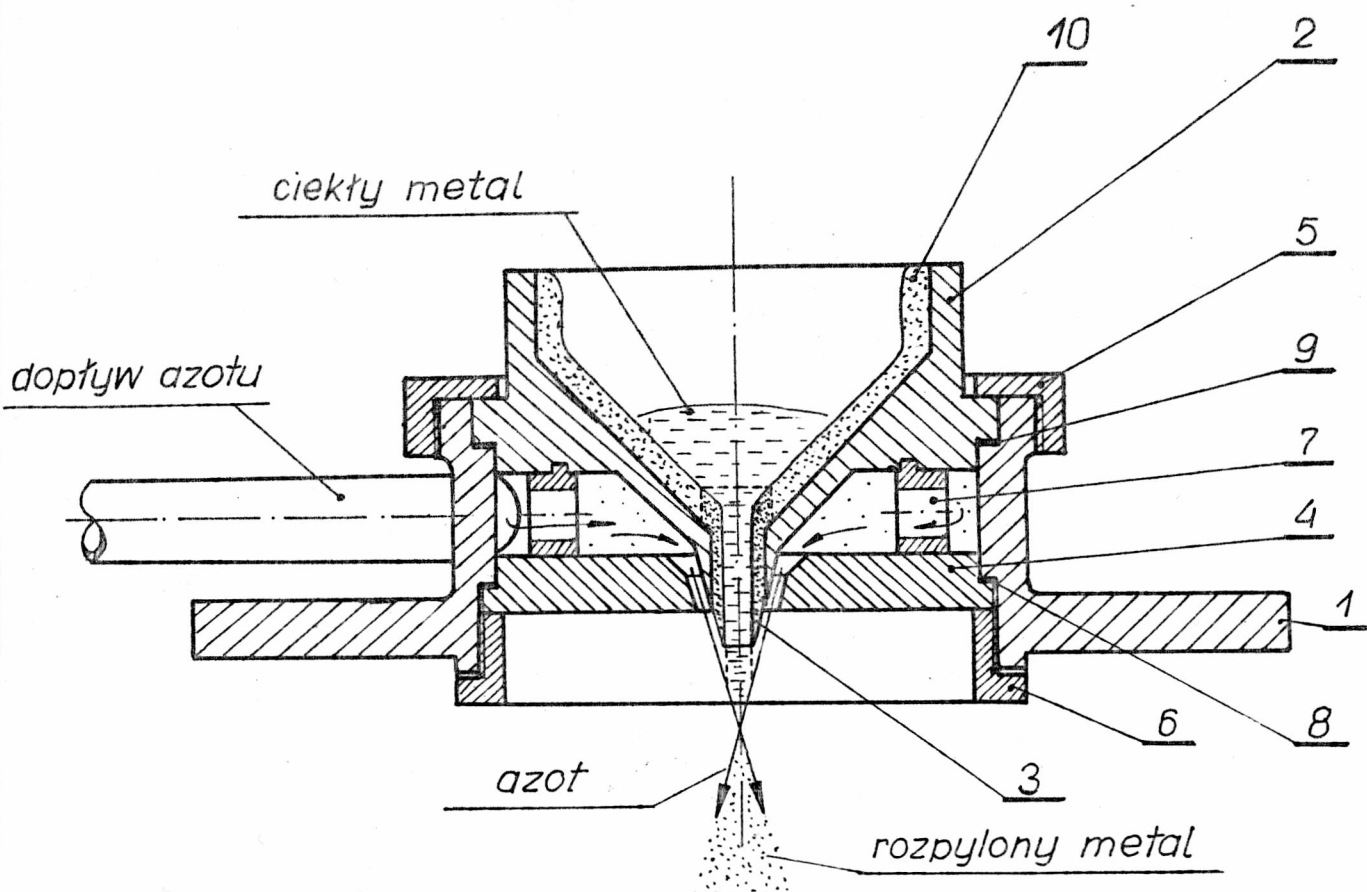
W dyszach tych teoretyczna oś szczeliny przepływu gazu, może być skierowana w zależności od konstrukcji pod różnym kątem do osi strugi metalu a przekrój szczeliny może być zbieżny lub zbieżno-rozbieżny.

Rozpylanie ciekłego metalu przy użyciu urządzenia rozpylającego z dyszą zbieżną typu Bendenmana stosowano w pracach [42,43].

W wyniku licznych prób stwierdzono, że proszki o ziarnistości do $150\ \mu\text{m}$ uzysku 70 %, uzyskuje się przy stosunkowo wysokich ciśnieniach gazu rozpylającego wynoszących 2,5-3 MPa /25-30 at/. Znacznie lepsze wyniki tzn. większe rozdrobnienie metalu przy niższych ciśnieniach gazu rozpylającego, uzyskuje się stosując urządzenie z dyszą zbieżno-rozbieżną. Ich konstrukcja umożliwia uzyskanie prędkości gazu o ponad 30 % większej od prędkości w urządzeniu z dyszą zbieżną. Z tych też względów, do otrzymywania proszku miedzi do past lutowniczych, wybrano urządzenie z dyszą o zbieżno-rozbieżnym przekroju szczeliny.

Konstrukcję takiego urządzenia rozpylającego przedstawiono schematycznie na rys.14.

Urządzenie to ma dyszę o pierścieniowym profilu szczeliny wylotowej gazu rozpylającego, zbliżonym do profilu dyszy de'Lavala. Składa się ona z korpusu 1 oraz wlewu 2 z ceramiczną końcówką 3, który z pierścieniem 4, tworzy szczelinę. Wlew 2 i pierścień 4, mocowane są do korpusu za pomocą nakrętek 5 i 6. Wewnątrz komory, znajduje się pierścień 7 z szeregiem otworów przez które bez zawirowań wpływa gaz do szczeliny. Do uszczelnienia wlewu 2 i pierścienia 4 z korpusem 1, zastosowano podkładki miedziane 8 i 9.



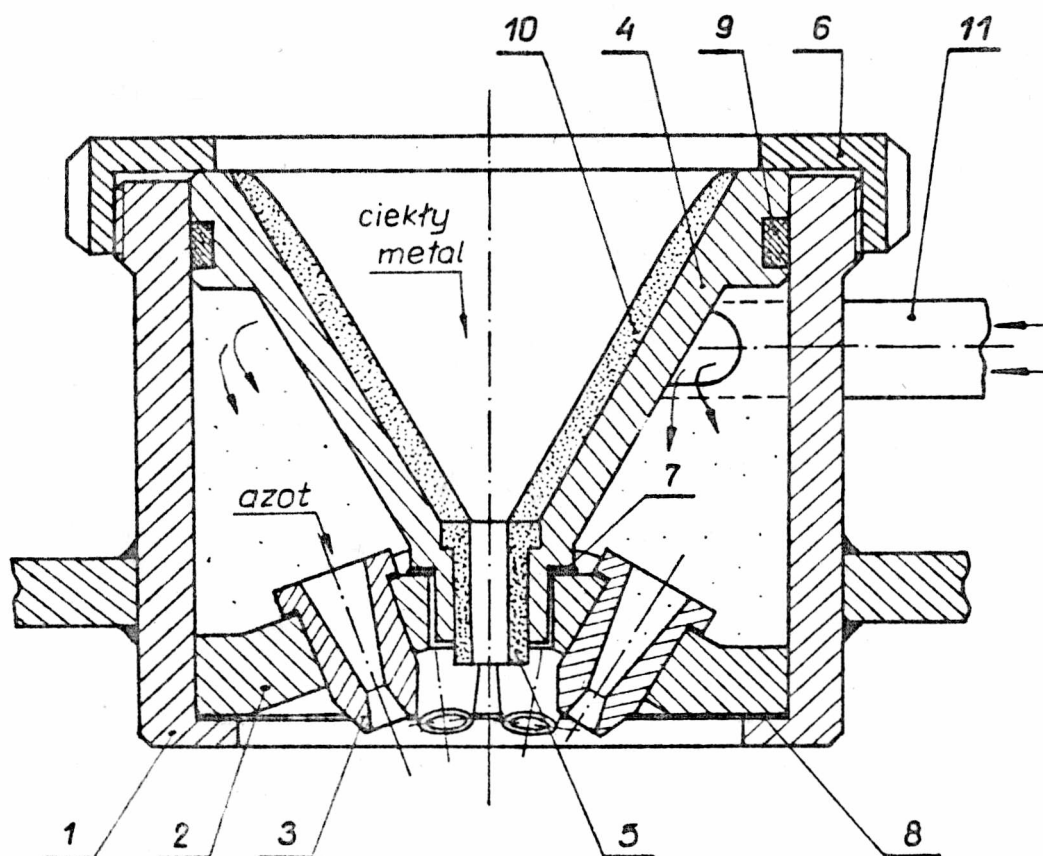
Rys.14 Urządzenie rozpylające PW1

1 - korpus urządzenia, 2 - wlew, 3 - końcówka ceramiczna,
4 - pierścień, 5i6 - nakrętki, 7 - pierścień, 8i9 podkładki miedziane, 10 - warstwa masy „mines”

Wlew 2 wyłożony jest warstwą masy „mines” 10 /mieszanka piasku kwarcowego i gliny ogniotrwałej/, dla zabezpieczenia jej powierzchni przed kontaktem z ciekłym metalem. Komora urządzenia rozpylającego ma dwa wejścia dla gazu rozpylającego umieszczone na jej obwodzie.

Konstrukcję takiego urządzenia oznaczono symbolem PW1.

Skonstruowano również drugie urządzenie do otrzymywania proszku miedzi, które oznaczono symbolem PW2 /rys.15/.



Rys.15 Urządzenie rozpylające PW2

- 1 - korpus urządzenia, 2 - pierścień, 3 - dyszki de'Lavala
4 - wlew, 5 - końcówka ceramiczna, 6 - nakrętka,
7,8 - podkładki miedziane, 9 - pierścień azbestowy,
10 - warstwa masy „mines”, 11 - przewód gazu rozpylającego.

Jest to urządzenie, w którym pierścieniową szczelinę, zastąpiono sześcioma dyszkami de'Lavala rozmieszczonymi co 60° .

Dyszki skierowane są do osi strugi ciekłego metalu pod kątem 10° . Wyeliminowano w ten sposób bezpośredni kontakt gazu rozpylającego z końcówką 5 przez którą wypływa struga ciekłego metalu. Konstrukcja tego urządzenia składa się z korpusu 1, w którym znajduje się pierścień 2 z wkręcanymi sześcioma dyszkami de'Lavala 3 oraz wlew 4 z ceramiczną końcówką 5. Nakrętka 6, służy do docisku wlewu 4 i pierścienia 2, do podkładek miedzianych 7 i 8, w celu uszczelnienia urządzenia. Dodatkowo wlew 4 z korpusem 1, uszczelniony jest pierścieniem azbestowym 9. Gaz do urządzenia rozpylającego wpływa z dwóch stron, tak jak w urządzeniu o symbolu PW1.

Do skonstruowania urządzeń PW1 i PW2 konieczna jest znajomość pola przekroju A_o i A_{wyj} . /rys. 16,17/.

Wielkości te wyznaczono korzystając z wzorów 23 i 24 [44,45] przy założonym ciśnieniu azotu p_o i p_w oraz jego wydatku G

$$A_o = \frac{G}{p_o \cdot g} \sqrt{\frac{R \cdot T_o}{\kappa}} \frac{1}{\left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad m^2 \quad /23/$$

gdzie:

G - wydatek ciężarowy azotu przepływającego przez dyszę KG/s

p_o - ciśnienie azotu wpływającego do dyszy KG/m^2

g - przyspieszenie ziemskie m/s^2

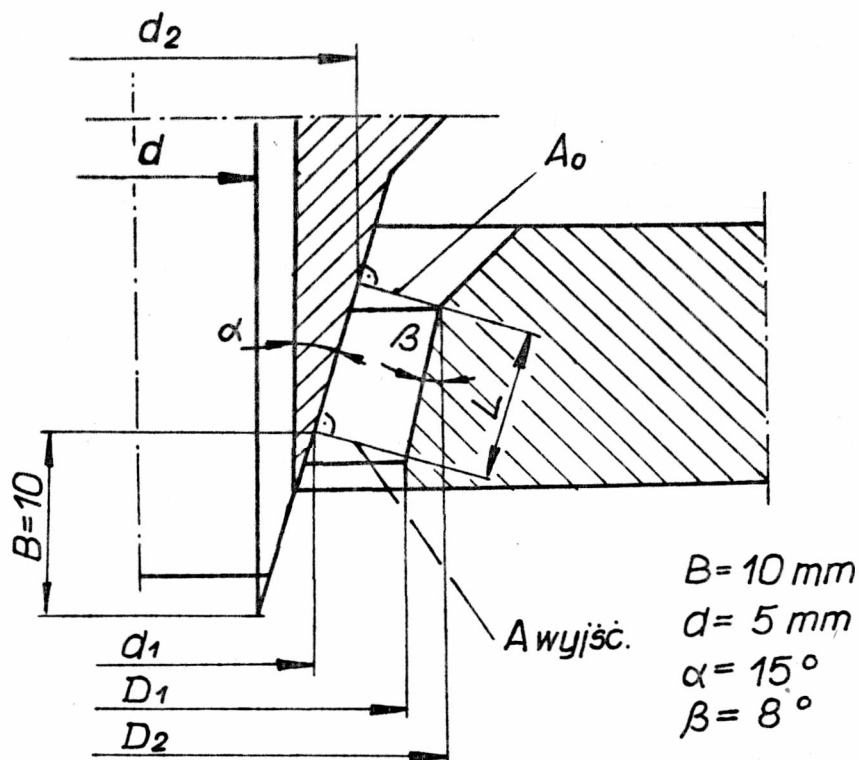
R - stała gazowa $J/(kg \cdot deg)$

T_o - temperatura azotu w komorze dyszy $^\circ K$

κ - wykładnik izentropy

$$\frac{A_{wyj}}{A_o} = \frac{\left(\frac{2}{\kappa+1}\right)}{\left(\frac{p_w}{p_o}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_w}{p_o}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}}} \quad /24/$$

gdzie p_w - ciśnienie wylotowe azotu KG/m^2



Rys.16 Schemat węzła rozpylającego urządzenia PW1

Wymiary węzła rozpylającego urządzenia PW1 rys.16 wyznaczona z wzorów /25-29/, natomiast wymiary dyszek de'Lavala /rys.17/ dla urządzenia PW2 z wzorów /30-32/.

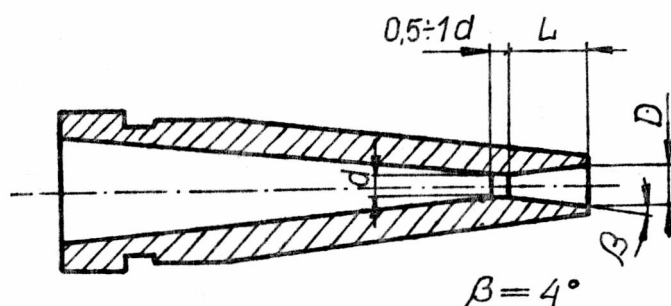
$$d_1 = d + 2B \operatorname{tg} \alpha \quad \text{mm} \quad /25/$$

$$D_1 = \sqrt{\frac{4 A_{\text{wyj}} \cdot \cos \alpha}{\pi}} + d_1^2 \quad \text{mm} \quad /26/$$

$$D_2 = D_1 + d_2 - d_1 - \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha} /d_2 - d_1/ \quad \text{mm} \quad /27/$$

$$d_2 = \sqrt{D_2^2 - \frac{4 A_o \cos \alpha}{\pi}} \quad \text{mm} \quad /28/$$

$$L = \frac{d_2 - d_1}{2 \sin \alpha \cdot \cos \beta} \quad \text{mm} \quad /29/$$



Rys.17 Schemat jednej z dyszek, urządzenia rozpylającego PW2

$$d = \sqrt{\frac{4 A_o}{n \cdot \pi}} \quad \text{mm} \quad /30/$$

gdzie: n - ilość dysz

$$D = \sqrt{\frac{4 A_{wyj}}{n \cdot \pi}} \quad \text{mm} \quad /31/$$

$$L = \frac{D - d}{2 \operatorname{tg} \beta} \quad \text{mm} \quad /32/$$

Dane wyjściowe do obliczeń podano w tabeli 2, natomiast obliczone wymiary dysz w tabeli 3.

Opracowując technologię rozpylania miedzi, postanowiono uzyskać dobre efekty rozpylania, przy ciśnieniach azotu, nie przekraczających 1 MPa /10at/. Stosowanie niskich ciśnień azotu w procesie rozpylania, pozwala na większe wykorzystanie gazu z butli a także stwarza możliwości stosowania innych sposobów zasilania urządzenia rozpylającego w azot /miejscowa stacja zgazowania, obieg zamknięty azotu/. Ciśnienie wylotowe azotu p_w przyjęto równe 0,1 MPa/1at/. Istotne również znaczenie dla procesu rozpylania ma wydatek gazu rozpylającego a ściśle jego ilość przypadająca na 1kg rozpylonego metalu.

Według autora pracy [46], ilość ta powinna mieścić się w granicach 1 m^3 gazu na 1 kg rozpylonego metalu.

W celu sprawdzenia czy mniejsza ilość azotu przypadająca na 1 kg metalu, spełni również rolę medium rozpylającego, chłodzącego i ochronnego, obliczono i wykonano dwie wersje urządzenia PW1, różniące się wydatkiem azotu. Wydatek metalu podany w tabeli 3, wyznaczono doświadczalnie. Przy grawitacyjnym wpływie ciekłego metalu z końcówki o średnicy 5 mm oraz 80 mm wysokości słupa metalu we wlewie urządzenia rozpylającego, wydatek dla miedzi wynosił 450 kg/h .

Zmniejszony wydatek metalu w urządzeniach PW1 i PW1-1, przyjęto na podstawie wstępnych prób rozpylenia, przy użyciu urządzenia z pierścieniową szczeliną, obliczonego dla następujących danych: wydatek miedzi 450 kg/h , wydatek azotu $450 \text{ m}^3/\text{h}$. Okazało się wówczas, że podczas rozpylenia miedź nie wypływa z końcówki urządzenia rozpylającego grawitacyjnie. Wydatek metalu uzależniony był od wartości ciśnienia rozpylenia, zwiększał się ze wzrostem ciśnienia azotu, lecz był mniejszy od wartości 450 kg/h . Świadczyło to o hamowaniu wpływającego metalu przez strumień azotu.

Średni wydatek dla miedzi rozpylonej przy ciśnieniu azotu $0,4 \text{ MPa}$ / 4 at / wynosił 210 kg/h i tą wartość przyjęto do obliczeń urządzeń PW1 i PW1-1.

Tabela 2 Dane wyjściowe do obliczeń wymiarów urządzeń rozpylających

Rodzaj gazu rozpyl.	Temperatura w komorze dyszy T_o $^{\circ}K$	Gęstość kg/m^3	Stała gazowa R $J/kg.deg$	Wykładnik izentropy λ
Azot	293	1,2505	296,75	1,40

Tabela 3 Wymiary węzłów rozpylających urządzeń PW1 i PW1-1 oraz dyszek de'Lavala urządzenia rozpylającego PW 2

Symbol urządzenia rozpyl.	Ciśn. azotu p_o MPa/at	Wydatek metalowy Q_m kg/h	Wydatek gazu Q_g m^3/h	$\frac{Q_g}{Q_m}$ m^3/kg	A_o mm^2	A_{wyj} mm^2	D_1 mm	D_2 mm	d_1 mm	d_2 mm	L mm	Ilość dysz szt	d mm	D mm	L mm
PW1	0,4/4/	210	210	1	128	155,5	18,2	20,30	11,4	15,9	8,7	-	-	-	-
PW1-1	0,4/4/	210	85	0,4	46	55,9	14,14	14,8	11,4	12,7	2,5	-	-	-	-
PW2	1/10/	450	225	0,5	54,5	105,7	-	-	-	-	-	6	3,4	4,8	10,0

8.5. Stanowisko do topienia metalu

W badaniach laboratoryjnych do topienia stopów przeznaczonych do rozpylania użyto pieca indukcyjnego, produkcji NRD typu IMSL5 o częstotliwości 8000-Hz, mocy 28 kW, napięciu 700V i pojemności wsadu 6 kg. Stopy topiono w tyglach szamotowo-grafitowych o pojemności 3 kg. Masa wsadu czystej miedzi, lutu LMF8 i lutu LM63 wynosiła 3 kg, natomiast lutów LS45 i LS45K - 1 kg. Jako atmosfery ochronnej podczas topienia używano argonu z przepływem 5 l/min.

8.6. Pomiar i kontrola parametrów procesu rozpylania

W procesie rozpylania mierzono: temperaturę ciekłego metalu, temperaturę ciśnienie i wydatek azotu oraz czas rozpylania. Pomiaru temperatury ciekłego metalu dokonywano za pomocą termoelementu PtRh-Pt. Dodatkowa osłona końcówki termoelementu wykonana z grafitu elektrodowego, pozwalała na dokonanie do 30 pomiarów bez wymiany osłony. Pomiaru siły telektromotorycznej dokonywano miernikiem cyfrowym DIGITAL VOLTOMETER TYP V540. Ciśnienie azotu mierzono manometrem o średnicy tarczy 150 mm i podziałce od 0-1 MPa / 0-10 at/, pozwalającej na odczytywanie ciśnienia z dokładnością 0,02 MPa / 0,2 at/. Manometr umieszczono w odległości 220 mm od osi dyszy. Natomiast pomiaru temperatury azotu dokonywano za pomocą czujnika termistorowego o zakresie pomiarowym 263-303 K / -10°C / + 30°C /. Czujnik umieszczono w rurociągu doprowadzającym azot do urządzenia w odległości 1 m od osi urządzenia rozpylającego. Objętościowe natężenie przepływu gazu V obliczano ze wzoru 33,

dokonując pomiaru ciśnienia różnicowego na zwężce pomiarowej typu kryza ISA, obliczonej w/g schematu przedstawionego w normie PN-65/M-53950.

$$V = 0,0284 \sqrt{\frac{p_1}{T_1}} \cdot \sqrt{\Delta p} \quad \text{m}^3/\text{h} \quad /33/$$

gdzie: p_1 - ciśnienie absolutne gazu przed zwężką Pa

T_1 - temperatura gazu w rurociągu pomiarowym K

Δp - ciśnienie różnicowe na zwężce Pa

Zespół pomiarowy składający się ze zwężki i dwóch króćców, wmontowany był w rurociąg doprowadzający gaz do urządzenia rozpylającego. Do króćców zespołu pomiarowego, podłączony był elektroniczny czujnik różnicowy ciśnień typu PD1/1-5 firmy Hottinger Baldwin Messtechnik a ten z mostkiem pomiarowym typu 500.06 tej samej firmy.

Wskaźniki mostka pomiarowego służyły do odczytania ciśnienia różnicowego z charakterystyki czujnika. Graniczny błąd względny pomiaru natężenia przepływu wynosił $\Delta \dot{V} = 3,5 \%$.

8.7. Przebieg procesu rozpylania na laboratoryjnym stanowisku.

Na każdą próbę rozpylania składały się ściśle określone czynności, które powtarzały się w prawie niezmiennionej postaci przy wszystkich doświadczeniach. Chronologiczny wykaz podstawowych czynności wykonywanych przy wszystkich próbach rozpylania przedstawiał się następująco:

1. odważenie składników wsadu użytego do rozpylania
2. topienie wsadu w piecu indukcyjnym w atmosferze argonu
3. ustalenie ciśnienia gazu rozpylającego,
4. przegrzanie metalu do żądanej temperatury,

5. przelanie ciekłego metalu z tygla do urządzenia rozpylającego
6. rozpylenie metalu,
7. zebranie proszku z basenu i dokładne wysuszenie,
8. przesianie proszku i określenie jego składu granulometrycznego,
9. określenie własności otrzymanego proszku tj. kształtu ziaren, gęstości nasypowej oraz sykości.

