



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STUDIUM VLASTNOSTÍ TENKÝCH KOVOVÝCH SPOJŮ KORUNDOVÉ KERAMIKY A KOROZIVZDORNÉ OCELI

PROPERTIES OF CERAMICS - STAINLESS STEEL JOINTS BY THIN METALLIC LAYERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marcel Rimko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Marcel Rimko
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Studium vlastností tenkých kovových spojů korundové keramiky a korozi vzdorné oceli

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Téma předpokládá systematické studium chování roztavených slitin reaktivních pájek s malým obsahem aktivních prvků. Dosud vytvořené spoje mají pod sto mikrometrů, což je méně než běžně publikované kovokeramické spoje. Mechanické vlastnosti nebyly nikdy hodnoceny, samotná technika není triviální a měření mechanických vlastností spojů vyžaduje samostatné studium. Také mikrostruktura byla zatím hodnocena jen z hlediska toho, zda vznikla či nevznikla vazba. Co tvoří vlastní mikrostrukturu spoje, nebylo řešeno. Bude nezbytné zvládnout přípravu výbrusů kovokeramických kompozitů.

Cíle bakalářské práce:

Provést literární rešerši výroby kovových spojů keramických materiálů. Experimentálně prostudovat mikrostrukturu provedených spojů, pokusit se provést hodnocení pevnosti jednotlivých spojů.

Seznam doporučené literatury:

IMANAKA, Y. Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technolog. Springer US, 2005.

SINGH, M. et al. Ceramic Integration and Joining Technologies. The American Ceramic Society, Wiley and Sons, 2011.

SEKULIC, D. P. Advances in brazing. Woodhead Publishing Limited, 2013.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Táto bakalárska práca pojednáva o spojoch medzi kovom a keramikou so zameraním na spájkovanie. Teoretická časť sa venuje základom spájkovania kovu a keramiky. Experimentálna časť sa zaoberá konkrétnym spojom a rozborom spájky s aktívnym prvkom. Pri skúmaní mikroštruktúry bolo potrebné zvládnuť prípravu kovo-keramického výbrusu.

Kľúčové slová:

Aktívna spájka, spájanie, kov, keramika

Abstract

This bachelor thesis is about the brazing of metal and ceramics. The theoretical part deals with basic of brazing of metal and ceramics. The experimental part deals with concrete connection and analysis of solder which contains the active element. For analysis of microstructures it was necessary to master the basics of preparation of ceramic-metal composite specimens.

Keywords

Active braze, brazing, metal, ceramics

Bibliografická citácia

RIMKO, M. Studium vlastností tenkých kovových spojů korundové keramiky a korozivzdorné oceli. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. ???s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu Studium vlastností tenkých kovových spojů korundové keramiky a korozivzdorné oceli vypracoval samostatne pod vedením doc. Ing. Víta Jana Ph.D. s použitím odborne literatúry uvedenej v zozname zdrojov.

Marcel Rimko

Pod'akovanie

Rád by som poďakoval vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Vít Jan Ph.D. za cenné rady a informácie. V neposlednej rade chcem poďakovať svojej rodine a blízkym za psychickú podporu.

Obsah

Úvod.....	6
1 Faktory ovplyvňujúce spoj	7
2 Používané materiály v spájkach.....	9
2.1 Nízko tavitelné spájky pre mäkké spájkovanie (soldering)	9
2.1.1 Spájky na bázy systému olovo-cín	9
2.1.2 Bezolovnaté spájky	10
2.2 Vysoko tavitelné spájky pre tvrdé spájkovanie (brazing)	10
2.2.1 Striebro.....	10
2.2.2 Meď.....	10
2.2.3 Binárny systém striebro a meď.....	11
2.2.4 Aktívne spájky.....	12
3 Experimentálna časť.....	14
3.1 Experimentálne zariadenia	14
3.2 Experimentálne materiály.....	14
3.2.1 Spojované vzorky	14
3.2.2 Použité spájky	14
3.3 Príprava vzoriek.....	16
4 Mikroštruktúra pripravených spojov.....	20
5 Diskusia.....	24
5.1 Zlyhanie vzoriek počas spojovania	24
5.2 Pozorované javy v mikroštruktúre.....	24
6 Záver.....	25

Úvod

V dnešných dobách sa vyskytujú náročné požiadavky na materiál, ktoré jeden materiál nedokáže splniť. Samozrejme ak použijeme dva odlišné materiáli, ktoré sa budú dopĺňať svojimi vlastnosťami, môžeme dosiahnuť požadovaných vlastností. Kov spojený s keramikou môže dosiahnuť na vysoké požiadavky trhu.