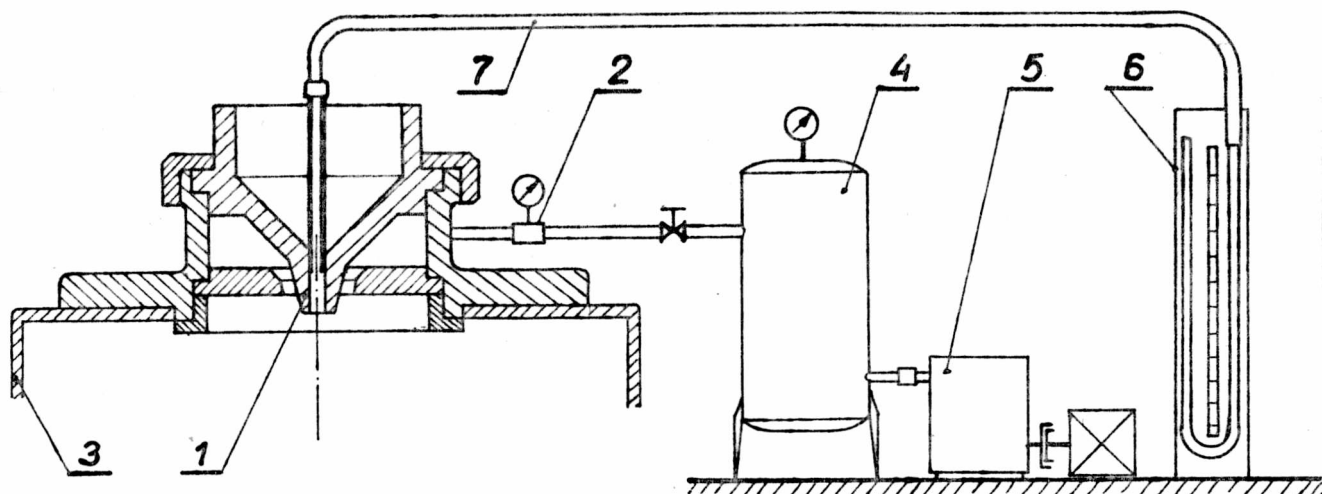
8.8. Wyniki procesu rozpylania miedzi gat. M1E przy użyciu urządzeń PW1 i PW1-1

Opracowane konstrukcje urządzeń rozpylających, przed użyciem ich w procesie rozpylania, poddano testowaniu na stanowisku przedstawionym na rys.18.

W warunkach zbliżonych do warunków rozpylania, lecz bez udziału ciekłego metalu, mierzono wartość i kierunek ciśnienia w otworze wypływu metalu, przy różnych wartościach ciśnienia azotu. Pomiaru wykonano zmieniając ciśnienie azotu co 0,05 MPa /0,5 at/ a wyniki w postaci wykresów podano na rys.19.

Urządzenie PW1 może być użyte w procesie rozpylania przy ciśnieniu azotu powyżej 0,38 MPa /3,85 at/, gdyż wówczas w otworze wypływu metalu, panuje podciśnienie. Jego wartość zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia azotu /rys.19/. Natomiast w zakresie ciśnień azotu 0,11-0,38 MPa /1,1-3,85 at/, w otworze wypływu metalu panuje nadciśnienie.

Rozpylanie w tym zakresie ciśnień jest niemożliwe, ponieważ panujące nadciśnienie hamuje wypływ ciekłego metalu.

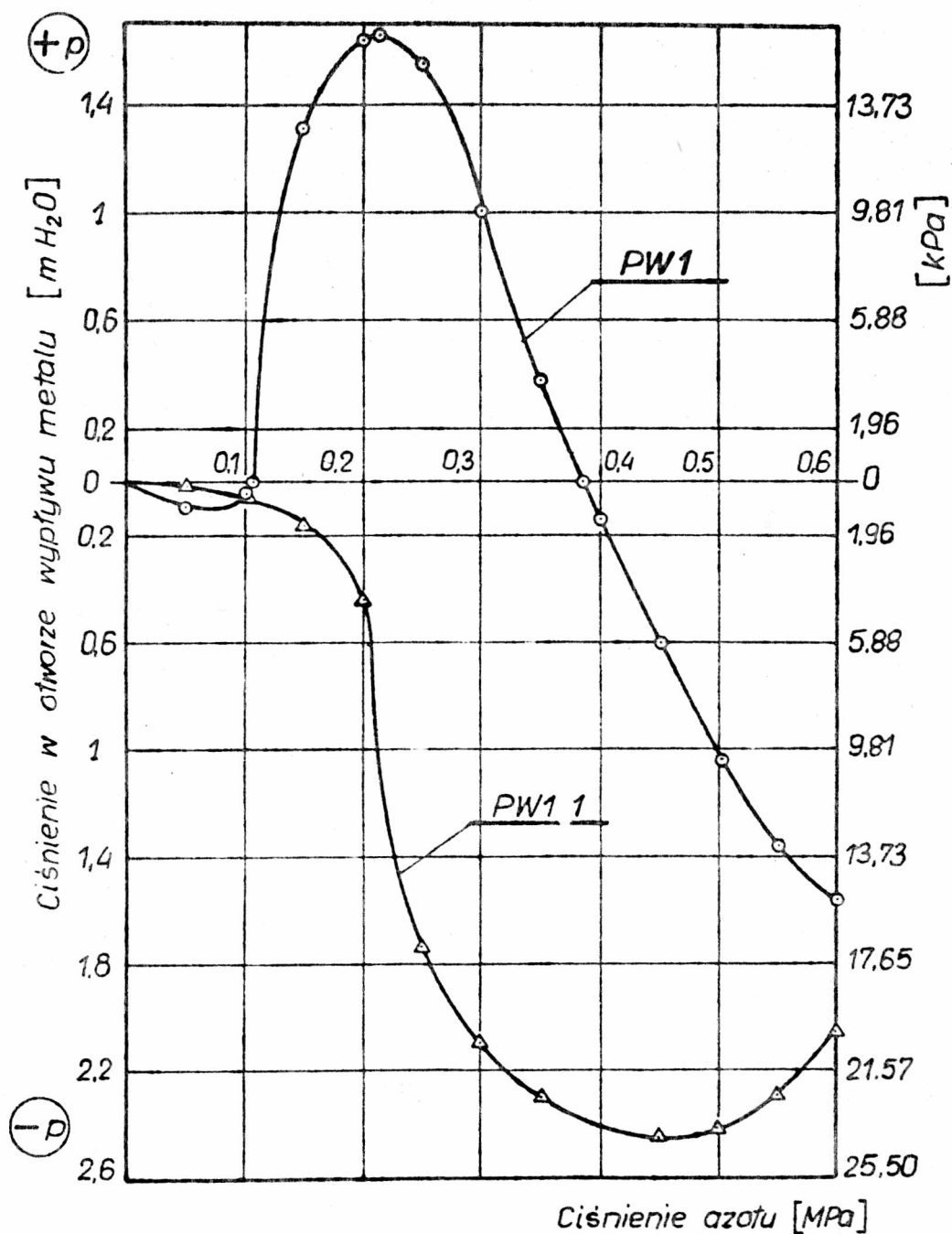


Rys.18 Stanowisko testowania urządzeń rozpylających

- 1 - badane urządzenie rozpylające, 2 - manometr,
3 - podest, 4 - zbiornik powietrza, 5 - sprężarka
6 - U - rurka do pomiaru ciśnienia w otworze wypływu
metal, 7 - przewód gumowy.

Przy wartościach nadciśnienia w granicach do 5,88 kPa /0,6 mH₂O/ ciekły metal w końcówce dyszy bardzo szybko krzepnie, zatykając otwór wypływu i przerywając tym samym proces rozpylania. Przy większych wartościach nadciśnienia niż 5,88 kPa, ciekły metal jest wyrzucany z wlewu urządzenia przez gaz. Nieco odmiennie od urządzenia PW1 zachowuje się urządzenie PW1-1.

Dla całego zakresu pomiarowego ciśnień 0-0,6 MPa /0-6 at/, w otworze wypływu metalu panuje podciśnienie.



Rys.19 Wpływ ciśnienia azotu na ciśnienie w otworze wypływu metalu dla urządzeń rozpylających PW1 i PW1-1

W zakresie ciśnień rozpylania 0-0,46 MPa /0-4,6 at/, wartość podciśnienia rośnie, osiągając maksymalną wartość 24,12 kPa /2,46 mH₂O/ przy ciśnieniu 0,46 MPa /4,6 at/.

Zwiększanie ciśnienia powyżej wartości 0,46 MPa /4,6 at / powoduje stopniowy spadek podciśnienia.

Teoretycznie we wszystkich konstrukcjach urządzeń z pierścieniową szczeliną w otworze wypływu metalu powinno panować podciśnienie. Zwarty strumień gazu rozpylającego wokół końcówki urządzenia powoduje, że staje się ona w pewnym sensie inżektorem. Fakt, że w pewnym zakresie ciśnień gazu rozpylającego w otworze końcówki urządzenia PW1 panuje nadciśnienie, należy tłumaczyć niekorzystnym układem w tym zakresie ciśnień: prędkości strumienia gazu i jego natężenia przepływu. Prędkość wypływającego gazu jest za mała w stosunku do natężenia jego przepływu. Powoduje to, że część strumienia gazu odbija się w ognisku rozpylania i jest kierowana ku górze, bezpośrednio do otworu końcówki. Również kąt strumienia azotu decyduje o kierunku i wartości ciśnienia w końcówce urządzenia. Zmniejszenie kąta stożka strumienia azotu w urządzeniu PW1 zmniejszyłoby lub zlikwidowało przedział ciśnień azotu, dla którego w końcówce panuje nadciśnienie. Jednocześnie jednak zwężony strumień metalowo-gazowy o zwiększonym w nim zagęszczeniu rozpylonych cząstek metalu, bardziej sprzyjałby zderzaniu się cząstek z sobą. W wyniku tego następowałoby, łączenie się cząstek w większe lub zgrzewanie cząstek ze sobą.

Przetestowane urządzenia PW1 i PW1-1 zostały użyte do rozpylania miedzi.

Wyniki pomiarów procesu rozpylania podano w tabeli 4 a analizy sitowej otrzymanych proszków w tabeli 5. Analizę sitową przeprowadzono zgodnie z PN-75/H-04933. Próbkę do analizy sitowej o wadze 100 g pobierano metodą „kwadratowania” wg PN-75/H-04936, po wysuszeniu i dokładnym wymieszaniu proszku. Przesiewania dokonywano na laboratoryjnym przesiewaczu typu LPZE. Czas przesiewania próbki proszku wynosił 30 min. Przeprowadzone pomiary wydatku gazu i metalu wykazały, że urządzenie FW1 charakteryzuje się zwiększonym o ok. 22,8 % wydatkiem gazu i zmniejszonym o ok. 40,7 % wydatkiem metalu, w stosunku do wartości założonych /tab.3/.

Tabela 4

Wyniki pomiarów procesu rozpylania miedzi przy użyciu urządzeń FW1 i FW1-1

Rodzaj urzadz.	Temp. miedzi	Temp. azotu	Ciśn. azotu	Podciśn. w otw. końców. dyszy	Wydatek gazu	Wydat. met.	Stos.wyd. gazu do wydatku metalu
	K	K	MPa	kPa	m ³ /h	kg/h	m ³ /kg
FW1	1563	294	0,38	0	244,3	127,8	1,91
FW1	1563	292	0,4	1,40	258,0	124,6	2,07
FW1	1563	294	0,5	10,2	276,7	148,4	1,86
FW1-1	1563	291	0,4	23,8	150,9	345,6	0,44
FW1-1	1563	292	0,5	24,2	192,2	420,8	0,46
FW1-1	1563	292	0,6	20,6	230,4	420,0	0,55

Tabela 5

Wyniki analizy sitowej otrzymanych proszków miedzi

Rodzaj dyszy	Ciśn. azotu MPa	Zawartość frakcji w klasie ziarnowej - % cięż						
		0-40 μm	40-63 μm	63-71 μm	71-100 μm	100-160 μm	160-200 μm	<200 μm
PW1	0,38	59,8	24,1	3,4	6,6	4,3	1,8	-
PW1	0,4	63,0	22,3	3,3	6,2	4,0	1,2	-
PW1	0,5	51,7	21,0	4,3	10,0	9,0	4,0	-
PW1-1	0,4	43,4	17,0	6,2	11,0	13,1	3,6	5,7
PW1-1	0,5	35,5	16,1	5,6	12,1	16,0	5,1	9,6
PW1-1	0,6	42,1	17,9	6,0	12,3	15,2	3,2	3,3

Zwiększona do 2 m^3 ilość gazu przypadająca na 1 kg metalu spowodowała to, że zmalała koncentracja cząstek w strumieniu. Tym samym zmniejszyło się zjawisko koagulacji cząstek.

Koagulacja cząstek jest to zjawisko zderzenia się cząstek w strumieniu metalogazowym i łączenia się w większe cząstki. Wynika to z różnej prędkości cząstek w strumieniu, uzależnionej od ich wymiarów.

Z zawartej w pracy [47] analizie procesu koagulacji zachodzącej podczas rozpylania wynika, że najbardziej zwiększają swoje wymiary, cząstki o granulacji powyżej $100 \mu\text{m}$ kosztem oczywiście ubytku drobnych cząstek. Potwierdzeniem tego stwierdzenia są wyniki rozpylania miedzi przy użyciu urządzenia PW1-1.

W procesie rozpylania miedzi przy użyciu urządzenia PW1-1, o zmniejszonym stosunku wydatku gazu do wydatku metalu $/0,46 \text{ m}^3/\text{kg}$ zwiększyła się koncentracja cząstek miedzi w strumieniu.

Skutkiem tego udział proszku o granulacji poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ zmniejszył się o ok. 17,8 % w porównaniu z proszkiem otrzymanym przy użyciu urządzenia PW1. Pojawiły się również w otrzymanych proszkach cząstki o wymiarach powyżej $200\text{ }\mu\text{m}$, których nie było w proszkach otrzymanych przy użyciu urządzenia PW1.

Analiza proszków miedzi, otrzymanych przy użyciu urządzenia PW1-1 wykazała także, że zmniejszona ilość azotu przypadająca na 1 kg rozpylanej miedzi, wpływa na zmniejszenie stopnia rozdrobnienia proszku. Nie powoduje natomiast zmian w kształcie ziarn proszku oraz w jego czystości. Ziarna proszków otrzymanych przy użyciu zarówno urządzenia PW1 jak i PW1-1 mają kulisty kształt oraz słabo utlenioną powierzchnię.

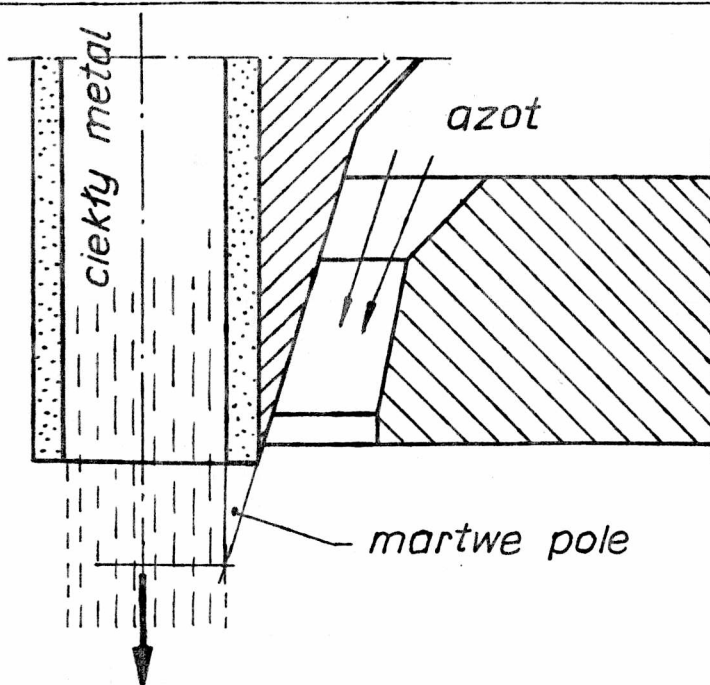
Jednak urządzenia rozpylające z pierścieniową szczeliną, z uwagi na bardzo krótką trwałość ich końcówki /grafitowej lub ceramicznej, nie mogą być stosowane w warunkach przemysłowych.

Ścięcie końcówki urządzenia przez którą wypływa ciekły metal w ten sposób, że razem z wlewem tworzy jedną płaszczyznę powoduje, że na jej końcu grubość ścianki wynosi 0,5 mm.

Po kilku wytopach powstają w niej wykruszenia i wypalenia przez ciekły metal, w których krzepnie metal tworząc narost.

Rozpylanie przy zakończeniu końcówki jak na rys.20, kończyło się zawsze przerwaniem procesu, wskutek utworzonego na niej narostu z zakrzepniętego metalu.

Martwe pole, które przy tak ukształtowanej końcówce nie da się zlikwidować, jest zawsze wypełnione w procesie rozpylania przez ciekły metal. Prędkość wypływu metalu z tego pola jest mniejsza niż metalu znajdującego się w osi końcówki.



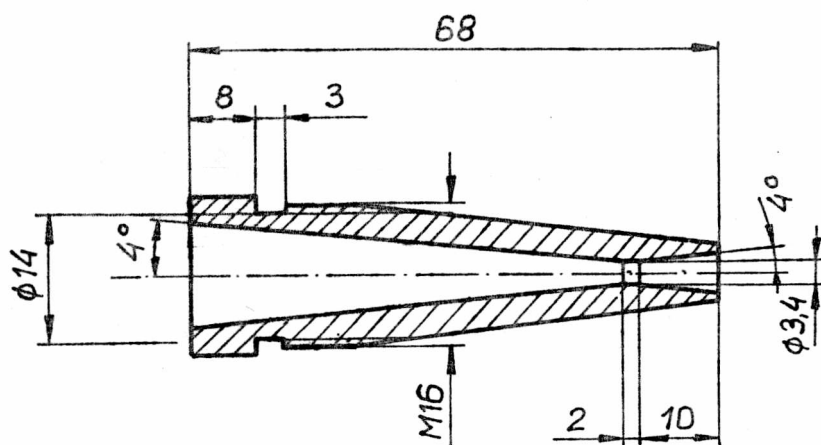
Rys.20 Końcówka urządzenia PW1-1 z martwy polem

Oddziaływający na metal w tym polu strumień azotu intensywnie go chłodzi w wyniku czego metal krzepnie i przykleja się do końcówki. Powstający z czasem na końcówce coraz większy narost całkowicie zaślepia otwór wypływu metalu i przerywa proces rozpylania. Związany z tym częsty demontaż i dość pracochłonna regeneracja urządzenia zwiększają dodatkowo koszty wytwarzania proszku i powodują częste przerwy w jego produkcji.

8.9. Wyniki procesu rozpylania miedzi M1E oraz lutów LMF8, LM63, LS45 i LS45K przy użyciu urządzenia PW2.

Urządzenie rozpylające PW2 z sześcioma dyszkami według rys.21, przetestowano na stanowisku przedstawionym schematycznie na rys.18 .

Testowanie wykonano w zakresie ciśnień azotu 0 - 1 MPa /0-10 at/, zmieniając wartość ciśnienia co 0,05 MPa /0,5 at/.



Rys.21 Jedna z dyszek de'Lavala urządzenia rozpylającego PW2

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że w otworze końcówki urządzenia przez którą wypływa ciekły metal do ogniska rozpylania, panuje ciśnienie otoczenia.

Stałe parametry procesu rozpylania, dla poszczególnych stopów lutowniczych zestawiono w tabeli 6.

Temperaturę metalu określono w oparciu o wyniki rozpylania miedzi przy użyciu urządzeń PW1 i PW1-1.

Stwierdzono wówczas, że temperatura stopu musi być wyższa o około 423 K /150°C/ od temperatury likwidusu. Takie przegrzanie metalu jest niezbędne ze względów technologicznych aby uniknąć obniżenia jego temperatury poniżej temperatury likwidusu, w wyniku przelewania go z tygla pieca do urządzenia rozpylającego oraz dopływu do ogniska rozpylania. Przegrzewanie metalu do wyższych temperatur nie ma wpływu na powstawanie proszku o mniejszej ziarnistości.

Wyższa temperatura metalu o tym samym mniejsza jego lepkość powoduje, że stopień dyspersji cząstek w obszarze rozpylania zwiększa się. Jednak przy stałych parametrach gazu rozpylającego prędkość usuwania ciekłych cząstek z obszaru rozpylania jest za mała aby uniknąć zwiększonej koagulacji cząstek. W efekcie końcowym uzyskuje się praktycznie ten sam stopień rozdrobnienia jak i w przypadku rozpylania metalu o niższej temperaturze. Zjawisko to potwierdzają również w swoich badaniach autorzy pracy [48]. Natomiast rozpylanie metalu z niedużym przegrzaniem ok. 323 K /50°C/ powyżej temperatury likwidusu, powoduje otrzymywanie proszku o znacznie mniejszym rozdrobnieniu i nitkowatym kształcie ziarn. Związane jest to ze znacznym przechłodzeniem metalu dopływającego do ogniska rozpylania i intensywnym wzrostem jego spójności.

Tabela 6

Stałe parametry rozpylania wybranych lutów twardych

Rodzaj materiału	Waga wsadu	Temperatura metalu		Temp. podgrz. dyszy		Średn. strugi metalu	Wydatek metalu
	kg	K	°C	K	°C		
Miedź	3	1523	/1250/	423	/150/	5	450
LMF8	3	1123	/ 850/	425	/159/	5	380
LS45	1	1203	/930/	423	/150/	5	395
LS45K	1	1093	/820/	423	/150/	5	430
LM63	3	1253	/980/	473	/200/	6	425

Średnicę strugi metalu dobrano zgodnie z zaleceniami pracy [49]. Autorzy tej pracy ustalili doświadczalnie, że dla metali o temperaturze topnienia do 1273K /1000°C/ średnica strugi powinna wynosić 5-6 mm, dla metali o temperaturze topnienia do 1573K

/1300°C/ 6-8 mm a dla stopów o wyższej temperaturze topnienia 8-9 mm.

Podgrzewanie wlewu z wykładziną z masy „mines”, do którego wlewano ciekły metal, miało na celu zmniejszenie przechłodzenia pierwszej partii wlewanego metalu. Zwiększona temperatura podgrzania wlewu i zwiększona średnica strugi dla lutu LM63, wynika z niemożności większego przegrzania tego stopu z uwagi na parujący cynk. Wydatek metalu przy jego grawitacyjnym wypływie z urządzenia rozpylającego uzależniony jest od rodzaju rozpylanego metalu i wysokości słupa ciekłego metalu we wlewie urządzenia.

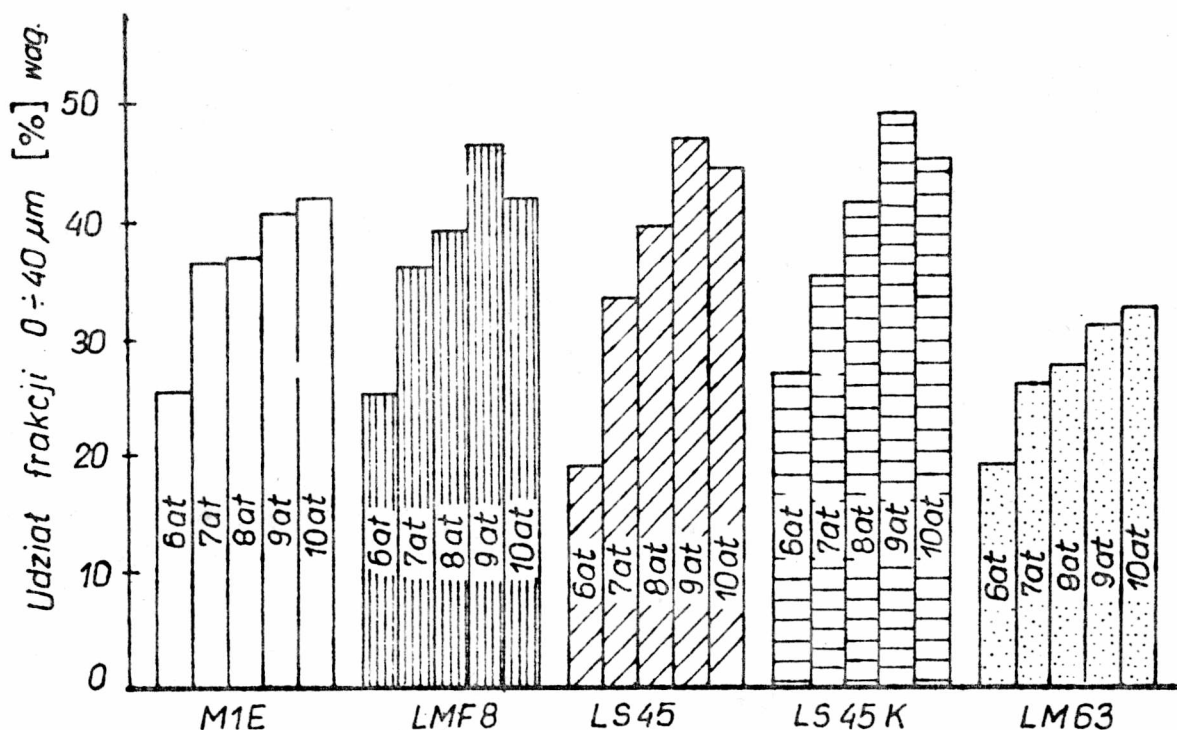
Dla zachowania stałego wydatku metalu dla poszczególnych lutów przyjęto we wszystkich próbach stałą wysokość słupa metalu wynoszącą 80 mm. Przeprowadzono natomiast badania wpływu ciśnienia azotu na przebieg procesu rozpylania oraz na stopień rozdrobnienia proszku. Ciśnienie robocze azotu zmieniano w zakresie 0,6-1 MPa /6-10 at/ przy pozostałych niezmiennych parametrach.

Dla otrzymanych proszków określono skład granulometryczny na podstawie analizy sitowej przeprowadzonej jak w pkt.8.8 niniejszej pracy. Wyniki analizy sitowej podane w tabeli 7, są średnimi z dwóch rozpyleń przy trzykrotnie wykonanej analizie z każdego.

Tabela 7

Wyniki analizy sitowej proszków otrzymanych przy użyciu urządzenia PW2

Rodzaj materiału	Ciśnienie azotu MPa	Wydatek gazu m ³ /h	Stosunek wyd.gazu do wyd. metalu	Zawartość frakcji w klasie ziarnowej - % cięż.							Zawartość frakcji 0-160 µm %cięż
				0-40 µm	40-63 µm	63-71 µm	71-100 µm	100-160 µm	160-200 µm	<200 µm	
M1E	0,6	162	0,36	25,4	18,1	11,2	16,1	18,5	4,4	6,3	89,3
M1E	0,7	185	0,41	36,5	21,3	12,2	12,1	11,1	2,8	4,0	93,2
M1E	0,8	193,5	0,43	36,8	21,2	12,0	10,4	11,5	3,1	5,0	91,9
M1E	0,9	211,5	0,47	40,7	22,4	9,8	11,4	9,5	2,6	3,6	93,8
M1E	1	234	0,52	42,1	21,2	11,0	10,7	9,6	2,4	3,0	94,6
LMF8	0,6	162	0,43	25,3	19,4	14,8	18,2	15,7	3,1	3,5	93,4
LMF8	0,7	185	0,48	36,2	20,9	14,0	12,6	11,0	2,5	2,8	94,7
LMF8	0,8	193,5	0,51	38,2	21,0	13,8	12,0	9,5	1,7	3,8	94,5
LMF8	0,9	211,5	0,56	46,6	21,4	10,4	9,6	7,0	1,7	3,3	95,0
LMF8	1	234	0,62	42,2	21,0	10,4	10,9	8,8	1,9	4,8	93,3
LS45	0,6	162	0,42	19,1	13,8	10,6	15,1	21,6	6,6	13,2	80,2
LS45	0,7	185	0,46	33,6	19,9	10,7	13,4	14,0	3,5	4,9	91,6
LS45	0,8	193,5	0,49	39,4	19,2	9,3	12,6	11,5	2,9	5,1	92,0
LS45	0,9	211,5	0,54	47,1	18,9	8,7	9,5	8,4	1,9	5,5	92,6
LS45	1	234	0,59	44,6	17,4	8,7	10,1	9,8	2,5	6,9	90,6
LS45K	0,6	162	0,38	27,0	14,5	10,0	13,3	19,3	6,3	9,6	84,1
LS45K	0,7	185	0,43	35,2	15,4	10,6	11,8	15,6	5,1	6,3	88,6
LS45K	0,8	193,5	0,45	41,6	16,9	9,5	10,9	12,4	4,2	4,5	91,3
LS45K	0,9	211,5	0,49	48,8	15,6	9,0	9,5	10,0	2,8	4,3	92,9
LS45K	1	234	0,54	45,3	17,8	8,8	8,9	9,8	2,6	6,8	90,6
LM63	0,6	162	0,39	18,9	11,8	7,3	14,3	22,2	7,4	18,1	74,5
LM63	0,7	185	0,43	25,9	13,3	9,5	12,9	18,3	5,3	14,8	79,9
LM63	0,8	193,5	0,46	27,6	15,0	8,2	13,7	17,4	5,3	12,8	81,9
LM63	0,9	211,5	0,50	31,0	17,1	9,4	14,2	15,4	4,2	8,7	87,1
LM63	1	234	0,55	32,6	15,8	10,5	12,0	14,5	3,9	10,7	85,4



Rys.22 Udział frakcji 0-40 μm w proszkach rozpylanych metali przy różnych wartościach ciśnienia gazu rozpylającego

Z wyników analizy sitowej, zestawionych w tablicy 7 oraz rys.22 wynika, że ilość drobnej frakcji w proszkach rozpylanej miedzi i lutu LM63 rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia azotu.

Jest to oczywiste, gdyż przy stałej temperaturze i wydatku metalu, przyrost energii kinetycznej azotu związany ze zwiększeniem jego ciśnienia, powoduje rozpad strugi metalu na znacznie drobniejsze cząstki.

Zwiększa się również wtórny rozpad pierwotnych kropli metalu. Pierwotnie utworzone duże cząstki metalu, które nie zdążyły skryształizować, rozpadają się w wyniku zwiększonej energii gazu wybuchowo na szereg drobnych cząstek.

Przy małej energii gazu dominuje rozpad przez tzw. dwójkowanie /rozpad pierwotnej kropli na dwie mniejsze/.

W każdym proszku z metalu tylko nieznacznie przegrzanego powyżej temperatury likwidusu, spotyka się bliźniacze ziarna proszku, które skryształizowały przed zakończeniem ich rozpadu.

Dla każdego rozpylanego metalu istnieje jednak taka wartość ciśnienia gazu rozpylającego, przy którym osiąga się maksymalne rozdrobnienie proszku. Dalsze zwiększanie ciśnienia gazu, powoduje wręcz odwrotne zjawisko a mianowicie zmniejszenie ilości drobnych ziarn w proszku. Zaobserwowano to przy rozpylaniu lutów LMF8, LS45 i LS45K, dla których maksymalne rozdrobnienie uzyskano przy ciśnieniu azotu 0,9 MPa /9 at /.

Zwiększenie ciśnienia azotu do 1 MPa spowodowało zmniejszenie zawartości proszku o granulacji 0-40 μm średnio o ok. 3,5 % w porównaniu z wartościami otrzymanymi przy ciśnieniu azotu 0,9 MPa /rys.22/.

Najprawdopodobniej spowodowane jest to tym, że przekroczenie pewnej granicznej wartości ciśnienia azotu a tym samym prędkości jego strumienia powoduje, że zwiększa się różnica prędkości cząstek małych i dużych. Sprzyja to zderzaniu się cząstek w strefie rozpylania, przed ich zakrzepnięciem i łączeniu się w cząstki większe /zjawisko koagulacji/ lub zgrzewaniu się cząstek z sobą.

Zmniejszenie rozdrobnienia proszku przy wyższym ciśnieniu może być również spowodowane bardziej intensywnym chłodzeniem ciekłych cząstek. Utrudniony staje się wówczas ich wtórny rozpad i zmniejsza się tym samym rozdrobnienie proszku.

Oba zjawiska mogą występować równocześnie lecz ich obserwacja w procesie rozpylania jest bardzo trudna.

Z otrzymanych wyników widać, ^{że} stopień rozdrobnienia proszku uzależniony jest także od rodzaju rozpylanego metalu, jego temperatury topnienia oraz przewodności cieplnej. Im niższa jest temperatura topnienia rozpylanego stopu tym wyższy stopień rozdrobnienia proszku. Przykładem są wyniki rozpylania lutu LS45 o temp.top-
nienia 730°C i lutu LS45K o temp.top. 620°C . Większe rozdrobnienie proszku otrzymano przy rozpylaniu lutu LS45K. Przy rozpylaniu metali o mniejszej przewodności cieplnej, stopień rozdrobnienia proszku będzie większy, gdyż szybkość krystalizacji cząstek jest wówczas mniejsza. Powoduje to, że cząstka dłużej przebywa w strefie intensywnego rozpylania w stanie ciekłym. Potwierdzeniem tego są wyniki otrzymane przy rozpylaniu miedzi, lutów LMF8, LS45 i LS45K. Przy ciśnieniu azotu 0,9 MPa uzysk proszku o granulacji 0-40 μm dla miedzi wynosił 40,7 %. Natomiast dla lutów LMF8 , LS45 i LS45K był większy średnio o ok. 6,8 %.

8.10. Własności proszków otrzymanych przy użyciu urządzenia FW2

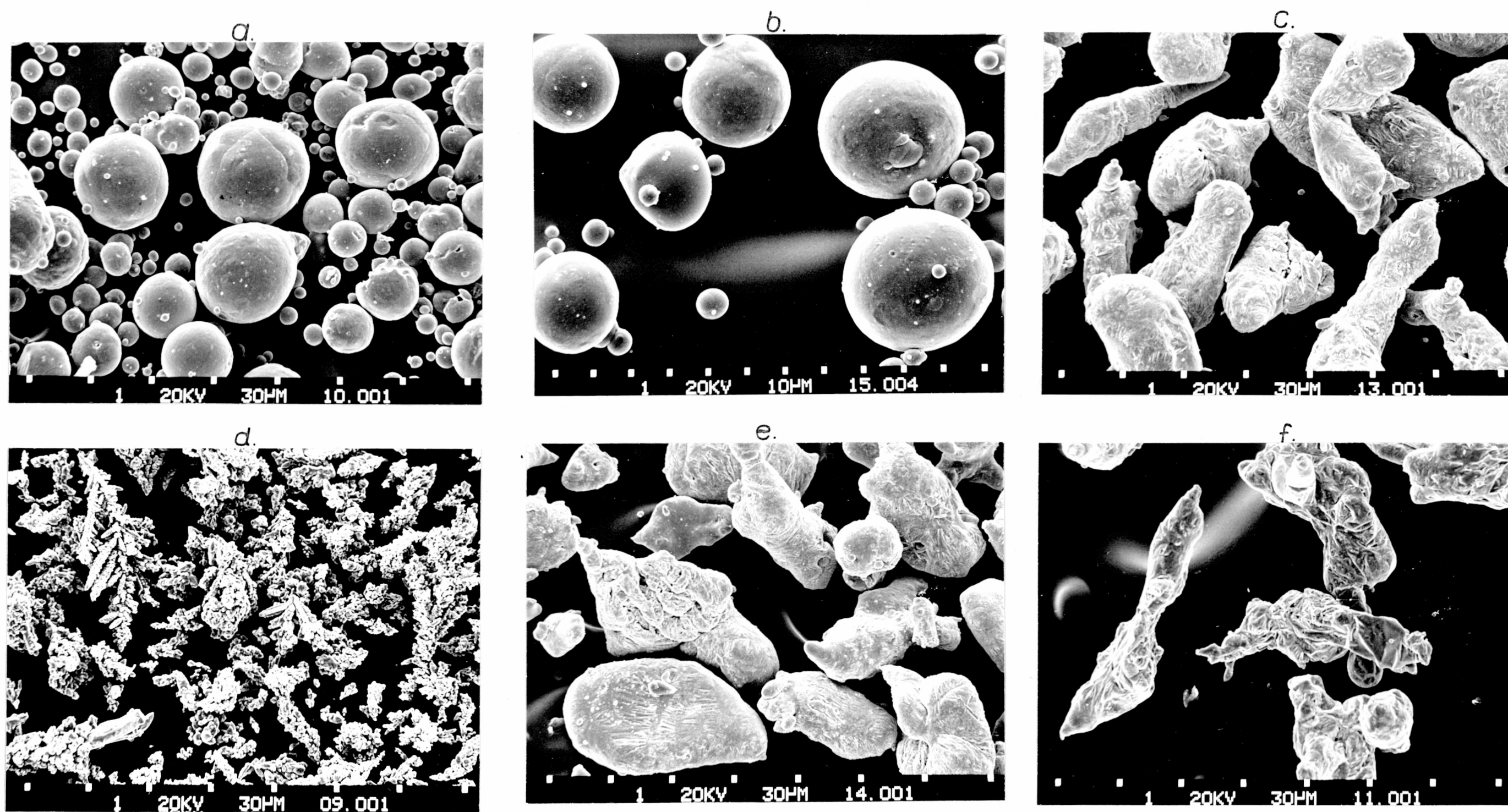
Kształt ziarn otrzymanych proszków określono za pomocą elektronowego mikroskopu analizującego Stereoscan 180 firmy Cambrige Instruments.

Jak wynika z załączonych mikrofotografii rys.23 a,b,c,e,f opracowana technologia rozpylania pozwala na otrzymanie sferoidalnego kształtu ziarn.

Najbardziej zbliżone kształtem do kuli są ziarna proszku lutu LMF8 rys.23b. Dalej w kolejności można uszeregować proszki: miedzi, lutów LS45 i LS45K. Najbardziej nieregularny kształt mają ziarna proszku lutu LM63. Wynika to z bardzo małego przegrzania tego stopu oraz z tworzącego się na powierzchni ziarn tlenku cynku, który utrudnia sferoidyzację ziarn.

Na rys. 23d pokazano mikrofotografię, dendrytycznego o mocno rozbudowanej powierzchni ziarn, elektrolitycznego proszku miedzi gat. ECu1, produkowanego przez Zakłady Metalurgiczne w Trzebinii. W przeciwieństwie do niego rozpylany proszek miedzi ma zwartą budowę i kulisty kształt.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni ziarn otrzymanych proszków wykazały, że najczystsza powierzchnię mają ziarna proszku lutu LMF8, dalej w kolejności można uszeregować proszek: miedzi, lutów LS45 i LS45K i lutu LM63. Na powierzchni ziarn proszku lutów LS45, LS45K i LM63 widoczna jest nieciągła warstewka tlenku. Jest to głównie tlenek cynku a w przypadku lutu LS45K zawierającego w swym składzie kadm dodatkowo tlenek kadmu. Przeprowadzona analiza rentgenowska przy użyciu kamery proszkowej Debye'a Szervera $\varnothing$ 57,3 mm z zastosowaniem promieniowania $\text{CuK } \alpha$ wykazała, że proszki miedzi otrzymane przy ciśnieniu azotu 0,9 i 1MPa zawierają tylko śladowe zawartości Cu_2O lub CuO . Wartość straty wodorowej określonej zgodnie z PN-69/H-04932 dla tych proszków wynosiła 0,058 - 0,06 %. Natomiast proszki miedzi otrzymane przy niższych ciśnieniach azotu a tym samym mniejszej ilości gazu przypadającej na 1 kg rozpylanej miedzi miały wyższą wartość straty wodorowej.



Rys.23 Mikrofotografie proszków otrzymanych metodą rozpylania /rys.23 a,b,c,e,f oraz elektrolitycznego proszku miedzi /rys.23d/ granulacja 0 - 63 μ m , SEM, powiększenie 540 x

a - proszek miedzi

b - proszek lutu LMP8

c - proszek lutu LS45

d - elektrolityczny proszek miedzi

e - proszek lutu LS45K

f - proszek lutu LM63

Przy ciśnieniu azotu 0,8 MPa średnia wartość straty wodorowej wynosiła 0,063 %, przy ciśnieniu 0,7 MPa 0,067 % a dla ciśnienia 0,6 MPa 0,074 %. Wynika stąd, że przy rozpylaniu miedzi stosunek wydatku gazu do wydatku metalu musi być większy od wartości 0,45. Wartość straty wodorowej natomiast dla elektrolitycznego proszku miedzi wynosiła 0,18 % a więc była trzykrotnie większa niż dla proszków otrzymanych metodą rozpylania przy ciśnieniu azotu 0,9 i 1 MPa.

Dla otrzymanych proszków przeprowadzono także badania gęstość nasypowej metodą B w/g PN-75/H-04930 oraz sypkość metodą A_{2,5} w/g PN-74/H-04935. Wyniki jako średnie z 6-ciu pomiarów podano w tabeli 8.

Tabela 8

Wyniki badań gęstości nasypowej i sypkości

Rodzaj proszku	Ciśnienie rozpyl.	Klasa ziarnowa proszku	Gęstość nasypowa met.B	Δ	Sypkość metodą A _{2,5}	Δ
	MPa	μm	kg/m^3	kg/m^3	s	s
M1E	1	0-160	5422	18	12,0	0,2
LMF8	0,9	0-160	4463	12	14,6	0,1
LS45	0,9	0-160	4326	32	17,9	0,3
LS45K	0,9	0-160	4412	26	17,1	0,3
LM63	1	0-160	3325	54	27,4	0,7

Uwaga: Poziom ufności 95% ; $n=6$; $t_{5/0,05}=2,571$; $\Delta t_{/n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n-1}}$.
Największą gęstość nasypową 5422 kg/m^3 ma proszek miedzi i jest ona 4 krotnie większa od gęstości nasypowej elektrolitycznego proszku miedzi 1340 kg/m^3 .

Gęstość nasypowa proszku lutu LMF8 jest nieco mniejsza od gęstości proszku miedzi z uwagi na jego mniejszy ciężar właściwy. Nie stwierdzono istotnych różnic w gęstości nasypowej pomiędzy proszkami lutów LS45 i LS45K.

Najmniejszą gęstość nasypową oraz największą sypkość ma proszek lutu LM63 z uwagi na najbardziej rozbudowaną powierzchnię jego ziarn.

W celu stwierdzenia czy otrzymane proszki mają jednorodny skład chemiczny, wykonano analizę chemiczną proszków lutów LMF8 i LM63. Wyniki analizy, wykonane metodą absorpcji atomowej na aparacie Perkin - Elmer podano w tabeli 9.

Tabela 9

Skład chemiczny lutów oraz ich proszków

Rodzaj lutu	Postać lutu	Zawartość pierwiastka %		
		P	Zn	Cu
LMF8	pełeczki odlewane /wsad/	8,8	-	reszta
LMF8	proszek 0 - 40 μm	8,68	-	reszta
LMF8	proszek 160-200 μm	8,70	-	reszta
LM63	pręty /wsad/	-	35,5*	reszta
LM63	proszek 0-40 μm	-	34,5	reszta
LM63	proszek 160-200 μm	-	34,2	reszta

* do wsadu dodano 2% Zn na zgar.

Nie stwierdzono istotnych różnic w składzie chemicznym pomiędzy proszkiem o wymiarze ziarn 0-40 μm a proszkiem o granulacji 160-200 μm .

Porównując składy chemiczne wsadów oraz proszków można stwierdzić, że przyjęty sposób topienia i rozpylania zapewnia skład chemiczny proszku porównywalny ze składem wsadu. Przy topieniu mosiądzów należy uwzględnić 3 % zgar cynku.

8.11. Ocena konstrukcji urządzenia FW2

Prawidłowy przebieg procesu rozpylania, bez zaburzeń i tworzenia się narostu, z grawitacyjnym wpływem ciekłego metalu oraz dobre właściwości otrzymanych proszków świadczą o właściwym wyborze konstrukcji urządzenia rozpylającego. Może być ono użyte do otrzymywania zarówno proszków z lutów twardych jak i z miękkich oraz także z innych metali /przeprowadzono przy jego użyciu rozpylanie lutów cynowo-ołowiowych oraz stopów na podstawie niklu i żelaza/.

Charakteryzuje się łatwym montażem i demontażem jej końcówki 5 rys.15, przez którą wypływa ciekły metal.

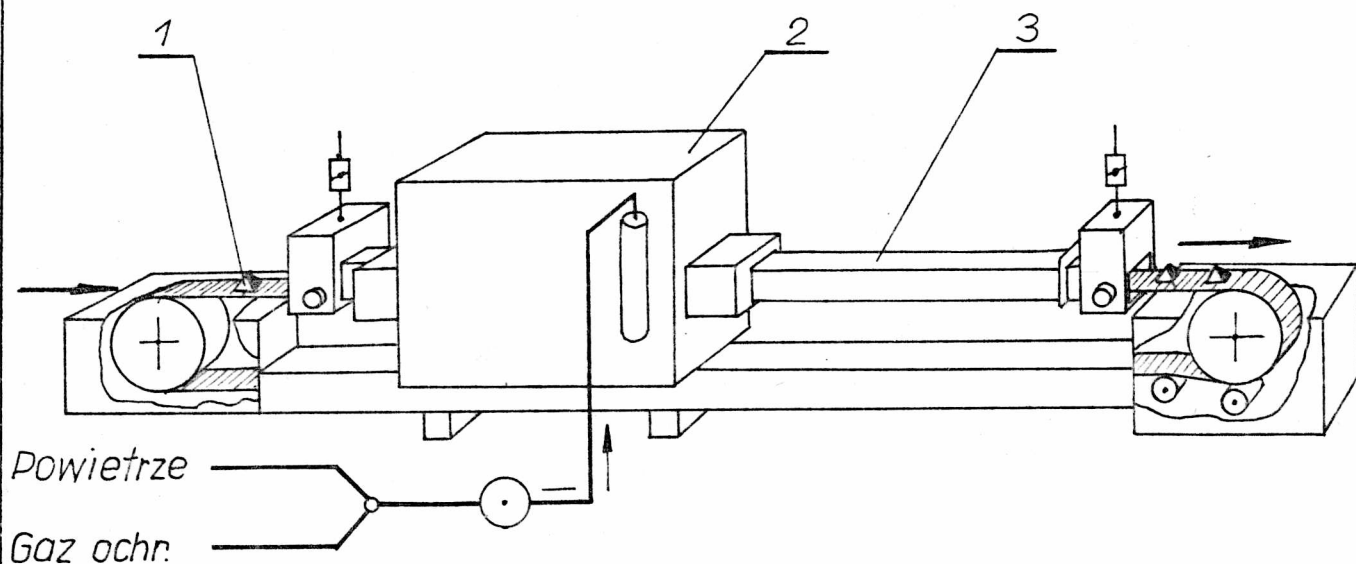
Najbardziej trwałą przy rozpylaniu miedzi i lutów na jej podstawie oraz łatwą w wykonaniu, okazała się końcówka z grafitu elektrodowego.

Urządzenie rozpylające FW2, użyte na stanowisku przemysłowym w Państwowym Ośrodku Maszynowym w Jaworze przy rozpylaniu jednorazowo 25 kg stopu na podstawie Ni, zachowywało się tak samo prawidłowo, jak przy rozpylaniu 3 kg na stanowisku laboratoryjnym. Jedną jego wadą jest konieczność stosowania wyższych ciśnień azotu niż w urządzeniu FW1 z pierścieniową szczeliną.

9. OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA BEZTOPNIKOWEJ PASTY
MIEDZIANEJ

9.1. Stanowisko badawcze

Wszystkie badania wstępne, dotyczące wyboru poszczególnych składników pasty, jak również próby lutowania opracowanymi pastami przeprowadzono w tunelowym, przelotowym piecu firmy Mehler z RFN z endotermiczną redukującą atmosferą. Schematycznie piec ten przedstawiono na rys.24



Rys.24 Schemat pieca

1 - taśma pieca; 2 - komora grzejna; 3 - komora chłodzenia.

Taśma 1, na której układa się elementy do lutowania, przechodzi przez dwie komory. Jedną z nich 2, jest komorą grzejną utrzymującą przez cały czas właściwą temperaturę lutowania a druga 3 jest komorą ochładzającą zlutowane elementy do temperatury 313K /40°C/. Wymiary wnętrza komory grzejnej są następujące: szer.xwys.xdł. 200x150x1250 mm. Wydajność pieca przy temperaturze lutowania 1373 K /1100°C/ wynosi 55 kg/h, a jego całkowi-

ta długość 8,3 m. Atmosfera redukująca otrzymywana jest z mieszaniny gazu propan-butan z powietrzem, której przetwarzanie odbywa się w retorcie z katalizatorem niklowym, umieszczonej we wnętrzu pieca.

Badania przeprowadzono przy następujących stałych parametrach:

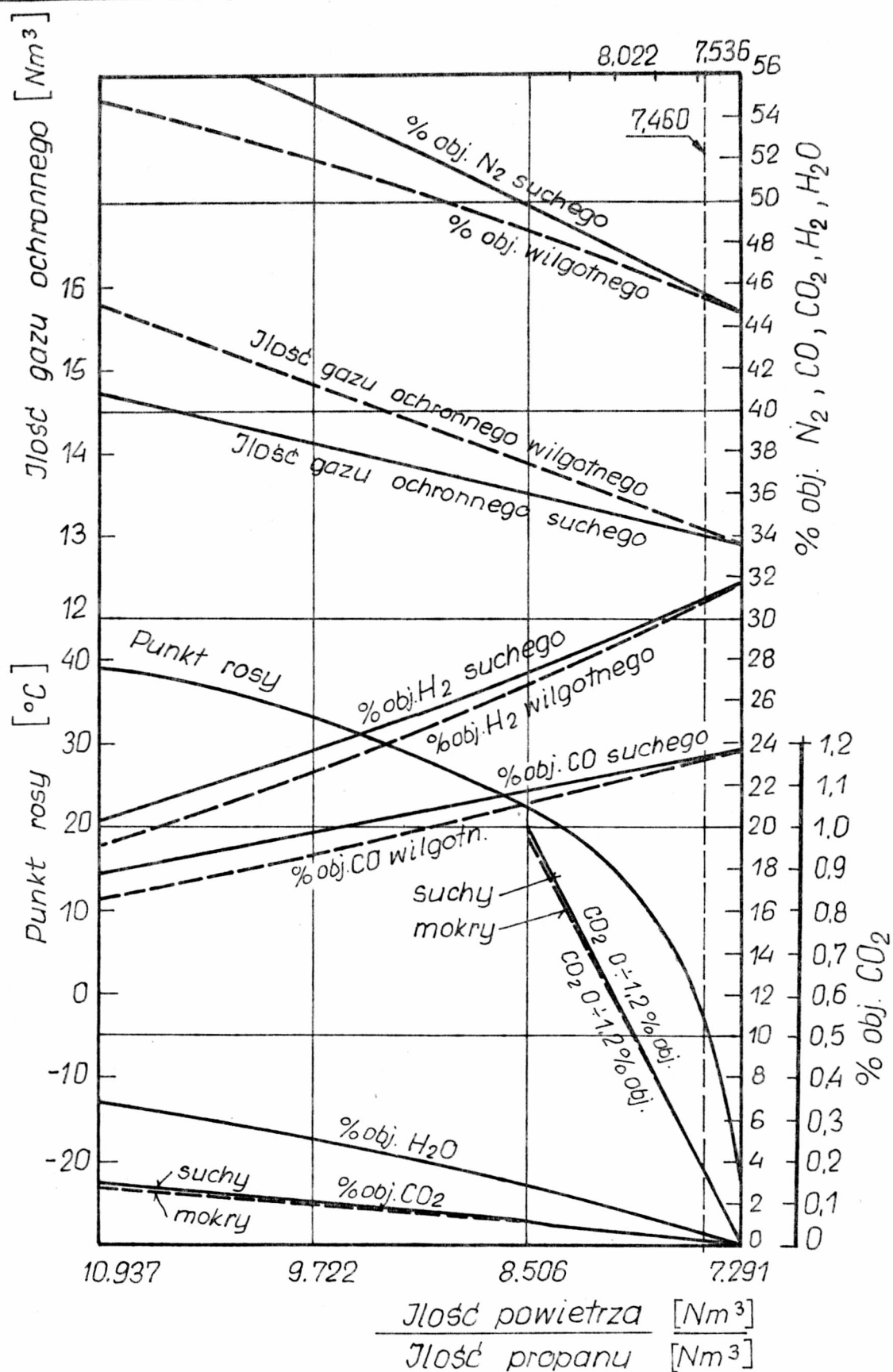
- | | |
|--|-------------------------|
| - temperatura lutowania | - 1393 K /1120°C/ |
| - prędkość przesuwu taśmy transportera | - 13,2 m/h |
| - ilość powietrza | - 9,7 m ³ /h |
| - ilość gazu propan-butan | - 1,3 m ³ /h |

Przy wytwarzaniu gazu w komorze pieca nie ma możliwości pobrania próbki gazu do analizy składu chemicznego oraz określenia punktu rosy. Skład gazu redukującego oraz jego punkt rosy wyznacza się z diagramów spalania gazu palnego użytego do wytworzenia atmosfery redukującej.

Dla opisanego pieca firmy Mahler, diagram spalania propanu według którego określono skład wytworzonej atmosfery oraz jej punkt rosy podano na rys.25

Przy wartości stosunku ilości powietrza do ilości gazu propan-butan wynoszącym 7,46 , przybliżony skład atmosfery redukującej określony z diagramu spalania rys.25 jest następujący:

- ~ 45 % obj. N₂
- ~ 30,8 % obj. H₂
- ~ 23,5 % obj. CO
- ~ 0,2 % obj. CO₂
- ~ 0,5 % obj. H₂O



Rys.25 Skład gazu endotermicznego wytworzonego z propanu w temperaturze 1373 K /1100 $^{\circ}\text{C}$ /w w zależności od wartości stosunku : ilość powietrza / ilość propanu [5]

Ilość atmosfery redukującej wytworzonej z 1 m³ propanu wynosi 13 m³ a jej punkt rosy 270,5 K /-2,5°C/. Potencjał węglowy atmosfery wyznaczony doświadczalnie, wynosi 0,2 %C.

Przy wytwarzaniu atmosfery z gazu propan-butan zawartość głównych jej składników tj. N₂, H₂ i CO tylko nieznacznie się zmienia w stosunku do atmosfery wytworzonej z czystego propanu. Świadczą o tym wyniki otrzymane przy spalaniu czystego butanu a zamieszczone w tabeli 10 [5]. Dla porównania, podano także zawartość głównych składników atmosfer wytworzonych z gazu miejskiego lub ziemnego.

Tabela 10

Główne składniki gazu endotermicznego w zależności od wyjściowego gazu palnego [5]

Rodzaj gazu palnego	Zawartość gł.skład.gazu endotermicznego			Stosunek mieszaniny pow.-gaz palny	Ilość m ³ gazu end. z 1m ³ gazu palnego
	H ₂ % obj	CO% obj	N ₂ % obj		
Gaz miejski	51,0	22,3	26,7	0,57	2,13
Gaz ziemny	39,3	20,2	40,5	2,10	4,44
Propan	31,6	23,7	44,6	7,14	12,64
Butan	30,3	24,2	45,5	9,53	16,53

Z danych w tabeli 10 widać, że do otrzymania takiej samej ilości gazu redukującego co przy propanie, zużycie gazu miejskiego musi być 6-krotnie a gazu ziemnego 4-krotnie większe.

9.2. Materiały użyte do badań

9.2.1. Proszek miedzi

Do badań użyto rozpylanego proszku miedzi M1E o najmniejszym utlenieniu ziarn tj. otrzymanego przy ciśnieniu azotu 0,9MPa i przy użyciu urządzenia rozpylającego PW2. Skład granulometryczny proszku podano w tabeli 7 a kształt jego ziarn na rys.23a. Skład ziarnowy frakcji podsitowej /0-40 μm / proszku/tabela 11/ oznaczono na podstawie analizy sedymentacyjnej przeprowadzonej zgodnie z PN-75/H-04939. Użyto do tego celu wagi sedymentacyjnej „Mettler” oraz cykloheksanolu jako cieczy sedymentacyjnej.

Tabela 11

Skład ziarnowy proszku miedzi o granulacji 0-40 μm
oznaczony na podstawie analizy sedymentacyjnej

Zawartość frakcji w klasie ziarnowej % cięż						
0-2 μm	2-5 μm	5-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	30-40 μm	40-50 μm
0,37	1,5	8,95	38,72	22,98	17,8	9,68

Z wyników analizy sedymentacyjnej widać, że w badanym proszku o granulacji 0-40 μm najmniej jest ziarn z przedziału 0-5 μm a najwięcej z przedziału 10-20 μm . Udział w tym proszku klasy ziarnowej 40-50 μm świadczy o tym, że występują ziarna zgrzane z sobą, które przechodzą przez sito o średnicy oczka 40 μm lecz wagowo odpowiadają klasie ziarnowej 40-50 μm .

Na podstawie analizy sedymentacyjnej ustalono dolną granulację proszku 5 μm a górną przyjęto 160 μm zgodnie z zaleceniami autorów prac [9,26] .

Dla wybranego proszku wykonano badania składu chemicznego metodą absorpcji atomowej na aparacie firmy Perkin-Elmer oraz - wilgotności w/g PN-71/H-04943.

Tabela 12

Skład chemiczny oraz wilgotność rozpylanego proszku
miedzi gat. M1E

Składnik podstaw. Cu %	Zawartość zanieczyszczeń %							Wilgotność %
	Sb	As	Pb	Ni	Fe	Zn	Sn	
99,88	0,002	0,001	0,008	0,003	0,038	0,004	0,003	0,08

Skład chemiczny rozpylanego proszku miedzi odpowiada składowi miedzi gat. M1E zgodnie z PN-77/H-82120.

Jego wilgotność 0,08 % jest trzykrotnie mniejsza od średniej wartości wilgotności /0,24 %/ elektrolitycznego proszku miedzi.

Do badań nie stosowano elektrolitycznego proszku miedzi produkowanego przez Zakłady Metalurgiczne w Trzebini z uwagi na:

- większy stopień utlenienia ziarn proszku
- bardzo rozbudowaną powierzchnię ziarn, co wymagało przy sporządzaniu past używania dwukrotnie większych ilości środka wiążącego i rozpuszczalnika, niż w przypadku stosowania rozpylanego proszku miedzi,
- małą gęstość nasypową proszku i wynikającą stąd bardzo małą gęstość past.

9.2.2. Środek wiążący i rozpuszczalnik

Środek wiążący i rozpuszczalnik do beztopnikowej pasty miedzianej wybrano doświadczalnie.

W tym celu sporządzono szereg mieszanin/past/o wadze ok. 100 g, składających się z 80g proszku miedzi, środka wiążącego i rozpuszczalnika. Jako kryteria wyboru środka wiążącego przyjęto: łatwość dozowania sporządzonych mieszanin, ich przyczepność do podłoża, odporność na sedymentację, zachowanie się pasty w próbie grzania, jej rozplýwność oraz ilość pozostałości środka wiążącego po próbie rozplýwności. Przy wyborze uwzględniono również cenę środka wiążącego oraz jego dostępność w handlu. Dozowanie past sprawdzano przy użyciu dozownika ręcznego /strzykawki lekarskiej/ o pojemności 20 cm³ i o średnicy otworu dozującego $\varnothing$ 1,5 mm. Miarą przyczepności pasty do podłoża była zdolność do utrzymania się kropli pasty o objętości 0,5 cm³ na powierzchni stalowej płytki ustawionej pionowo. Odporność na sedymentację badano jak w pkt.5.3 niniejszej pracy. Próbę grzania i rozplýwności, próbek pasty o wadze 0,1g umieszczonych na stalowych płytkach o wymiarach 50x50x1 mm, przeprowadzono w tunelowym przelotowym piecu opisanym w pkt.9.1.

Wszystkie badane substancje /środki wiążące past/ podzielono na dwie grupy:

Pierwsza grupa zawierała związki rozpuszczalne w wodzie takie jak: polialkohol winylowy, sól sodowa karboksymetylocelulozy, skrobia, dekstryna i żelatyna.

Drugą grupę stanowiły związki nierozpuszczalne w wodzie takie jak: polistyren rozpuszczony w ksylenie, polimetakrylan metylu i butylu rozpuszczone w octanie etylu, polioctan winylu rozpuszczony octanem etylu i toluenem, tereftalan dwumetylu rozpuszczony ftalanem benzylowo-butylovym oraz żywice epoksydowe.

Używano także we wstępnych badaniach, jako środków wiążących: wazeliny, gliceryny, glikoli oraz kleju nitro-celulozowego.

Z wszystkich przebadanych substancji, najlepszym środkiem wiążącym beztopnikowej pasty miedzianej, okazał się glikocel-sól sodowa karboksymetylocelulozy. Pastę taką można było łatwo dozować a poza tym pasta nie spływała z pionowych powierzchni i nie sedymentowała.

W próbie grzania, naniesiona pasta nie zmieniała kształtu i nie zmieniała swojej objętości /puchnięcie pasty lub rozpływanie po powierzchni/.

Powierzchnia rozpułnionego proszku miedzi z pasty była czysta bez pozostałości środka wiążącego, a wielkością była bardzo zbliżoną do powierzchni rozpułnienia proszku miedzi bez środka wiążącego.

Gorsze własności, od pasty miedzianej z glikocelem, miały pasty sporządzone przy użyciu drugiej grupy związków, a to z uwagi na:

- palność past /tzn. użytych związków i rozpuszczalników/ i wydzielanie się przy tym dużych ilości dymów /wszystkie badane substancje/
- zwiększanie objętości pasty /puchnięcie pasty/ w próbie grzania /żywice epoksydowe, polistyren, polimetakrylan, metylu, butylu oraz klej nitro-celulozowy/.
- rozlewanie się pasty oraz ściekanie z powierzchni próbek wskutek utraty lepkości pod działaniem temperatury /wazelina, gliceryna, glikole, olej wazelinowy, parafinowy oraz oleje roślinne,

- bardzo szybkie wysychanie past, powodujące częste zatykanie otworu dozownika /klej nitro-celulozowy, polimetakrylan butylu oraz metylu/.

Wybrany środek wiążący, sól sodowa karboksymetylocelulozy o wzorze $C_6H_7O_2/OH/_{3-n}/OCH_2COONa/_{n}$, otrzymywany jest przez eteryfikację uprzednio zalkalizowanej celulozy solą sodową kwasu chlorooctowego. Produkowany jest w postaci proszku przez Zakłady Tworzyw i Farb „Pronit” w Pionkach. W handlu występuje pod nazwą glikocel techniczny.

Glikocel techniczny zawiera ok. 19 % chlorków, głównie chlorku sodu NaCl.

Oczyszczanie glikocelu technicznego z NaCl, metodą kolejnych przemywań metanolem, przeprowadza Spółdzielnia Chemiczna „Xenon” w Łodzi.

W pracy używano glikocelu oczyszczonego o następujących właściwościach:

- | | |
|-------------------------------|---------|
| - zawartość NaCl | 0,6 % |
| - wilgotność | 7,7 % |
| - pH 2% roztworu wodnego | 6,7 % |
| - lepkość 2% roztworu wodnego | 83,7 cP |

9.2.3. Środki uplastyczniające

Jako substancji uplastyczniających /plastyfikatorów/ przy sporządzaniu beztopnikowych past miedzianych użyto następujących substancji:

- glikolu trójetylenowego
- ftalanu dwubutylu
- oleju parafinowego.

Glikol trójetylenowy jest cieczą o temperaturze topnienia 268K /-5°C/ i o gęstości 1127,4 kg/m³ w temperaturze 288K /15°C/.

Rozpuszcza się w wodzie i alkoholach. Temperatura wrzenia glikolu trójetylenowego wynosi 549K /276°C/, a prężność par w temperaturze 293K /20°C/ wynosi 5865 Pa /43,99 mm Hg/. [50]

Ftalan dwubutylu^{jest} cieczą oleistą o ograniczonej rozpuszczalności w H₂O /w 100 ml H₂O rozpuszcza się 0,04g ftalanu/. Jego gęstość w temperaturze 293K /20°C/ wynosi 1183 kg/m³, a temperatura wrzenia 613K /340°C/. Prężność par ftalanu dwubutylu w temp. 293K jest równa $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa / 10^{-4} mmHg/. [50]

Olej parafinowy jest cieczą bezbarwną, bez zapachu, nie rozpuszczalną w wodzie. Rozpuszcza się natomiast w benzynie i gorących alkoholach. Otrzymywany jest przez rafinację olejowych produktów destylacji ropy naftowej, przy wcześniejszym usunięciu z nich środków kwaśnych i zasadowych. Gęstość oleju parafinowego w temperaturze 293K wynosi 879 kg/m³ a temperatura wrzenia 633K /360°C/.

9.3. Skład past i technologia ich sporządzania

W celu wyboru optymalnego składu beztopnikowej pasty miedzianej sporządzono dziewięć próbek past o składzie podanym w tabeli 13. Dziesiątą badaną pastą była beztopnikowa pasta miedziana o symbolu ML200 firmy Mahler z RFN, o nieznanym składzie. Pasta nr 1 zawiera 85,5 % proszku miedzi o granulacji 5-160 μm, 2 % glikocelu i 12,5 % wody. Pasty nr 2,3,4 mają taką samą zawartość proszku miedzi i glikocelu co pasta nr 1 lecz mniejszą o 2,5 % zawartość wody, zamiast której do nich dodano odpowiedniego plastyfikatora. Pozostałe pasty /5-9/ mają nieco mniej glikocelu i nieco więcej wody.

Tabela 13

Skład badanych past

Numer pasty	Składniki past w % wagowych					
	rozpyl. proszek miedzi 5-160µm	glikocel oczyszczony	woda destylowana	glikol trójetylenowy	olej parafinowy	ftalan dwubutyli
Pasta 1	85,5	2	12,5	-	-	-
Pasta 2	85,5	2	10,0	2,5	-	-
Pasta 3	85,5	2	10,0	-	2,5	-
Pasta 4	85,5	2	10,0	-	-	2,5
Pasta 5	86,0	1,5	12,5	-	-	-
Pasta 6	86,5	1	12,5	-	-	-
Pasta 7	85,5	1,5	13,0	-	-	-
Pasta 8	87,5	1	11,5	-	-	-
Pasta 9	86,3	1,2	12,5	-	-	-
Pasta 10	pasta ML200 firmy Mahler z RFN					

Technologia sporządzania past polegała na przygotowaniu najpierw glikocelu z wodą w konsystencji żelu, a następnie na mieszaniu go z proszkiem miedzi.

W tym celu do odmierzonej ilości wody wsypywano powoli odważoną ilość glikocelu /kolejność zalecana przez producenta glikocelu/ i mieszano przez 15 minut, w urządzeniu mieszającym własnej konstrukcji, przy obrotach mieszadła 450 obr/min. Następnie do przygotowanego roztworu glikocelu dodawano proszek miedzi i całość mieszano przez 30 minut.

W pastach nr 2,3 i 4 /z plastyfikatorem/, proszek miedzi mieszano najpierw z plastyfikatorem przez 30 min a następnie przez 30 minut z roztworem glikocelu.

Przyjęte obroty mieszadła i czas mieszania były wystarczające do uzyskania jednorodnej konsystencji pasty.

Przygotowane do badań próbki past miały wagę 0,5 kg. Wyboru odpowiedniego składu pasty dokonano w oparciu o przeprowadzone badania własności reologicznych oraz odporności na sedymentację.

9.4. Badania własności reologicznych past

Krzywe reologiczne /krzywe zależności naprężenia ścinającego τ_r od prędkości ścinania D_r dla poszczególnych past, podane na rys. 26, 27 i 28 wykreślono na podstawie pomiarów przeprowadzonych przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego typu Rheotest 2. Badana w tym urządzeniu pasta, znajduje się w pierścieniowej szczelinie współosiowego układu dwóch cylindrów. Zewnętrzny nieruchomy cylinder, ukształtowany jest jako zbiornik pomiarowy. Natomiast wewnętrzny, obracający się cylinder połączony jest z mechanizmem pomiarowym, który określa wartość momentu obrotowego. W badaniach korzystano z układu cylindrów typu H-H o pojemności 17 cm³ badanej pasty, przeznaczonych do badania substancji o lepkości z przedziału $10^2 - 18 \cdot 10^5$ cP.

Pomiary przeprowadzono przy wzrastającej prędkości ścinania pasty od 0,17 do 72,9 s⁻¹ oraz malejącej od 72,9-0,17 s⁻¹. Czas pomiaru dla określonej prędkości był stały i wynosił 1 minutę. Prędkość obrotową cylindra wewnętrznego /prędkość ścinania/ regulowano dwunastobiegową przekładnią.

Stosowane w pomiarach prędkości ścinania i odpowiadające im prędkości obrotowe cylindra podano w tabeli 14.

Tabela 14

Prędkości ścinania i odpowiadające im prędkości obrotowe
wewnętrznego cylindra pomiarowego

Prędkość ścianania $D_r \text{ s}^{-1}$	0,17	0,3	0,5	0,9	1,5	2,7	4,5	8,1	13,5	24,3	40,5	72,9
Prędkość obrotowa cylindra obr/min	$\frac{5}{18}$	0,5	$\frac{5}{6}$	1,5	2,5	4,5	7,5	13,5	22,5	40,5	67,5	121,5

Napężenie ścinające τ_r obliczano z wzoru 34

$$\tau_r = z \cdot \alpha \quad \text{Pa} \quad /34/$$

gdzie: z - stała viskozymetru - 27,76 $\frac{\text{Pa}}{\text{działka}}$

α - wskazanie viskozymetru działka

Natomiast lepkość pasty η obliczano na podstawie wzoru 35

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 10^3 \quad \text{cP} \quad /35/$$

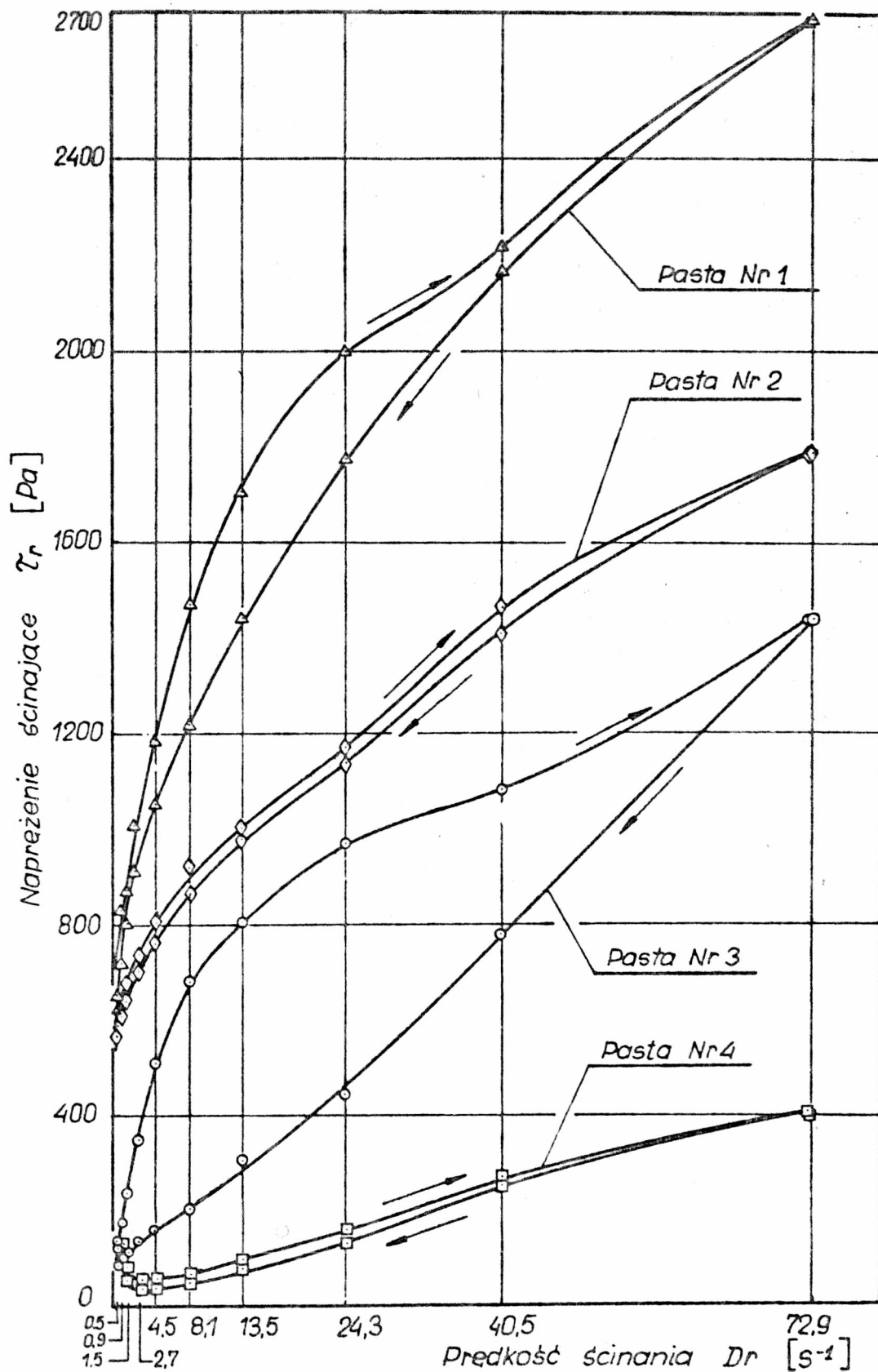
gdzie:

D_r - prędkość ścinania s^{-1}

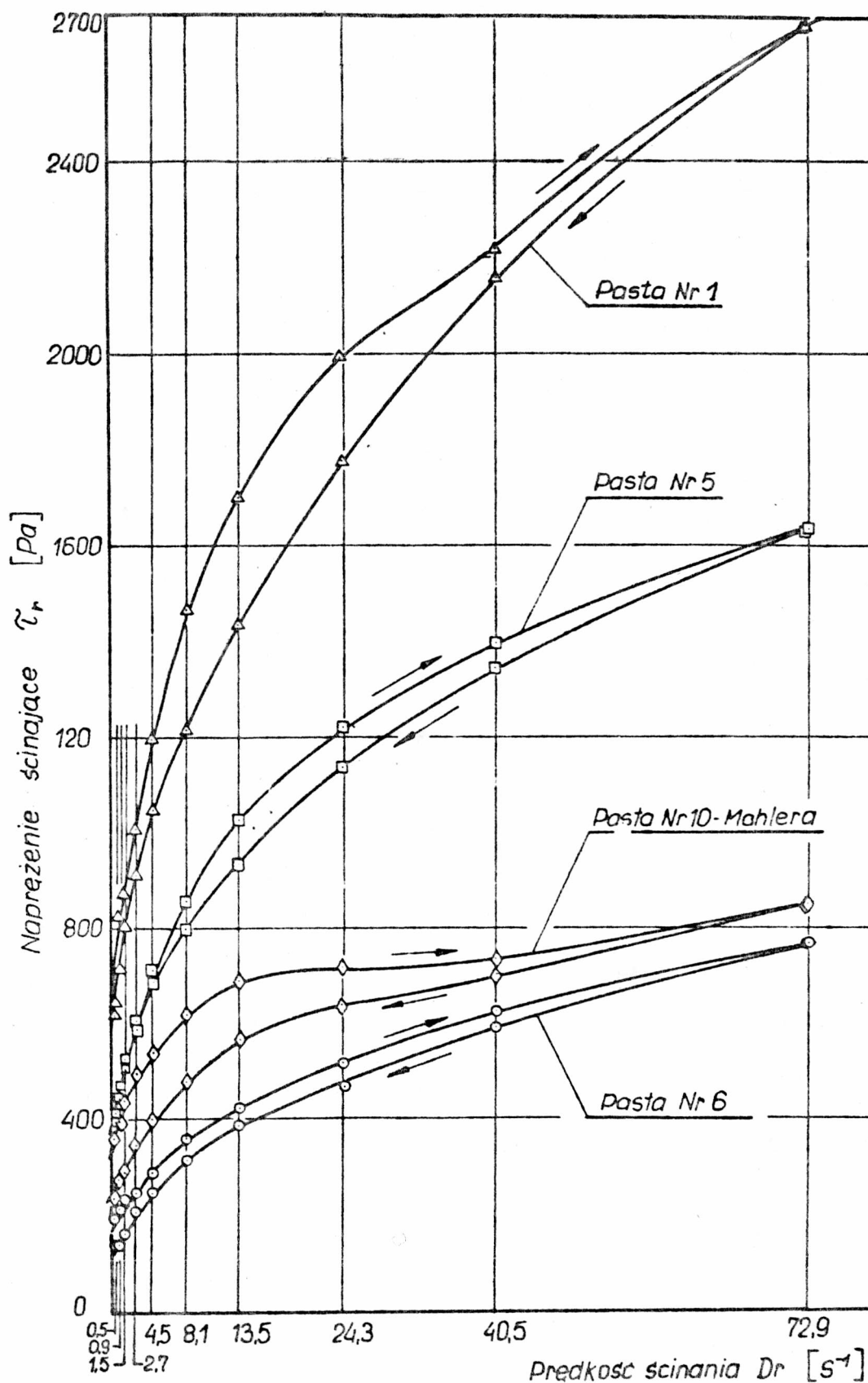
Z przeprowadzonych pomiarów własności reologicznych wynika, że wszystkie badane pasty są tiksotropowe tzn. charakteryzują się podwójną krzywą reologiczną tzw. pętlą histerezy.

Z porównania krzywych reologicznych past nr 1,2,3 i 4 /rys.26/ widać, że użyte w pastach nr 2,3 i 4 środki uplastyczniające obniżają znacznie ich lepkość /mniejsze wartości naprężeń ścinających przy określonych prędkościach ścinania/. Największe obniżenie lepkości wywołuje ftalan dwubutylu. Olej parafinowy oprócz obniżania lepkości pasty zwiększa także jej tiksotropowość /bardziej oddalone są od siebie krzywe reologiczne/.

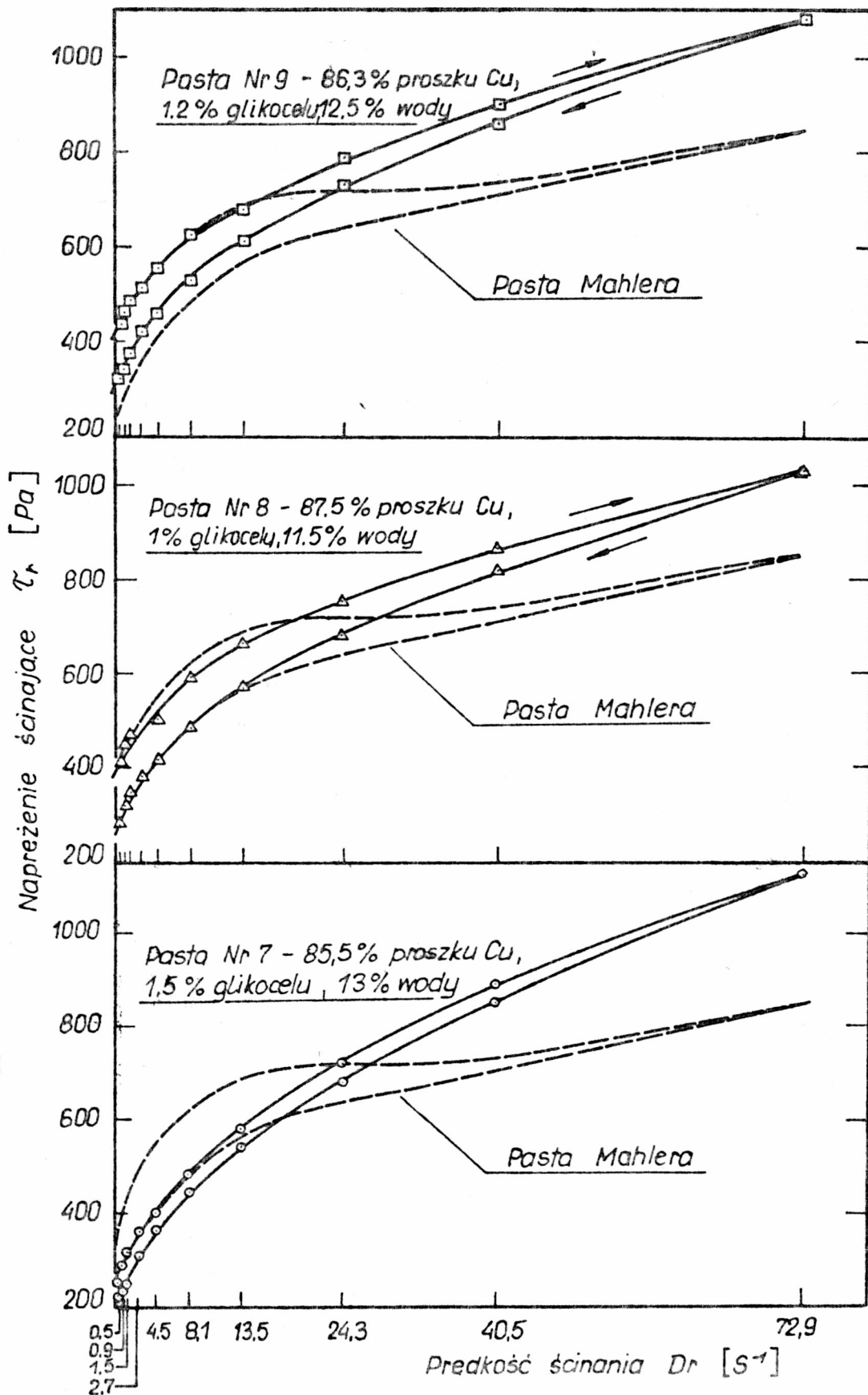
Fonauto maleje przyczepność do podłoża past ze środkiem uplastyczniającym.



Rys.26 Krzywe reologiczne past nr. 1, 2, 3 i 4



Rys.27 Krzywe reologiczne past nr. 1, 5, 6 i 10



Rys.28 Krzywe reologiczne past nr. 7,8,9 oraz pasty Mahlera

Zmniejszona, w składzie past nr 5 i 6, ilość glikocelu wynosząca odpowiednio 1,5 % i 1%, przy stałej ilości wody 12,5 % powoduje zmniejszenie lepkości oraz tiksotropowości tych past, w porównaniu do pasty nr 1 zawierającej 2% glikocelu i 12,5 % wody /rys.27. Krzywa reologiczna pasty nr 10 /firmy Mahler/ podana na rys.27 znajduje się pomiędzy krzywymi reologicznymi past nr 5 i 6.

Wynika stąd wniosek, że chcąc własnościami reologicznymi opracowywanej pasty zbliżyć się do własności reologicznych pasty Mahlera należy:

- do składu pasty nr 5 dodać więcej wody /pasta nr 7/
- do składu pasty nr 6 dodać mniej wody /pasta nr 8/ lub więcej glikocelu /pasta nr 9/.

Otrzymane krzywe reologiczne dla tych past /pasty nr 7,8 i 9/ podano na rys. 28.

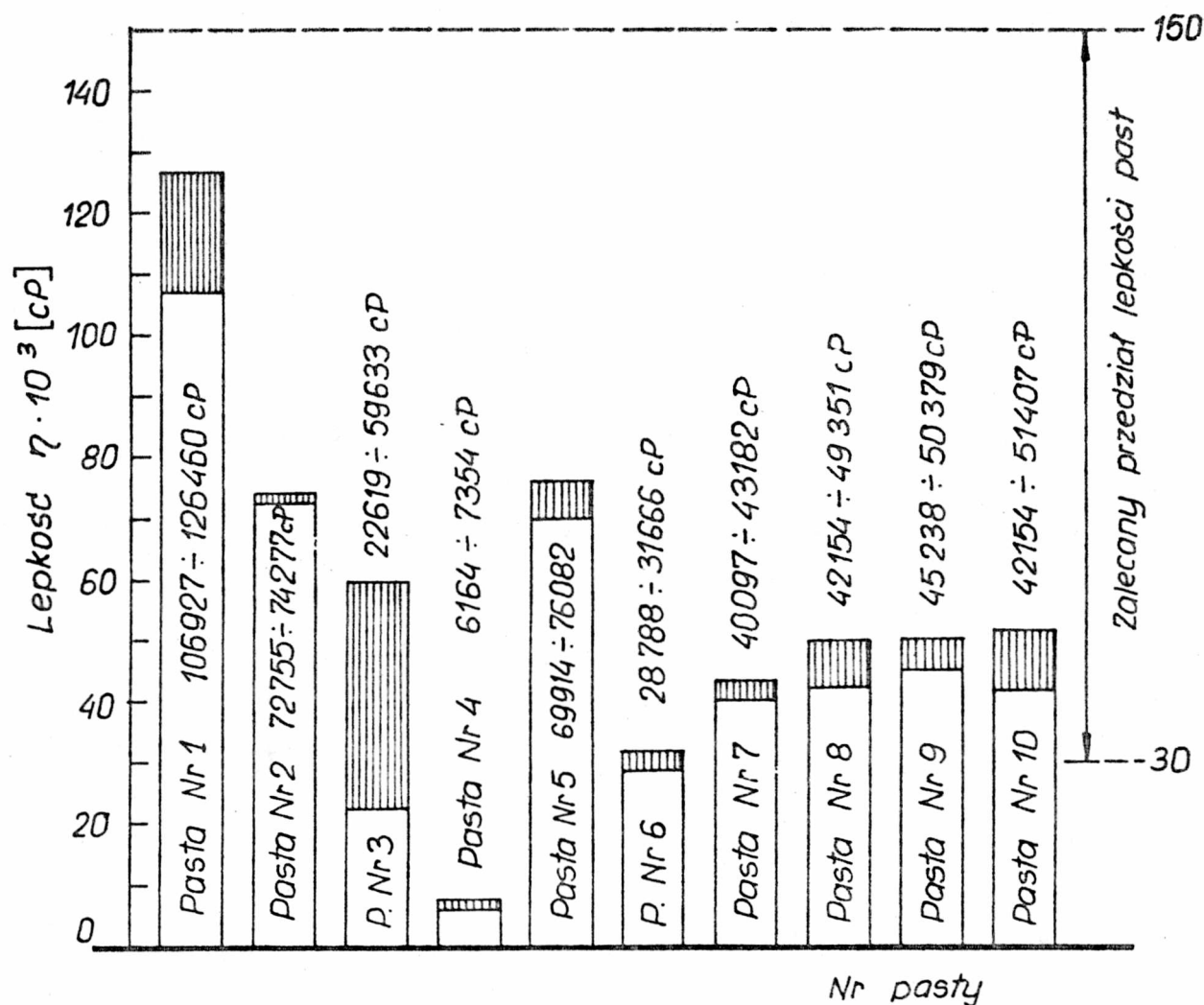
Z przebiegu tych krzywych widać, że dla prędkości ścinania z przedziału $0,17-24,3 \text{ s}^{-1}$ lepkość badanych past odpowiada w przybliżeniu lepkości pasty Mahlera.

Dla wyższych prędkości ścinania $40,5$ i $72,9 \text{ s}^{-1}$, lepkość badanych past jest większa niż pasty Mahlera.

Zazwyczaj jednak prędkości ścinania past, występujące podczas ich dozowania nie przekraczają wartości $13,5 \text{ s}^{-1}$.

Stąd też, można pominąć w rozważaniach wyniki lepkości otrzymane przy dużych wartościach $/40,5$ i $72,9 \text{ s}^{-1}/$ prędkości ścinania.

Na rys.29 podano wartości lepkości wszystkich badanych past, określone przy prędkości ścinania $13,5 \text{ s}^{-1}$ /prędkość obrotowa cylindra pomiarowego $22,5 \text{ obr/min}/$. Zaznaczono również na tym rysunku zalecany przez literaturę przedział lepkości past.



Rys.29 Lepkość badanych past wyznaczona przy prędkości ścinania $13,5 \text{ s}^{-1}$ /prędkość obrotowa cylindra pomiarowego 22,5 obr/min.

Dolna granica przedziału wynosząca 30000 cP wynika z pierwszego kryterium stosowanego przy wyborze własności reologicznych past, a mianowicie odporności past na sedymentację.

Jak wykazały badania, pasty o lepkości poniżej 28500 cP nie są odporne na sedymentację.

Górna granica zalecanego przedziału wynosząca 150000 cP wynika najprawdopodobniej z drugiego kryterium wyboru, którym jest łatwość dozowania pasty. Wraz ze wzrostem lepkości pasty rośnie opór jaki stawia ona podczas dozowania. A to z kolei, wymaga stosowania znacznie wyższych ciśnień powietrza przy jej dozowaniu. Prawdopodobnie skład pasty Mahlera o lepkości mieszczącej się w dolnej granicy zalecanego przedziału dobrano w/g powyższych kryteriów wyboru.

Uwzględniając również wymienione kryteria wyboru własności reologicznych past, przy opracowywaniu składu beztopnikowej pasty miedzianej, do dalszych badań odporności na sedymentację, wybrano cztery pasty o nr 6,7,8 i 9 oraz pastę Mahlera.

9.5. Gęstość past i odporność na sedymentację

Do wyznaczania gęstości past stosowano pojemnik o objętości 10 cm³. Pojemnik pusty oraz z pastą ważono przy użyciu wagi typ WA-31 o dokładności ważenia 0,0001g. Gęstość pasty określono jako stosunek różnicy mas do objętości pojemnika. Wyznaczono ją bezpośrednio po sporządzeniu pasty.

Odporność past na sedymentację badano pobierając próbki pasty z wierzchu oraz dna naczynia, po trzy tygodniowym jej przechowywaniu w szczelnie zamkniętym szklanym naczyniu o średnicy 40 mm. Przy badaniu odporności na sedymentację korzystano z tego samego pojemnika i wagi co przy wyznaczaniu gęstości past.

Wyniki pomiarów gęstości oraz odporności na sedymentację jako średnie z 5-ciu pomiarów podano w tabeli 15.

Tabela 15

Wyniki pomiarów gęstości i odporności na sedymentację

Numer badanej pasty	Gęstość pasty kg/m^3	Odporność na sedymentację			Uwagi
		miejsce pobrania pasty	gęstość kg/m^3	różnica gęstości %	
Pasta 6	4525	z wierzchu z dna	4461 4608	- 1,41 + 1,83	nie odporna
Pasta 7	4364	z wierzchu z dna	4331 4400	- 0,76 + 0,83	odporna
Pasta 8	4625	z wierzchu z dna	4599 4659	- 0,56 + 0,74	odporna
Pasta 9	4492	z wierzchu z dna	4473 4519	- 0,42 + 0,60	odporna
Pasta 10 Mahlera	3826	z wierzchu z dna	3814 3851	- 0,31 + 0,65	odporna

Z przeprowadzonych pomiarów gęstości past wynika, że wraz ze wzrostem ilości glikocelu w pastce, maleje jej gęstość. Związane jest to z luźniejszym rozłożeniem ziarn proszku miedzi w zwiększonej objętości roztworu glikocelu.

Badania odporności na sedymentację wykazały, że z wyjątkiem pasty nr 6 pozostałe pasty są odporne na sedymentację. Różnice w ich gęstości nie przekraczają wartości $\pm 1\%$. Najbardziej odporną na sedymentację jest pasta nr 9 i jej skład uznano za optymalny. Pastę tą, oznaczoną symbolem F1RCu stosowano w dalszych badaniach: rozpląwności, własności kapilarnych, wytrzymałości złącz oraz używano przy testowaniu urządzenia dozującego.

9.6. Rozpływność i własności kapilarne

Próbe rozpływności przeprowadzono na próbkach ze stali St3S o wymiarach 100x100x1, w tunelowym piecu opisanym w pkt.9.1. Na środku próbek odtłuszczonych trójchloroetylenem, umieszczono /zgodnie z normą japońską JIS nr Z-3191-1963 [51]/ po 0,116 g pasty zawierającej 0,1 g proszku miedzi. Wykonano również, dla celów porównawczych, próby rozpływności miedzi gat. M1E, dla której kawałki o wadze 0,1 g cięte były z drutu o średnicy 1,8 mm. Chropowatość powierzchni próbek określona za pomocą profilografometru TAYLOR-HOBSON /prod.angielskiej/ wynosiła $Ra = 0,70-0,92 \mu m$. Powierzchnię rozpląnięcia mierzono planimetrem biegunowym typ PL1 a wyniki pomiarów podano w tabeli 16.

Tabela 16

Wyniki próby rozpływności

Rodzaj badanego materiału	Masa próbki g	Powierzchnie rozpląnięcia mm ²
Pasta P1RCu	0,116 /0,1g proszku/	1980 - 2410
Drut gat.M1E Ø 1,8 mm	0,1	870 - 1480

Jak widać z podanych w tabeli 16 wyników, powierzchnia rozpląnięcia miedzi /w postaci proszku/ z pasty, jest prawie dwukrotnie większa od powierzchni rozpląnięcia miedzi tego samego gatunku lecz w postaci litego kawałka.

Wynikającą z pomiarów różnicę powierzchni rozpląnięcia postanowiono wyjaśnić po przez przeprowadzenie obserwacji rozpląwania się miedzi z pasty i z drutu.

Ponieważ obserwacja rozpływania się miedzi w piecu jest niemożliwa, przeprowadzono ją podczas ogrzewania próbek palnikiem acetylenowo-tlenowym. Stalowe płytki z naniesioną pastą oraz kawałkiem drutu z M1E i dodanym w obu przypadkach topnikiem podgrzewano palnikiem od dołu.

Zaobserwowano w przypadku pasty, że po osiągnięciu przez powierzchnię płytki właściwej temperatury, najpierw topią się i rozpływają drobne cząstki proszku a następnie większe. W międzyczasie zachodzi również zjawisko /koagulacji/ łączenia się cząstek w większe, które rozpływają się jako ostatnie. Przypuszczalnie jest znacznie łatwiej, a tym samym na większą powierzchnię, rozplwać się większym cząstkom po powierzchni już uprzednio zwilżonej.

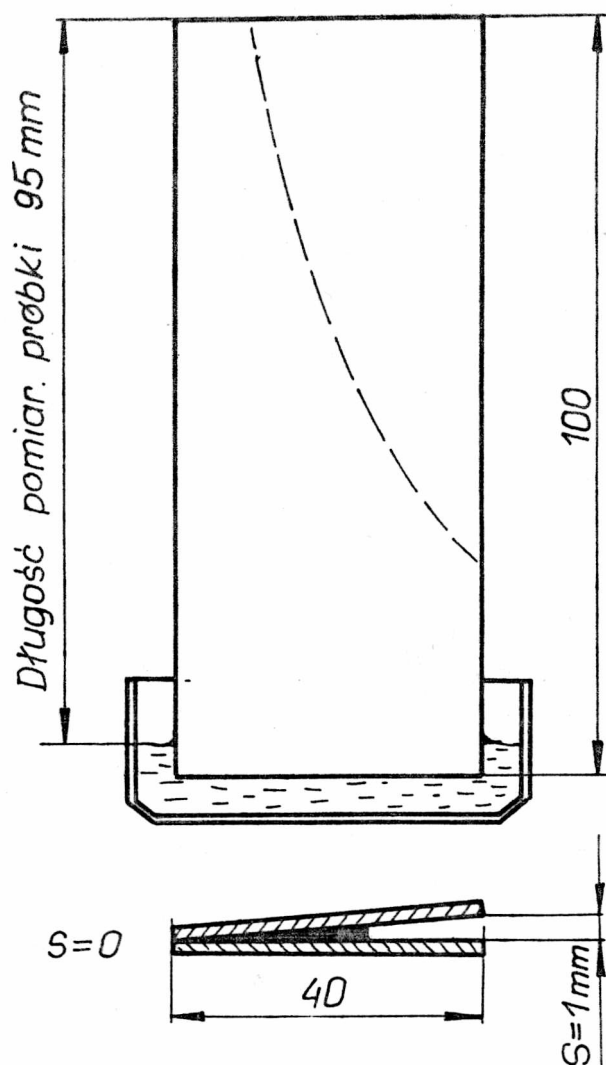
W przypadku miedzi w postaci jednego kawałka najpierw tworzy się z niego kulka, która następnie całą swą masą rozplwała się po powierzchni.

Własności kapilarne pasty miedzianej P1RCu oraz miedzi M1E w postaci drutu badano posługując się próbkami płytkowymi. Kształt tych próbek oraz wymiary podano na rys.30. Próbki wykonano z blachy St3S o grubości 1 mm i chropowatości powierzchni $Ra = 0,7 - 0,92 \mu m$. Maksymalną wielkość szczeliny wynoszącą 1 mm ustalono za pomocą podkładek z drutu.

Pastę w ilości 100 g lub kawałki drutu z M1E w ilości 86g umieszczono w stalowej miseczce znajdującej się w dolnej części.

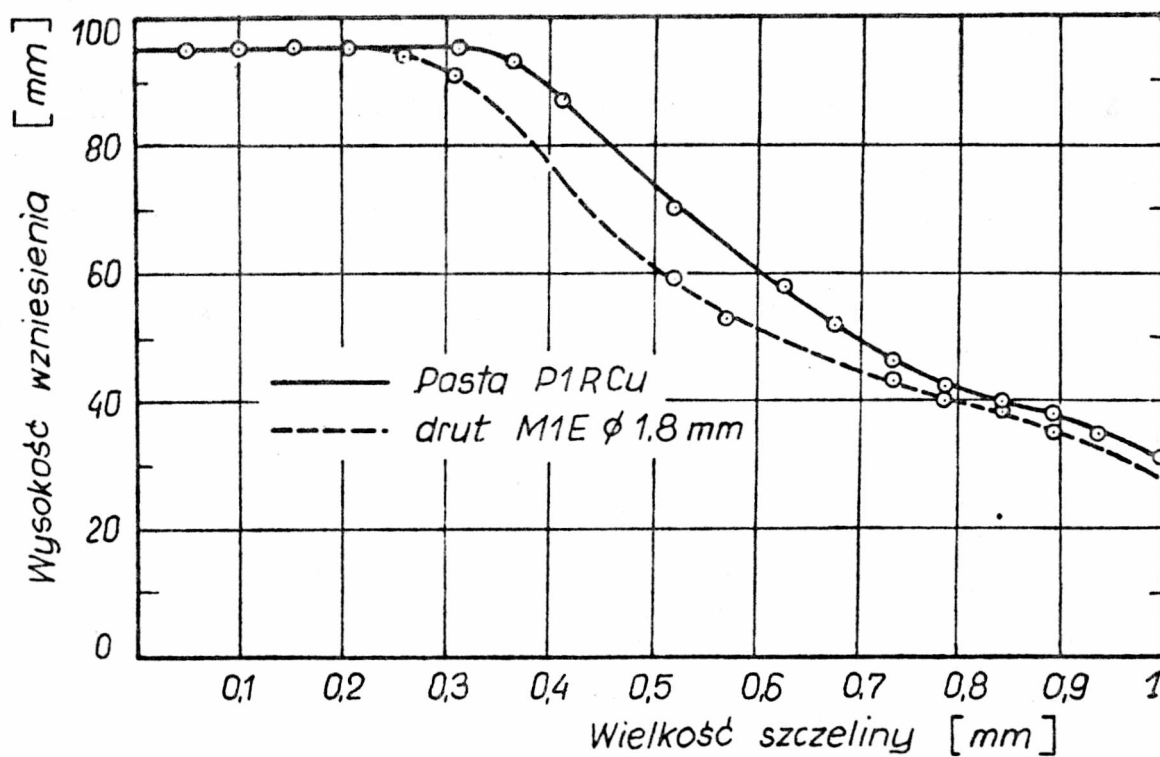
Przygotowane próbki nagrzewano w piecu tunelowym z atmosferą redukującą. Długość pomiarowa próbki po odcięciu miseczki z pozostałą w nim po próbie miedzią, wynosiła 95 mm.

Dla otrzymanych próbek wykonano zdjęcia rentgenowskie i na nich przeprowadzono pomiary wysokości wzniesienia się miedzi.

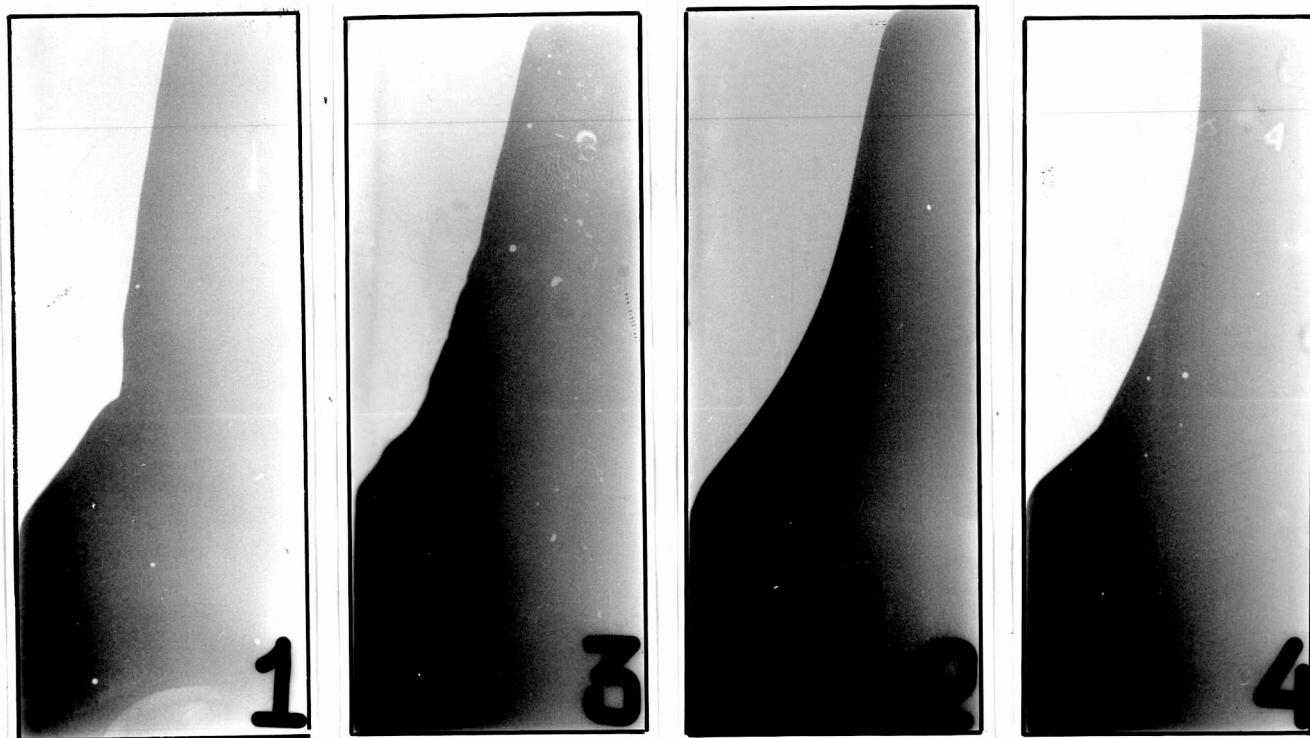


Rys.30 Próbka płytkowa służąca do ustalania wysokości wznoszenia się lutu zależnie od wielkości szczeliny.

Z pomiarów wykreślono krzywe wznoszenia się miedzi na powierzchni stali St3S w funkcji wielkości szczeliny rys.31. Wysokość kapilarnego wzniesienia się miedzi, w zakresie szczelin 0,25-0,8 mm jest większa dla pasty miedzianej P1RCu, w której miedź występuje w postaci proszku niż dla tej samo gatunkowo miedzi w postaci kawałków drutu. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej inny sposób rozpyływania się miedzi w postaci proszku niż miedzi z jednego kawałka, zaobserwowany w próbie rozpywności.



Rys.31 Krzywe kapilarnego wznoszenia się miedzi na stali St3S
w funkcji wielkości szczeliny.



Rys.32 Radiogramy próbek płytkowych ze stali St3S lutowanych
w piecu przelotowym z atmosferą redukującą
1,3 - próbki lutowane pastą miedzianą P1RCu
2,4 - próbki lutowane miedzią M1E

Z podanych na rys.32 przykładowych radiogramów widać, że próbki są bez por i niedolutowań w całym zakresie wielkości szczelin.

9.7. Wytrzymałość na ścinanie połączeń lutowanych pastą miedzianą P1RCu.

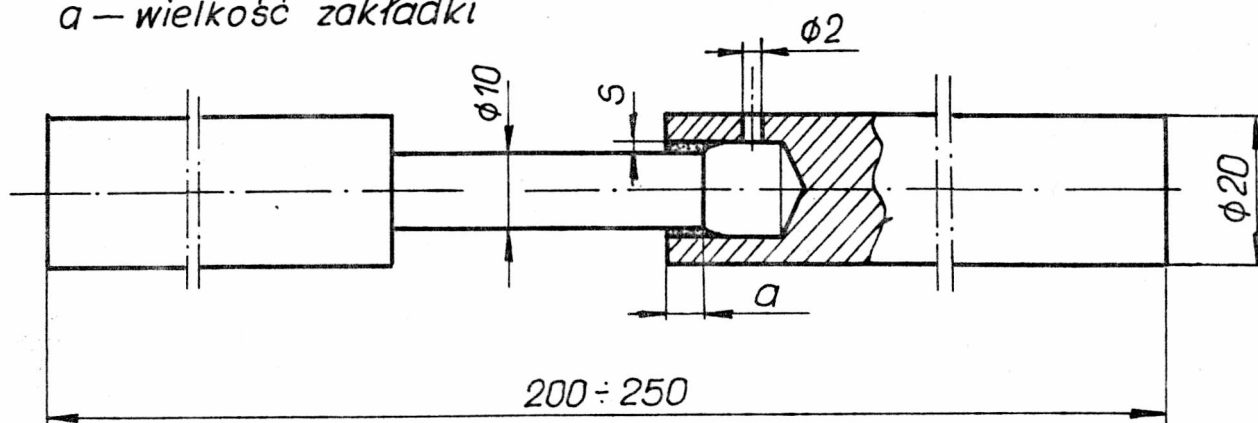
W kraju próba ścinania połączeń lutowanych objęta jest normą PN-67/M-69790 „Próby statyczne rozciągania i ścinania złączy lutowanych”.

Jednak kształt teleskopowej próbki wytrzymałościowej według tej normy, przedstawiony na rys. 33, trudny jest do zastosowania przy lutowaniu piecowym głównie z uwagi na:

- utrudnione współosiowe ustawienie próbek względem siebie bez stosowania specjalnych uchwytów pryzmowych,
- brak możliwości dokładnego /bezpośredniego/ pomiaru wielkości zakładki,
- brak możliwości usunięcia pachwinowego wypływu miedzi we wnętrzu próbki, co bardzo zniekształca wynik, zawyżając wartość wytrzymałości.

s — wielkość szczeliny

a — wielkość zakładki



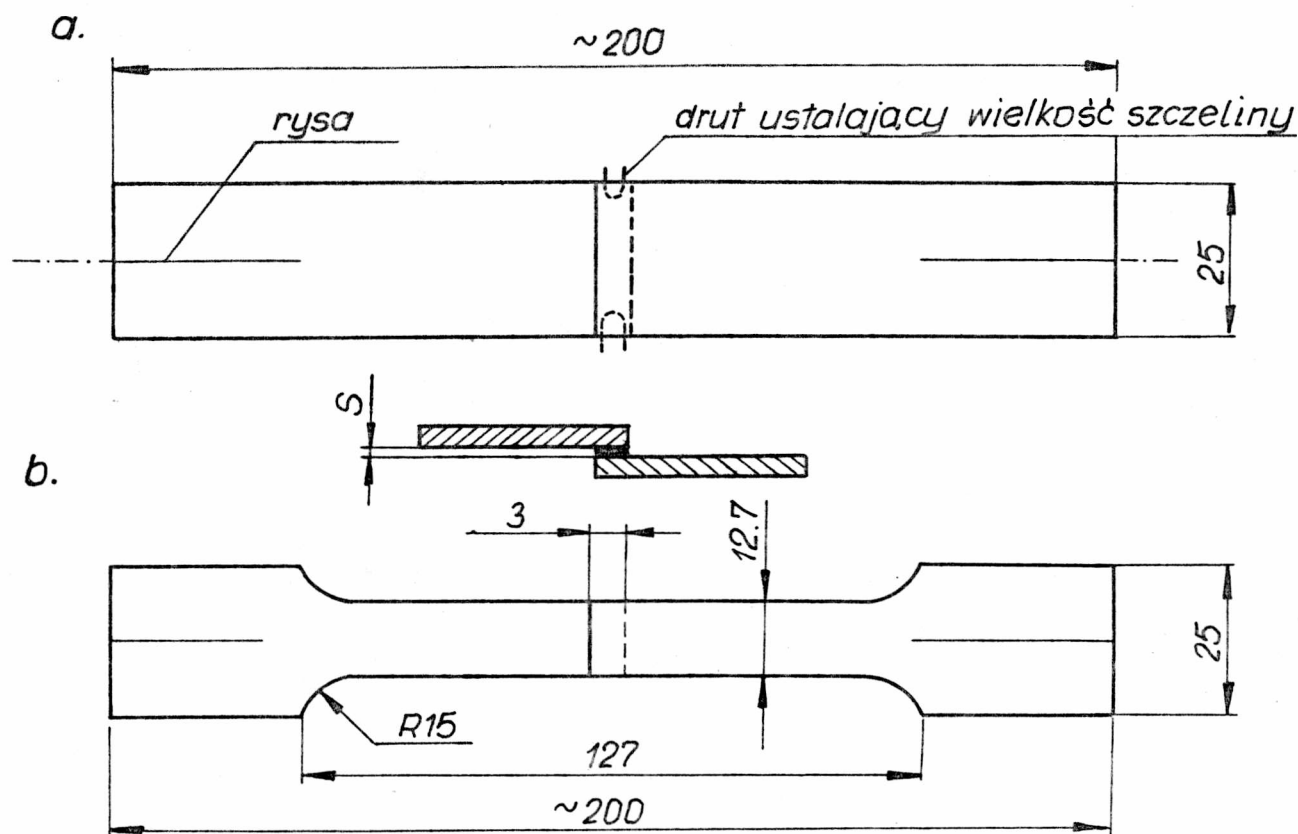
Rys. 33 Próbka do badania wytrzymałości na ścinanie połączeń lutowanych według PN-67/M-69790

Z tych też względów, badania wytrzymałości na ścinanie wykonanych połączeń lutowanych przeprowadzono na próbkach zakładkowych, proponowanych przez AWS /Amerykańskie Stowarzyszenie Spawalników/. Kształt i wymiary tych próbek podano na rys. 34. Próbkę wykonano ze stali St3S o grubości 3 mm i chropowatości powierzchni $R_a = 1,3 - 1,4 \text{ } \mu\text{m}$.

Lutowanie próbek, przy wielkościach szczelin wynoszących: 0,025, 0,05; 0,10; 0,15; 0,2 i 0,3 mm, przeprowadzono w tunelowym przelo-

towym piecu z atmosferą redukującą, opisanym w pkt. 9.1.

Wielkość szczelin 0,05 - 0,3 mm ustalono za pomocą odpowiedniej średnicy elektrotechnicznych drutów oporowych, układanych na brzegach zakładki /rys.34/.



Rys.34 Próbka na ścinanie połączeń lutowanych w/g zaleceń AWS

a - próbka przed lutowaniem

b - próbka po obróbce mechanicznej.

Szczelinę 0,025 mm uzyskiwano przy próbkach leżących bezpośrednio na sobie.

Jako lutu do wykonania złączy używano opracowanej pasty miedzianej o symbolu P1RCu. Przy szczelinach 0,05 i 0,10 mm wykonano także /dla celów porównawczych/ złącza przy użyciu kawałków drutu miedzianego gat.M1E o średnicy 1,8 mm.

Dla każdej wielkości szczeliny wykonano 8 próbek, przyjmując za wynik badania wartość średnią. Przedział ufności średniej obliczono w oparciu o test t - Studenta, przy założeniu poziomu istotności 0,05.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 17 oraz graficznie na rys.35.

Z przedstawionych wyników widać, że wytrzymałość złączy lutowanych pastą miedzianą P1RCu w piecu z atmosferą redukującą, maleje wraz ze wzrostem wielkości szczeliny.

Największą wytrzymałość na ścinanie /282,4 MPa/ mają złącza z najmniejszą szczeliną wynoszącą 0,025 mm. Wynika stąd wniosek, że przy lutowaniu stali węglowych miedzią w piecach z atmosferą redukującą powinny być stosowane bardzo małe wielkości szczelin nie przekraczające 0,1 mm. Podobnego zdania są autorzy pracy [52], którzy zalecają aby szczelina lutownicza do lutowania w piecach z atmosferą ochronną była mniejsza od 0,05 mm. Polecają oni nawet stosowanie pasowania obrotowego zwykłego H8/f9. Zastosowanie w praktyce proponowanego pasowania pozwala na: dokładne ustalenie położenia łączonych części w czasie składowania, transportu i lutowania, wyeliminowanie urządzeń pomocniczych do lutowania /przyrządów/ oraz zmniejszenie zużycia lutu.

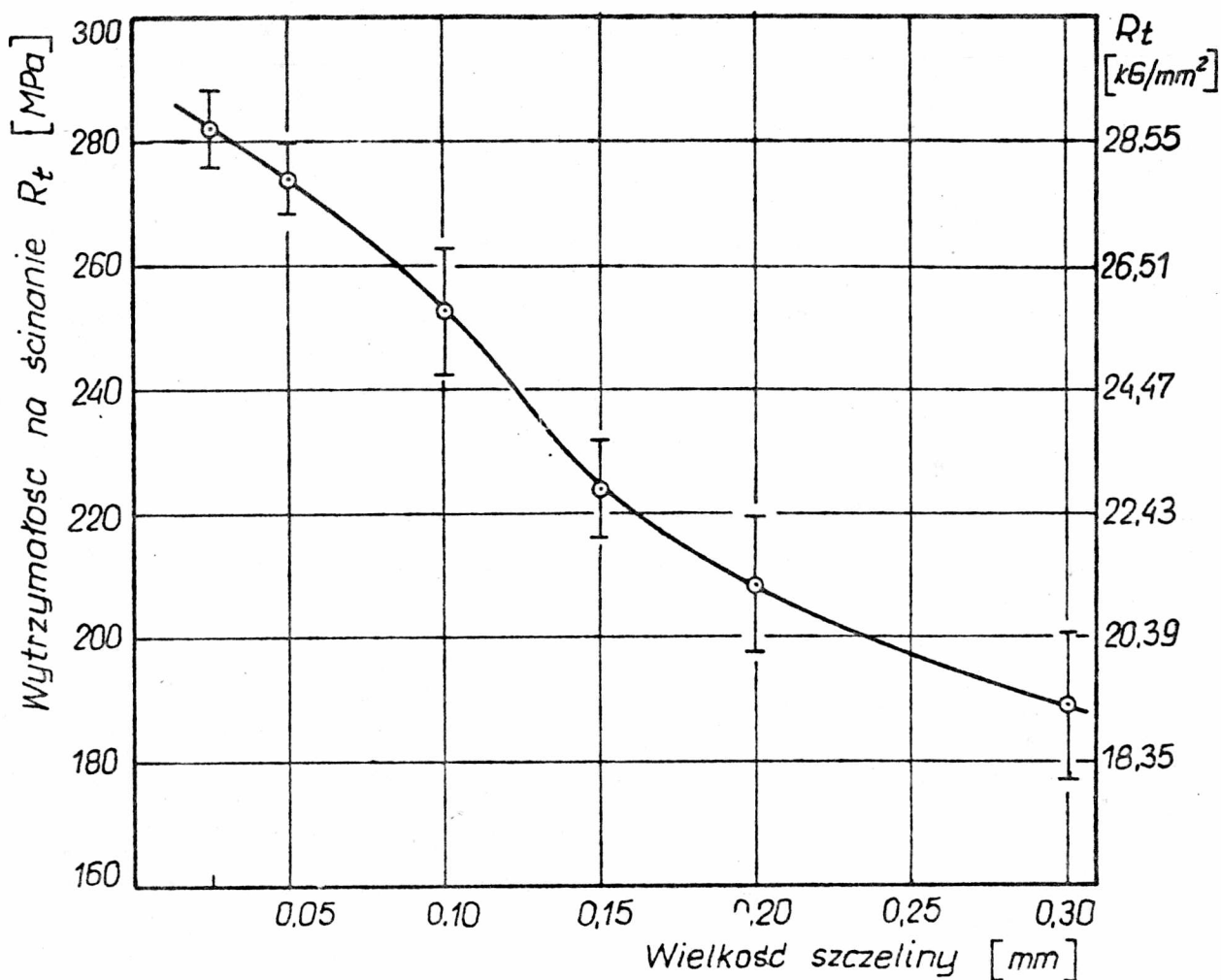
Tabela 17

Wytrzymałość na ścinanie połączeń ze stali St3S lutowanych
w piecu przelotowym z atmosferą redukującą

Rodzaj lutu	Wielkość szczeliny mm	Długość zakładki mm	Wytrzymałość na ścinanie R_t MPa		
			Średnica R_t	Odchylen. standart. $S/R_t/$	Przedział ufności średniej R_t
Pasta miedziana P1RCu	0,025	2,8-2,9	282,4	7,1	276,1-288,7
	0,05	2,8-3,0	274,2	6,2	268,7-279,7
	0,10	2,7-2,9	253,0	11,4	242,8-263,2
	0,15	2,6-3,0	224,1	8,8	216,2-232,0
	0,20	2,7-3,1	208,7	12,5	197,5-219,9
	0,30	2,5-2,9	189,1	13,2	177,3-200,9
Miedź M1E drut $\varnothing 1,8$ mm	0,05	2,6-2,9	276,0	9,1	267,9-284,1
	0,10	2,8-3,2	248,8	14,2	236,1-261,5

Wyniki wytrzymałości na ścinanie dla szczelin 0,05 i 0,10 mm, uzyskane dla złączy lutowanych przy użyciu drutu miedzianego gat. M1E są bardzo zbliżone do wyników otrzymanych dla złączy lutowanych pastą miedzianą P1RCu.

Świadczy to o właściwym doborze środka wiążącego pasty oraz granulacji proszku miedzi z których to wykonana jest pasta P1RCu.



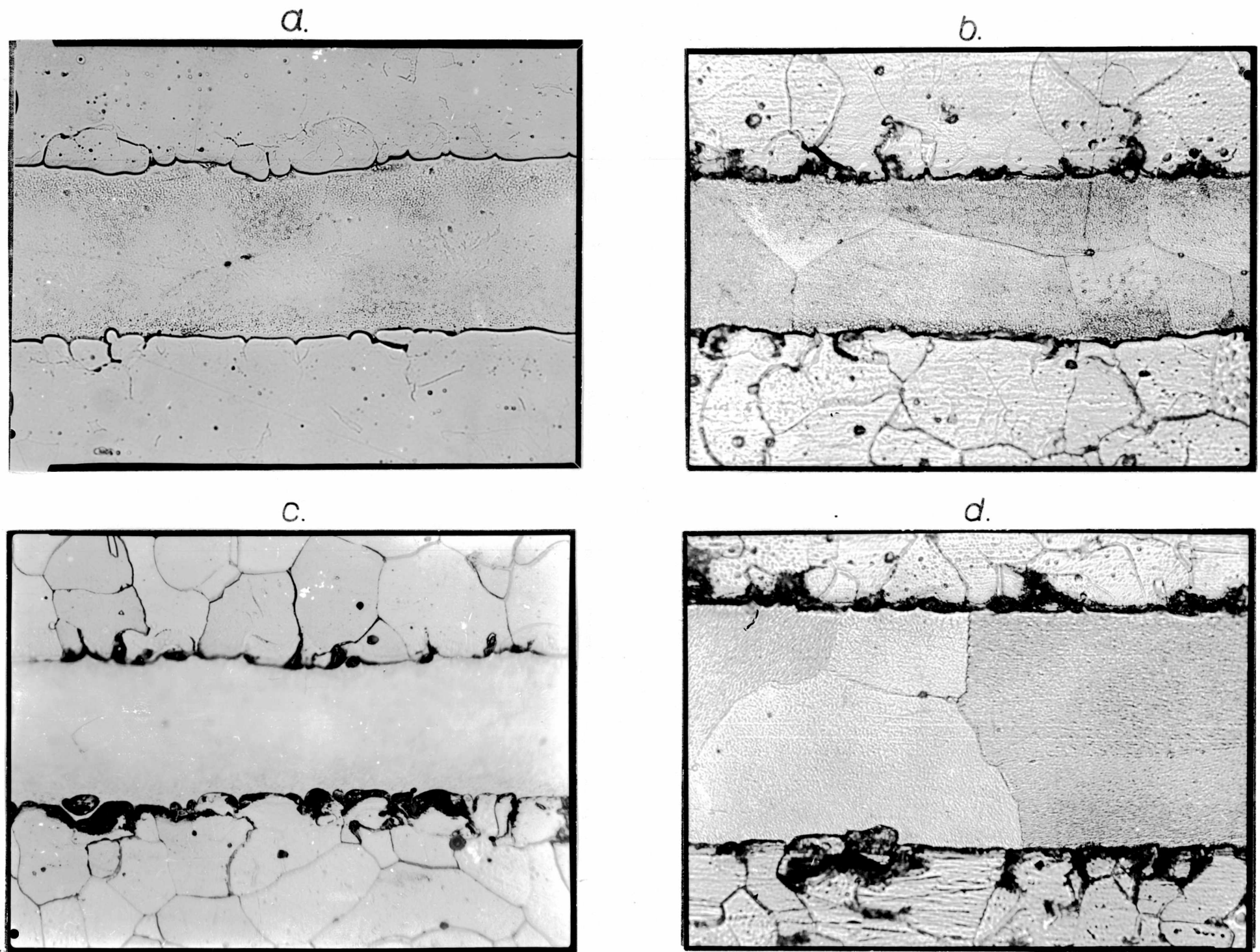
Rys.35 Wytrzymałość na ścinanie złączy ze stali St3S lutowanych pastą miedzianą P1RCu w piecu z atmosferą redukującą w funkcji wielkości szczeliny lutowniczej.

9.8. Badania metalograficzne złączy lutowanych pastą miedzianą P1RCu.

Próbki do badań metalograficznych pobrano ze złączy o wielkości szczeliny 0,05 i 0,1 mm.

Obserwacje nietrawionych mikrostruktur wykazały, że lutowiny są bez wtrąceń tlenkowych, por oraz zażużeń rys.36a. Miedź z pasty dokładnie zwilżyła stalowe podłoże wpływając w najmniejsze szczeliny. Można też zauważyć w lutowninie oderwane cząstki stalowego podłoża. Z przedstawionej na rys.36b mikrostruktury złącza lutowanego z trawionym nitałem podłożem widać, że warstwa dyfuzyjna jest nieregularna. W jednych miejscach bardziej widoczna jest dyfuzja miedzi w głąb ziarn ferrytu w innych wzdłuż granic ziarn. Struktura lutowiny rys.36c,d jest strukturą gruboziarnistą wynikającą z powolnego chłodzenia złącza w tunelu pieca.

Przy większej szczelinie lutowniczej ziarna miedzi są większe.



Rys.36 Mikrostruktury złączy lutowanych przy użyciu beztopnikowej pasty miedzianej P1RCu pow.500x
a - próbka nietrawiona c - próbka trawiona Mi17Cu, szczelina lutownicza 0,05 mm
b - próbka trawiona nitałem d - próbka trawiona Mi17Cu, szczelina lutownicza 0,10 mm

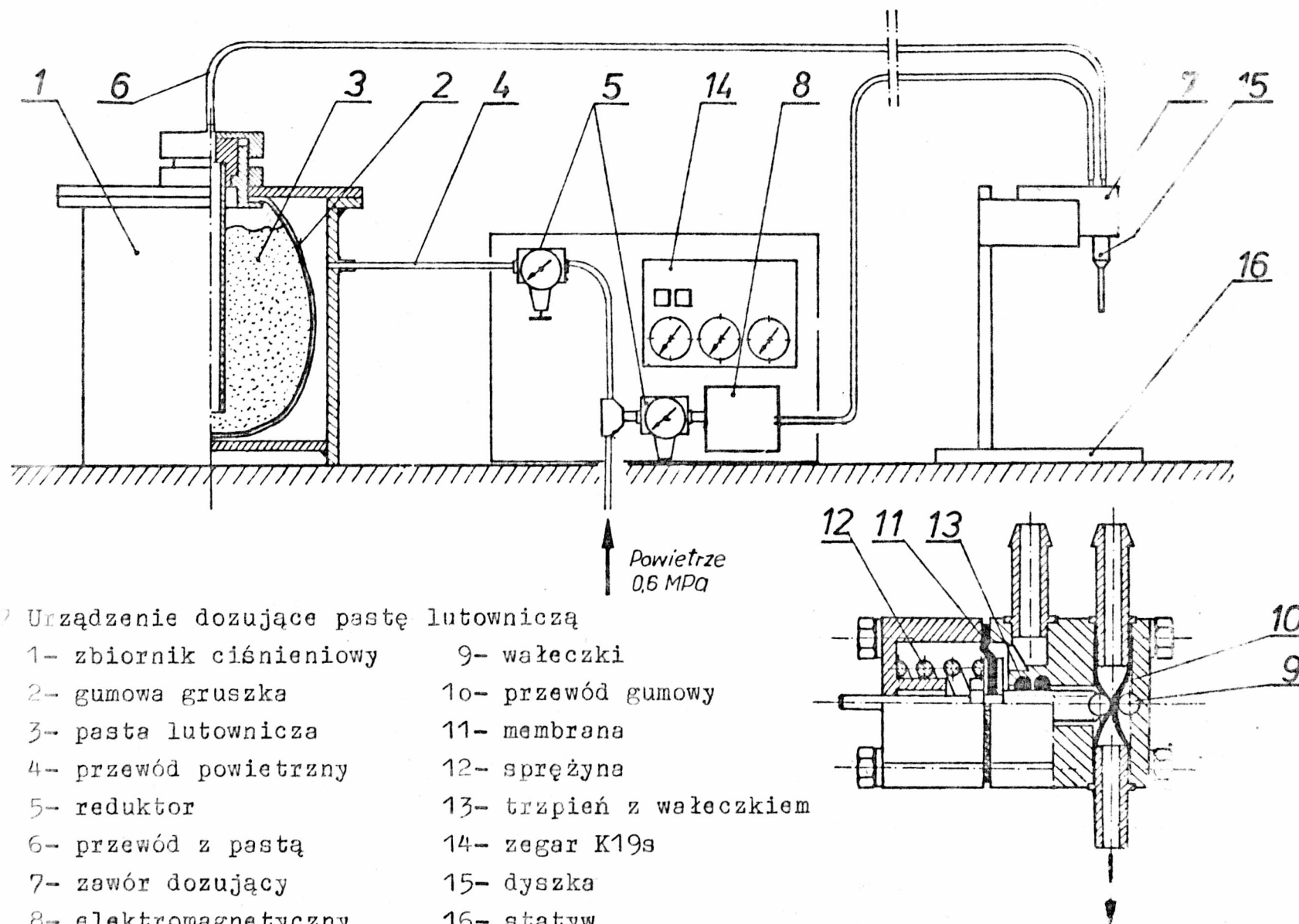
10. URZĄDZENIE DOZUJĄCE PASTĘ MIEDZIANĄ P1RCu

Na podstawie szeregu badań opracowano urządzenie dozujące pastę lutowniczą, które pozwala na nanoszenie porcji pasty lutowniczej w dowolnej pozycji i na elementy o dowolnym kształcie. Przedstawione na rys. 37,38 urządzenie może pracować w sposób ciągły lub przerywany.

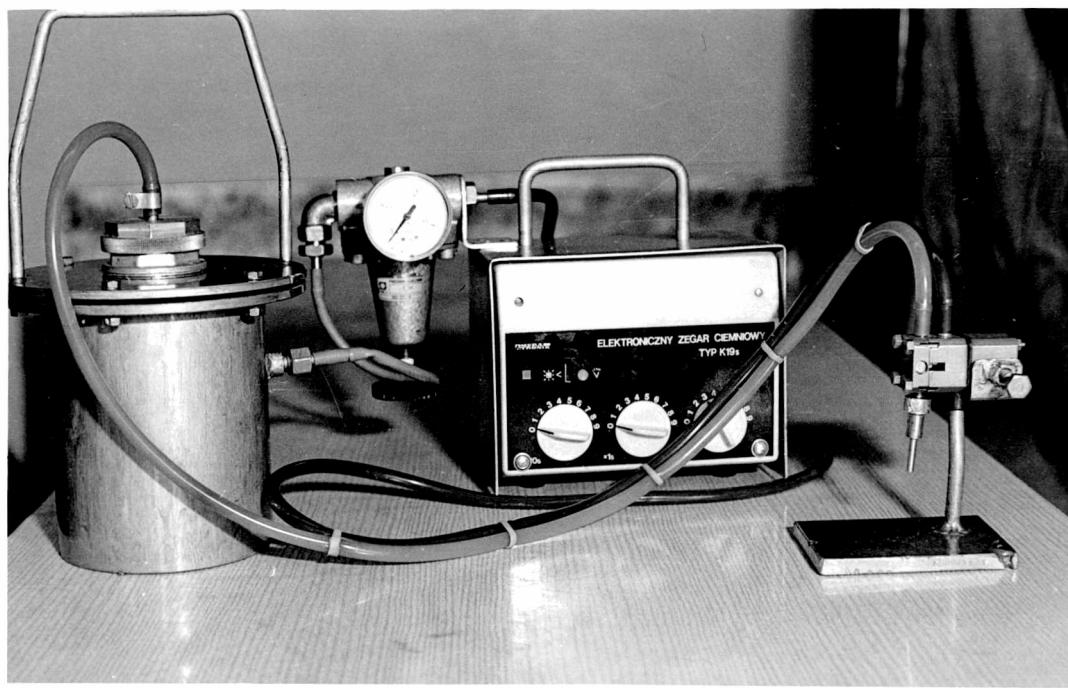
Składa się ono z ciśnieniowego zbiornika 1, wewnątrz którego umieszczona jest gumowa gruszka 2, napełniona pastą lutowniczą 3. Doprowadzone przewodem 4, do zbiornika 1 sprężone powietrze, którego ciśnienie regulowane jest reduktorem 5, powoduje wypychanie pasty z gumowej gruszki i przepływ jej przewodem 6 do zaworu dozującego 7. Zawór dozujący /dozownik pasty/ skonstruowano jako zawór membranowo-zaciskowy sterowany sprężonym powietrzem. Przepływ powietrza do dozownika pasty regulowany jest elektromagnetycznym zaworem odcinającym 8. Przy zamkniętym zaworze odcinającym, wałeczki 9 dozownika pasty zaciskają przewód gumowy 10, uniemożliwiając przepływ pasty lutowniczej. Po otwarciu elektromagnetycznego zaworu odcinającego, sprężone powietrze ugina membranę 11 i sprężynę 12, co powoduje przesunięcie do góry trzpieńca 13 z wałeczkiem 9 i otwarcie przepływu pasty. Czas otwarcia elektromagnetycznego zaworu odcinającego a tym samym czas działania dozownika pasty regulowany jest zegarem 14.

Pasta z dozownika wypływa przez wymienną /wkręconą/ dyszkę 15.

W wyniku przeprowadzonego testowania opracowanego urządzenia dozującego /bez udziału pasty/ ustalono, że wartość ciśnienia powietrza sterującego dozownikiem pasty musi wynosić co najmniej 0,3 MPa /3 at./.

Rys.3¹⁷ Urządzenie dozujące pastę lutowniczą

- | | |
|---|--------------------------|
| 1- zbiornik ciśnieniowy | 9- wałeczki |
| 2- gumowa gruszka | 10- przewód gumowy |
| 3- pasta lutownicza | 11- membrana |
| 4- przewód powietrzny | 12- sprężyna |
| 5- reduktor | 13- trzpień z wałeczkiem |
| 6- przewód z pastą | 14- zegar K19s |
| 7- zawór dozujący | 15- dyszka |
| 8- elektromagnetyczny
zawór odcinający | 16- statyw |

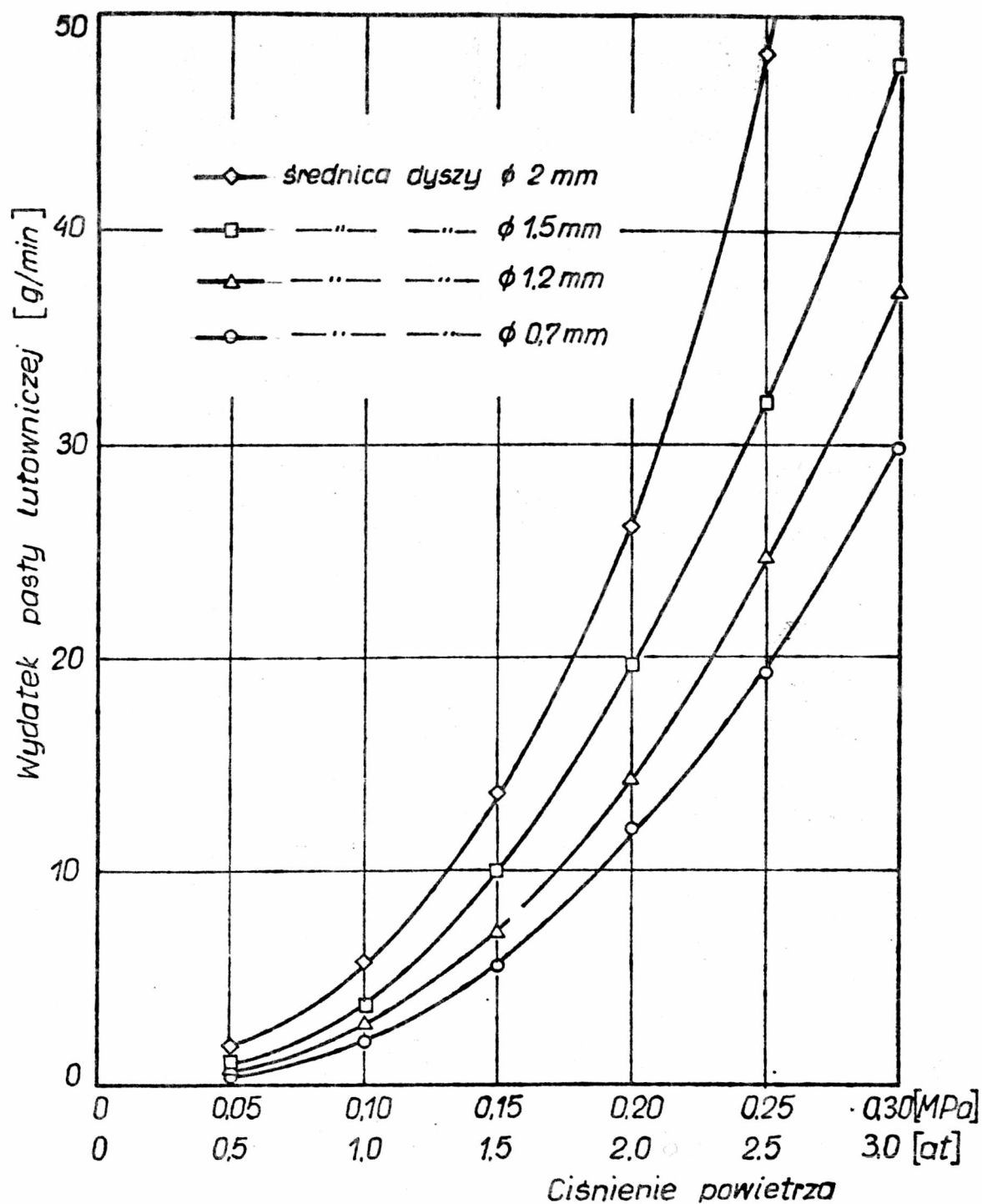


Rys.38 Stanowisko do dozowania past lutowniczych

Uzyskuje się wówczas najmniejszą różnicę czasu /0,5s/ od momentu włączenia urządzenia dozującego do chwili zadziałania dozownika pasty.

Pomiary wydajności urządzenia dozującego przeprowadzono przy użyciu opracowanej pasty miedzianej P1RCu. Ciśnienie powietrza sterującego dozownikiem pasty było stałe i wynosiło 0,3 MPa /3 at/. Dla poszczególnych dysz o średnicach 0,7; 1,2; 1,5 i 2,0 mm, przeprowadzono badania wydajności urządzenia dozującego, zmieniając ciśnienie powietrza powodującego przepływ pasty w zakresie 0,05-0,3 MPa /0,5-3 at/.

Charakterystykę wydajności urządzenia dozującego w funkcji ciśnienia powietrza dla poszczególnych dysz podano na rys.39.

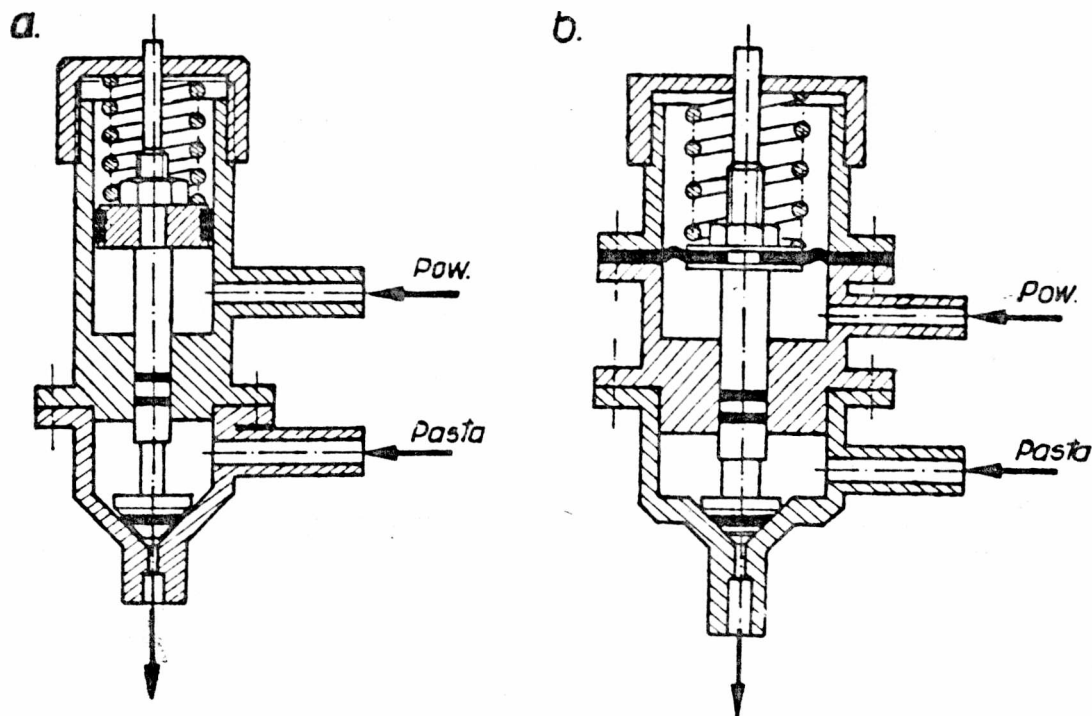


Rys.39 Wpływ ciśnienie powietrza i średnicy dyszy na wydajność urządzenia dozującego

Z otrzymanych wyników widać, że ilość dozowanej pasty zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia powietrza i ze zwiększaniem średnicy dyszy. Tą samą wydajność można uzyskać stosując większą średnicę dyszy przy małym ciśnieniu powietrza lub odwrotnie. Praktyczniej jednak jest stosować większe średnice dysz i mniejsze ciśnienia powietrza, gdyż wówczas prędkość wypływu pasty jest mniejsza i strugę pasty łatwiej jest układać na lutowanych elementach.

W badaniach stosowano również inne rozwiązania zaworów dozujących pastę jak np. pokazane na rys.40.

Pełny opis badań tych zaworów podano w pracach [53,54]



Rys.40 Zawory dozujące pastę lutowniczą
a - zawór tłoczkowy z grzybkiem
b - zawór membranowy z grzybkiem

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że przedstawione na rys.40 konstrukcje zaworów nie mogą być stosowane do dozowania pasty lutowniczej, głównie ze względu na:

- nieprostoliniową drogę przepływu pasty przez zawór dozujący co powoduje, że przy stałych parametrach, porcje dozowanej pasty mają różną masę,
- przyklejanie się pasty do grzybka i trzpienia, powodujące częste zacieranie się zaworu.

11. PRZECHOWYWANIE PASTY MIEDZIANEJ P1RCu

Próbki pasty miedzianej P1RCu o wadze 1 kg przechowywano przez sześć miesięcy w szczelnie zamkniętych naczyniach szklanych o pojemności 0,45 l. Wolna przestrzeń w naczyniach wypełniona była w jednym przypadku powietrzem w drugim natomiast argonem.

Po miesiącu przechowywania stwierdzono, że w pastach przechowywanych w naczyniach z powietrzem nastąpiło powierzchniowe utlenienie pasty /lekke ściemnienie pasty/. Ponieważ nie zaobserwowano utleniania w głębi pasty a tylko na jej powierzchni, stąd wniosek, że spowodowane jest ono działaniem zamkniętego w naczyniu powietrza a nie zastosowanego środka wiążącego.

Grubość warstwy powierzchniowo utlenionej pasty wynosiła 3-4 mm; dalsze przechowywanie nie zwiększało tej grubości.

Zjawiska powierzchniowego utleniania pasty nie zaobserwowano w pastach przechowywanych w naczyniach wypełnionych argonem.

Przyjęto zatem, że naczynia w których przechowuje się pastę miedzianą muszą być napełnione do pełna, a wolna przestrzeń naczynia powinna być wypełniona argonem. Zaleca się również przechowywanie wytworzonego proszku miedzi w atmosferze argonu.

Można to uzyskać przez przepuszczenie argonu przez pojemnik z proszkiem, który z uwagi na większy ciężar cząsteczkowy niż powietrze, wyprze je z przestrzeni między ziarnami proszku. Po trzech i sześciu miesiącach przechowywania pasty P1RCu w naczyniach wypełnionych argonem, wykonano dla niej: pomiary lepkości, próbę rozplýwności oraz polutowano złącza ze szczeliną 0,05 mm.

Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tabeli 18

Tabela 18

Lepkość, rozplýwność i wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych pastą po trzech i sześciu miesiącach przechowywania

Rodzaj badania	Okres przechowywania pasty P1RCu		
	bezpośrednio po sporządz.	po trzech miesiącach	Po sześciu miesiącach
Lepkość cP określona przy prędkości obr. wrzeciona 22,5 obr/min/	45238-50379	43836-48656	42949-47749
Powierzchnia rozplý- nięcia mm^2 /próba rozplýwności/	1980-2410	2210*	2130*
Wytrzymałość na ścina- nie MPa /złącza luto- wane przy wielkości szczeliny 0,05 mm/	274,2	271,6*	276,8 *

* - średnia z trzech pomiarów

Jak widać z podanych wyników w tabeli 18, skutkiem przechowywania pasty P1RCu zmniejsza się tylko nieznacznie jej lepkość bez zmiany pozostałych badanych własności. Po trzech miesiącach przechowywania lepkość pasty zmalała średnio o 3,26% a po sześciu miesiącach średnio o 5,14%. Można zatem przyjąć, że sporządzoną pastę można przechowywać przez okres sześciu miesięcy.

12. PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA PASTY MIEDZIANEJ P1RCu

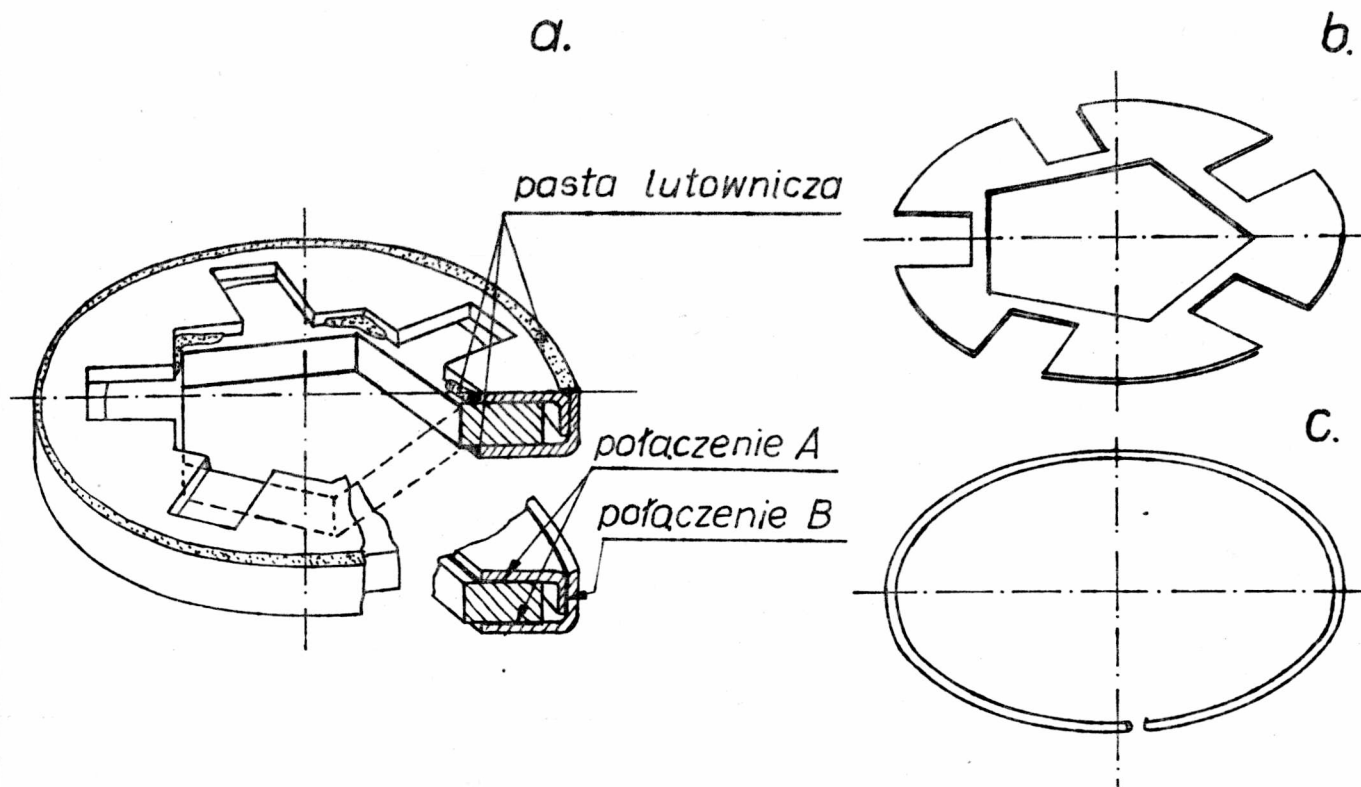
Opracowana w ramach niniejszej pracy, beztopnikowa pasta miedziana przeznaczona jest głównie do lutowania piecowego w atmosferach redukujących, elementów wykonanych ze stali konstrukcyjnej węglowej. Można ją także stosować do lutowania stali niskostopowych oraz do lutowania płytek z węglików spiekanych do trzonków ze stali konstrukcyjnej.

Od dnia 4.01.1982 opracowaną pastę miedzianą P1RCu, zastosowano do lutowania piecowego elementu sprzęgła i zabieraka do spalinyowych pił do drewna, wytwarzanych przez WZPML „DOLPIMA” we Wrocławiu.

Podczas lutowania elementu sprzęgła /rys.41a/ przy użyciu pasty P1RCu wyeliminowano dwie kształtki /rys.41b/ wykrawane z folii miedzianej o grubości 0,05 mm, stosowane dotychczas do otrzymania połączenia A oraz pierścień wykonany z drutu miedzianego gat. M1E o średnicy 2 mm /rys.41c/, stosowany do otrzymania połączenia B.

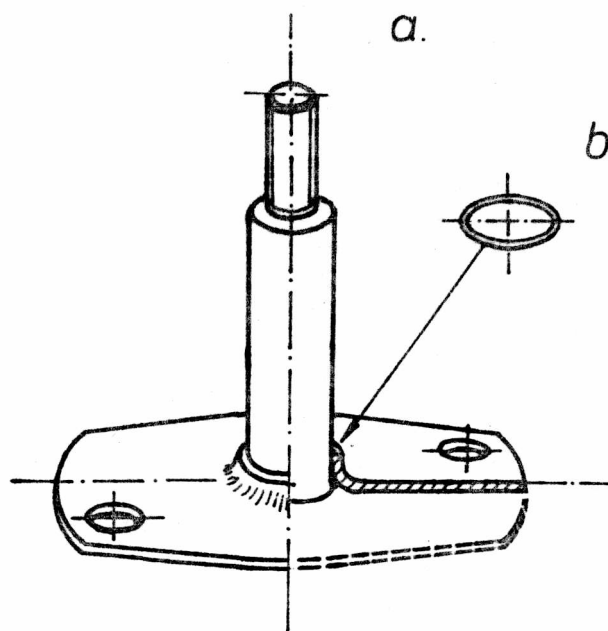
W przypadku lutowania zabieraka /rys.42a/ pastą miedzianą P1RCu, wyeliminowano bardzo kłopotliwy w zakładaniu na lutowany zabierak, pierścioneł wykonany z drutu miedzianego gat.M1E o średnicy 0,2 mm /rys.42b/.

W wyniku zastosowania pasty miedzianej P1RCu do lutowania tylko dwóch wymienionych elementów, efekty ekonomiczne w roku 1982 wyniosły 298918 zł /przy wielkości produkcji 18703 sprzęgieł i 1565 zabieraków/ [55]. Cena opracowanej pasty miedzianej P1RCu w roku 1982 wynosiła 428 zł/kg, cena natomiast pasty miedzianej MT200 firmy Lahlera wynosiła wówczas 30 DM.



Rys.41 Element sprzęgła do spalinowych piek do drewna

- a - element sprzęgła z naniesioną pastą miedzianą
- b - kształtka lutu dotychczas stosowana do otrzymania połączenia A
- c - kształtka lutu dotychczas stosowane do otrzymania połączenia B



Rys.42 Zabierak do spelinowych pił do drewna

a - zabierak z naniesioną pastą miedzianą

b - kształtka lutu dotychczas stosowana do lutowania

Obecna cena pasty P1RCu produkowanej przez Instytut Technologii Budowy Maszyn Politechniki Wrocławskiej po zmianie cen materiałów i stawek robocizny wynosi 842 zł/kg /przy wielkości produkcji 200 kg pasty w skali roku/.

Dalsze rozpowszechnienie zastosowania opracowanej beztopnikowej pasty miedzianej uzależnione jest od podjęcia jej produkcji na skalę przemysłową.

13. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Dane literaturowe wskazują, że proszki do past lutowniczych powinny mieć kulisty kształt ziarn. Ponieważ w kraju nie wytwarza się takich proszków, pierwszą część pracy poświęcono opracowaniu technologii wytwarzania kulistego proszku miedzi.

Do wytwarzania kulistego proszku miedzi wybrano metodę rozpylania ciekłej miedzi strumieniem azotu. Przy wyborze kierowano się również tym, aby opracowaną metodą można było wytwarzać także proszki innych stopów lutowniczych.

Skonstruowane w naszym ośrodku laboratoryjne stanowisko rozpylania pozwalało na wytworzenie jednorazowo do 6 kg proszku. Taka ilość proszku była wystarczająca do przeprowadzenia badań jego własności. Badania rozpylania przeprowadzono dla miedzi gat.M1E oraz dla czterech wybranych stopów lutowniczych: LMF8, LM63, LS45 i LS45K.

Opracowano dwa urządzenia rozpylające o odmiennej konstrukcji oznaczone symbolami PW1 i PW2. W wyniku przeprowadzonych prób rozpylania stwierdzono, że urządzenie rozpylające PW1, o pierścieniowym profilu szczeliny wylotowej azotu, nie może być stosowane do wytwarzania proszku miedzi.

Główną przyczyną tego jest: tworzenie się narostu na końcówce przez którą wypływa ciekły metal, który powoduje jej zaślepienie i przerwanie procesu rozpylania. Wymienionej wady nie ma urządzenie rozpylające PW2, w którym pierścieniową szczelinę zastąpiono sześcioma dyszkami de'Lavale. Wyeliminowano w ten sposób bezpośredni kontakt strumienia azotu z końcówką i uzyskano grawitacyjny wpływ ciekłego metalu z urządzenia rozpylającego.

Proszek miedzi otrzymany przy użyciu urządzenia rozpylającego PW2 ma kulisty kształt oraz słabo utlenioną powierzchnię ziarn /strata wodorowa 0,058-0,06 %/.

Największe rozdrobnienie proszku miedzi uzyskano przy ciśnieniu azotu równym 1 MPa. Podwyższenie temperatury przegrzania miedzi nie wpływa na zwiększenie rozdrobnienia proszku miedzi.

Z przeprowadzonych prób rozpylania oraz analiz sitowych otrzymanych proszków wynika, że stopień rozdrobnienia proszku jest większy dla stopów o niższej temperaturze topnienia oraz dla stopów o mniejszej przewodności cieplnej. Wykazano także, że dla lutów LMF8, LS45 i LS45K istnieje optymalne ciśnienie rozpylania po przekroczeniu którego zmniejsza się rozdrobnienie proszku. Spowodowane jest to zwiększoną koagulacją cząstek lub zgrzewaniem się cząstek z sobą w wyniku zwiększonej różnicy ich prędkości w strumieniu metalowo-gazowym.

Opracowana w ramach niniejszej pracy metoda wytwarzania proszków oraz sposób topienia /w osłonie argonu/ zapewniają skład chemiczny proszku założony przed procesem rozpylania.

Wielodyszowe urządzenie rozpylające może być użyte również do wytwarzania proszków z innych lutów twardych.

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że najlepszym środkiem wiążącym pasty miedzianej jest glikocel oczyszczony z chlorku sodu. Jako rozpuszczalnika do wybranego środka wiążącego zaleca się stosować wodę destylowaną.

Z badań własności reologicznych sporządzonych past wynika, że użyty środek wiążący nie wymaga stosowania plastyfikatora jako dodatku do pasty.

Na podstawie badań odporności na sedymentację wykazano, że beztopnikowa pasta miedziana sporządzona z glikocalem powinna mieć lepkość powyżej 30000 cP, aby w wyniku przechowywania nie ulegała sedymentacji.

Najlepsze własności wykazała pasta o następującym składzie: proszek Cu o granulacji 5-160 μm 86,3 % wag., glikocel 1,2 % wag., woda destylowana 12,5 % wag. Lepkość tej pasty, wyznaczona przy prędkości obrotowej wrzeciona 22,5 obr/min, wynosiła 45238-50379 cP.

Opracowana beztopnikowa pasta miedziana charakteryzuje się lepszymi własnościami lutowniczymi /rozpływność, własności kapilarne/ niż lut z miedzi M1E w postaci drutu. Rozpływność pasty jest prawie dwukrotnie większa od rozpływności lutu z miedzi M1E.

Wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych opracowaną pastą miedzianą nie różni się od wytrzymałości na ścinanie złączy lutowanych drutem miedzianym gat. M1E. Zależy ona natomiast od wielkości szczeliny i jest większa dla mniejszych szczelin lutowniczych. Największą wytrzymałość /282,4 MPa/ wykazują złącza wykonane przy wielkości szczeliny równej ok. 0,025 mm.

Opracowaną pastę miedzianą można przechowywać przez 6 miesięcy w szczelnie zamkniętych napełnionych do pełna lub wypełnionych argonem szklanych naczyniach. Może być ona stosowana do lutowania piecowego w atmosferze redukującej elementów ze stali konstrukcyjnej węglowej.

Skonstruowane i wykonane urządzenie dozujące pozwala na dobre dozowanie opracowanej pasty lutowniczej. Wydajność urządzenia może być regulowana przez zmianę średnicy dyszy lub - ciśnienia powietrza.

14. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Rozpylanie ciekłej miedzi strumieniem azotu, pozwala na otrzymanie kulistego, słabo utlenionego proszku miedzi oraz proszków z innych stopów lutowniczych, które nadają się do wytwarzania past lutowniczych.
2. Stopień rozdrobnienia proszku miedzi zależy od ciśnienia azotu. Im ciśnienie jest większe tym otrzymany proszek jest drobniejszy. Podwyższanie temperatury przegrzania miedzi nie zwiększa rozdrobnienia proszku przy stałych parametrach rozpylania.
3. Dla stopów lutowniczych LMF8, LS45 i LS45K optymalne ciśnienie rozpylania, przy którym uzyskuje się największe rozdrobnienie proszku wynosi 0,9 MPa /9 at/.
4. Użyta substancja - sól sodowa karboksymetylocelulozy w połączeniu z wodą stanowi środek wiążący zapewniający dobre własności pasty.
5. Wymaganą lepkość beztopnikowej pasty miedzianej można uzyskać przez zmianę zawartości środka wiążącego lub rozpuszczalnika w paście. Zwiększenie w paście zawartości środka wiążącego powoduje zwiększenie jej lepkości oraz zmniejszenie jej gęstości.
6. Najlepsze własności ma pasta o następującym składzie: 86,3 % wag. proszku Cu, 1,2 % wag. glikocelu oraz 12,5 % wag. wody.
7. Opracowana beztopnikowa pasta miedziana charakteryzuje się lepszą rozplýwnością i własnościami kapilarnymi niż miedź M1E w postaci drutu.

8. Wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych pastą miedzianą nie różni się od wytrzymałości złączy lutowanych drutem miedzianym gat. M1E.
9. Zaleca się przy lutowaniu opracowaną pastą miedzianą stosować szczeliny lutownicze mniejsze od 0,05 mm, gdyż wówczas wytrzymałość na ścinanie lutowanych złączy jest największa i wynosi 282,4 MPa przy wielkości szczeliny lutowniczej równej 0,025 mm.
10. Skonstruowane urządzenie dozujące pozwala na dozowanie określonych porcji opracowanej pasty, a jego wydajność można regulować przez zmianę średnicy dyszy lub ciśnienia powietrza. Zaleca się, dla uzyskania wymaganej wydajności stosować większe średnice dysz a mniejsze ciśnienia powietrza.
11. Opracowana beztopnikowa pasta miedziana jest przeznaczona do lutowania piecowego w atmosferze redukującej stali konstrukcyjnych węglowych i niskostopowych i może być przechowywana przez sześć miesięcy.

15. LITERATURA

1. Bryś St. - Czy lutowanie jest „Kopciuszkim” w polskim przemyśle, Przegląd Spawalnictwa, 1978 nr 10, str 17-18
2. Lison R. - Das flussmittelfreie Ofenlöten und seine theoretischen Grundlagen, Metall, 1979, nr 8, str 843-848
3. Lancaster J.F. - Metalurgia procesów spawalniczych, WNT, Warszawa 1967
4. Rapsch M. Franz K. - Hartlöten unter Schutzgas in elektrisch beheizten Industrieöfen, ZIS-Mitteilungen, 1973, nr 4, str 438-453
5. Mahler - Information Endogas Anlagen - Prospekt firmy Mahler nr TSG 750103 MID
6. Kępiński J. - Technologia chemiczna nieorganiczna, PWN, Warszawa 1964
7. Katalog firmowy - Degussa Technik die Verbindet - Verpreßbare Spezial - Lötpasten.
8. Weinmüller E. - Specjalne luty twarde - Materiały Konferencyjne XXIV Międzynarodowej Naukowo-Technicznej Konferencji Spawalniczej - Wrocław 18-20,10 1979 r.
9. Kole G.D., Johnson P.D - Atomized Copper Brazing Paste Patent USA nr 3 986 899
10. Huttig S. - Hartlöten mit LCuP8 - Lötpaste, ZIS-Mitteilungen, 1979 nr 4, str 377-379

11. Bondarčuk O.P, i inni - Biessierebrianyj pripoj dla vysoko-temperaturnoj pajki latuni. Avtomatičeskaja Svarka, 1977, nr 2, str 55-57.
12. Łocmanov S.N i inni - Pajalnaja Pasta
Patent ZSRR nr 608629
13. Full E. - Verfahren und Mittel zum Lötten von Metallen, insbesondere von Kupfer und / oder Kupferhaltigen Legierungen., Patent RFN nr 2.241.342
14. Lee J.W. - Single Component Brazing Paste,
Patent USA 4.151.016
15. Roberts P.M. - Economic Aspects of Silver Alloy, Brazing Welding and Fabrication, London, 1971 nr 10,
str 359-365
16. Zimmermann F. - Neues Hartlötverfahren mit automatischen Zuführen von Löt und Flussmittel
Der Praktiker, Düsseldorf, 1969, nr 4, str 78
17. Nowakowski M. - Lutowanie spoiwami kompozytowymi,
Materiały konferencyjne II Sympozjum Naukowego Zakładów Spawalnictwa Politechnik - Poznań 13 i 14. 05.1980 r str 133-138.
18. Pod red. Łocmanova S.N - Spravočnik po paike,
Mašinoštrogenie, Moskva, 1975
19. Kaczmar Wł. Derlukiewicz W., Mirski Z. - Opracowanie pasty lutowniczej do lutowania wiertek do drewna, palnikiem acetylenowo-tlenowym.
Report nr 42/82 Inst.Technol.Bud.Masz. P.Wr.
Wrocław 1982

20. Ciszewski A., Radomski T. - Lutowanie, WNT, Warszawa 1979
21. Pfannkuchen H. - Lötpasten - eine neue Lieferform von
Lötwerkstoffen, ZIS-Mitteilungen, 1973, nr 4
str 380-382
22. Kerner R. - Mikro-Lötpasten und deren Anwendung, Verbindungs-
technik, 1975, nr 5, str 23-26
23. Kalińska D., Płachocka K. - Zmiękczenie tworzyw sztucznych,
WNT, Warszawa 1965
24. Kembłowski Z. - Reometria płynów nienewtonowskich,
WNT, Warszawa 1973
25. Wilkinson W.L - Ciecze nienewtonowskie, WNT, Warszawa 1963
26. Petuchov G.G., Totiv W.A, - Primjenienie pajalnych past w
pramyšlienosti, Svaročnoje proizvodstvo, 1966,
nr 4
27. Rutkowski W. - Metalurgia proszków w nowoczesnej technice,
Śląsk, Katowice 1963
28. Rutkowski W. - Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych
z proszków i włókien, PWN, Warszawa 1977.
29. Adamczak S., Aleksanderek F. - Wytwarzanie części maszyn z
proszków metali, WNT, Warszawa 1964.
30. Bestercei M. - Striekanie proškovej medi na laboratornom
granulačnom zariadeni, Hutničkie Listy, 1973,
nr 5, str 359-363
31. Snežko P.F. - Polučenie poroška medi metodom rospylenija,
Metallokeramičeskie Materialy i Izdelja.
/materialy konferencyjne, Erevan, 1969/ 1969,
str 54-58.

32. Laird W.B, Hill M. - Method of Directly Converting Molten Metal to Powder Having low Oxygen Content, Patent USA nr 3.551.532.
33. Goldajev J. i inni - Gazostrujnoe rospylenie žydkich mettallov i splavov, Poroškovaja Metallurgija, 1971, nr 2, str 9-13
34. Kaczmar Wł., Babiak Z., Derlukiewicz W., - Opracowanie technologii otrzymywania proszków ze stopów na osnwie Ag-Cu z dodatkami trzecimi na spoiwa twarde. Część I Raport nr 376/77 Inst.Technol.Bud.Masz.P.Wr. Wrocław 1977.
35. Tomasik E., Romer J., Różycki T. - Sposób wytwarzania spoiwa z topnikiem do lutowania . Patent PRL nr 51464
36. Dryński T. - Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, PWN, Warszawa 1967
37. Lewandowski L., Wertz Z., - Badania metariałów formierskich, WNT, Warszawa 1965
38. Bodewig M - Apparatus for Applying a Pasty Medium Patent angielski nr 1469198.
39. Rubel W., Bernsdorf G., - Entwicklung von Lötpasten in der DDR, ZIS-Mitteilungen, 1979, nr 4, str 373-376
40. Prospekt firmy Schweisstechnik Ges. mbH./Austria/ Abt. Verfahrenstechnik.
41. Prospekt firmy Mahler - Pastendosiergerät.
42. Słomski J., Ostrowski J. - Opracowanie metody wytwarzania rozpylanego proszku stali nierdzewnej. Sprawozdanie nr 1316/68 Inst.Metali Nieżel.,Gliwice 1968.

43. Kaczmar Wł. - Opracowanie technologii rozpylania stopów Ni-Cr, Raport nr 237/74 Inst.Technol.Bud.Masz.P.Wr Wrocław 1974.
44. Bukowski J. - Mechanika płynów, PWN, Warszawa 1970.
45. Ochęduszek S. - Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1974.
46. Najda Ju., Ničiporenko O., Aerodinamičeskie charakteristiki forsunok dla rospylenija metalličeskich rasplavov, Poroškovaja Metallurgija 1973, nr 5 str 94-100.
47. Miedvedovskij A., Sarajber A., - O koaguljacji kapel rasplava pri raspylenii, Poroškovaja Metallurgija 1970, nr 10, str 1-6.
48. Ničiporenko O., Najda Ju. - Droblenije strui metalla gazovym potokom, Poroškovaja Metallurgija, 1967, nr 12, str 46-51
49. Gracjanow A, Putimcev B. - Metaličeskiye poroski iz rasplavov , Izd.Metallurgija, Moskva 1970.
50. Praca zbiorowa - Poradnik fizyko-chemiczny, WNT Warszawa 1974.
51. Norma JIS nr Z-3191-1963 - Method of Spreading Test for Brazing.
52. Bernsdorf G., Rubel W. - Schutzgasofenlöten - ein hochproduktives Fertigungsverfahren, Schweistechik, 1980 nr 3.
53. Kaczmar Wł. i inni. - Opracowanie założeń technicznych na dozowniki past, Raport nr 47/80 Inst.Technol.Bud.Masz.P.Wr. , Wrocław 1980

54. Kaczmar Wł., Derlukiewicz W., Babiak Z., Mirski Z. - Opracowanie technologii wytwarzania i dozowania beztopnikowych past miedzianych do lutowania piecowego elementów pilarek. Raport nr 19/81 Inst.Technol.Bud.Maszyn P.Wr., Wrocław 1981.
55. Arkusz efektów ekonomicznych za rok 1983 z tytułu wdrożenia beztopnikowej pasty lutowniczej - TT-410/27/83 z dnia 15.04.1983 .

WYKAZ ODBIORCÓW

Ilość egzempl.

1. Biblioteka i Ośrodek Informacji

Instytutu Technologii Budowy Maszyn

1

2. Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej

1

3. Promotor

1

4. Recenzenci

2

5. Autor

2

7

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING OF NON-FLUXING COPPER -
BASE BRAZING PASTE FOR BRAZING STEEL PARTS

Summary

The technology has been developed for manufacturing of non-fluxing copper pastes based on the spherical copper powder.

A chemical composition for such paste has been selected and physical as well as chemical properties of paste itself have been investigated. A design of a feeder for the paste dispensation has been elaborated.

The technology has been worked out for manufacturing of spherical copper powder by means of atomizing molten copper in the nitrogen stream. For that purpose a laboratory stand was made and two different atomizing devices were designed. The carried out investigations included tests for M1E copper and four chosen brazing alloys : LMF8, LM63, LS45 and LS45K. It was found that for the purpose of atomizing copper and other brazing alloys a multi-nozzle device should be used. The copper powder particles obtained by the application of such a device had a globular shape and a faintly oxidized surface / hydrogen loss 0,058-0,06 % /.

Maximal comminution of copper powder was obtained under the nitrogen pressure of 1 MPa.

Glycocol with impurities of sodium chloride being removed and dissolved in distilled water proved to be the best binding agent. The best properties were revealed by the paste of the following composition : Cu powder with granulation of 5 - 160 μm - 86,3 wt %, glycocol - 1,2 wt %, distilled water - 12,5 wt %.

The viscosity of that paste was measured at the rotational speed of the spindle of 22.5 rpm and had a value of 45200 - 50400 cP.

The developed brazing paste has better brazing properties /deliquescence, capillary p - ties / than braze of M1E copper in a wire form. It was found that the shear strength of the joints being brazed with the copper paste did not differ from the joints brazed with the M1E copper wire. The joints with clearance of 0,025 mm showed the highest shear strength /282,4 MPa/.

A feeding device was developed which enabled good dispensing of the paste. Its efficiency can be adjusted by a nozzle diameter change or by the air pressure.

The obtained paste is designed for the furnace brazing in reducing atmosphere for parts made of structural carbon and low alloyed steels and may be stored up to 6 months.

* N *	
Korpocez pr.	Zakres w.
01.279.584	324 021 0 V P D 29
Nr Elementu	Nr archiwizacji
3.1.9.33.V.V.V.V. 136/P-04.8./84*	
Symbole UKB	
621.791.354	lutowanie piecowe
621.791.35	materiały do lutowa-
	nia
Opis bibliograficzny	
Derlukiewicz Wiesław	
Opracowanie technologii wytwarzania bez-	
topnikowej lutowniczej pasty miedzianej	
przeznaczonej do lutowania piecowego	
stali.	
Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr	
1984 ser. PRE nr 8,	
142 s. 21 rys. 18 tabl. 21 wyk.	
bibliogr. 55 poz. /maszyn. powiel./	
142,6	
Rozprawa doktorska	
Politechnika Wrocławska, Instytut	
Technologii Budowy Maszyn, Wrocław	
Promotor: prof. dr hab. inż.	
Władysław Kaczmar	
Charakter pracy stosowana	Rozpowiadanie do użytku
Materiały dodatkowe	służb.

Analiza dokumentacyjna

Celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania beztopnikowej pasty miedzianej zawierającej kulisty proszek miedzi, przeznaczonej do piecowego lutowania stali konstrukcyjnych węglowych i niskostopowych, w atmosferze redukującej. Proszek wytwarzano z miedzi M1E metodą rozpylania ciekłej miedzi strumieniem azotu z zastosowaniem specjalnie skonstruowanego wielodyszowego urządzenia rozpylającego. Badano własności fizyko-chemiczne i technologiczne past. Na podstawie wyników z badań ustalono skład pasty o optymalnych własnościach reologicznych. Skonstruowano i wykonano urządzenie do dozowania opracowanej pasty. Stwierdzono, że:

- rozplynnność pasty jest dwukrotnie większa jak miedzi M1E w postaci drutu, - uzyskane złącza mają

Wiesław Derlukiewicz wytrzymałość na ścinanie

Słowa kluczowe

równą złączom wykonanym miedzią M1E.

stal węglowa, lutowanie piecове, pasty lutownicze, proszek miedzi, rozpylanie, własności past.

**0480*00* 019.105

<A 019.105* B *C *D

*E *F *G *H <<

tytuł PRL	CINTE	ADW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenie przyjęcia poprawki.	Potwierdzenie przyjęcia korekty w Oddziale Dokumentacji.
WPB						
Wpisać TAK lub NIE						