Proces spájkovania, ktorý dnes poznáme, sa začal ako staré umenie. Prostredníctvom nášho lepšieho pochopenia povahy a správania materiálov sa umenie vyvinulo do technológie a vedy. Vo veľmi všeobecnom zmysle je spájkovanie spojovací proces, ktorý sa opiera o tavenie, prietok a tuhnutie kovu na spájanie spájky k vytvoreniu nepriepustného tesnenia, silného štrukturálneho spojenia alebo dvoch materiálov. Proces je jedinečný v tom, že táto metalurgická väzba je tvorená len rozhraním spájkového plniaceho kovu, spojované súčasti nepodliehajú taveniu. [1]

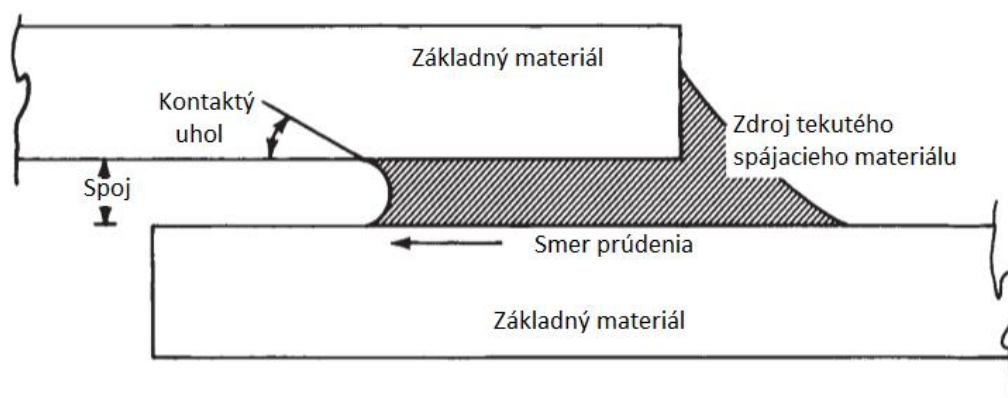
Spájkovanie je dobre zavedený komerčný proces schopný vytvárať silné spoje. Je široko používaný v priemysle, pretože je z veľkej časti schopný spojiť väčšinu kovových a keramických materiálov. Je to všestranný proces, ktorý možno vykonať manuálnymi technikami ako aj automatizovanými spôsobmi výroby. Spájkovanie slúži na výrobu veľkých zostáv a zostáv pozostávajúcich z rozdielnych kovov. Jednou z hlavných výhod spájkovania je zvyčajne úspora nákladov. Spájkovanie sa prispôsobuje veľkým výrobným množstvám, ako aj individuálnej výrobe. [1]

Spájkovanie sa líši od zvarovania tým, že pri spájkovaní je zámerom roztaviť kovovú výplň na spájkovanie, nie základné materiály. Pri zvarovaní sa spájajúce kovy a základné kovy roztavia, aby sa dosiahlo koalescencia materiálov. Čo je nevýhoda, ak chceme dbať na vzhľad spájaných súčasti. [1]

1 Faktory ovplyvňujúce spoj

Viacere faktory ovplyvňujú kvalitu spoja. Na dosiahnutie dobrého spoja s využitím akéhokoľvek spôsobu spájkovania sa musia komponenty, ktoré sa majú spojiť, vhodne očistiť a chrániť pred nadmernou oxidáciou tavením, alebo použitím riadenej atmosféry. Zostava musí byť navrhnutá tak, aby v prípade, že sú súčasti správne vyrovnané, bola vytvorená kapilára, ktorá umožňuje tok tekutého kovu na spájkovanie. Je nevyhnutné vybrať proces vykurovania, ktorý vytvára správnu teplotu spájkovania a distribúciu tepla. [1]

Pri spájkovaní sa zostava ohrieva na teplotu tavenia spájky, ktorá je nižšia ako teplota tavenia spájaných materiálov. Roztavená spájka vyplní priestor spoja medzi základnými materiálmi. Zostava sa potom ochladí, aby sa spevnilo kovové médium na spájkovanie, ktoré je udržiavané v spoji kapilárnym pôsobením, to spája súčasti pomocou metalurgickej reakcie a atómovej väzby. Tento proces je znázornený na obrázku 1.1. Vo väčšine prípadov dochádza k interakcii medzi roztaveným pájacím kovovým výplňovým materiálom a základnými materiálmi. [1]



Obrázok 1.1 Schematická ilustrácia spájkovaného spoja [1]

Napriek tomu, že znázornenie tvrdého spájkovania na obrázku 1.1 je relatívne jednoduché, základné a často komplexné metalurgické a chemické procesy prebiehajú v spoji a na povrchu príslušných materiálov. Zhodnotenie komplexnosti procesu je nevyhnutné na navrhovanie a výrobu spájkovaných spojív s tesne kontrolovanými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. [1]

Fenomén známy ako zmáčanie, pri ktorom sa kovová výplň rozprestiera a prilieha do tenkej kontinuálnej vrstvy k pevnému základnému kovu. Kapilárny účinok, sila, ktorou je kvapalina, ktorá je v kontakte s pevnou látkou, rozdelená medzi tesne uložené povrchy zostavy, ktoré majú byť spájkované. Zmáčanie základných materiálov kovovým spájkovacím plnidlom je potrebné na dosiahnutie dokonalého kontaktu medzi základnými materiálmi a na vytvorenie požadovaného spoja. [1]

Hnacie sily za zmáčaním a kapilárnym pôsobením sú charakterizované termodynamickými pojmami povrchovej voľnej energie a voľnou energiou z tvorby fáz, ku ktorej dochádza počas spájkovania. Po stanovení podmienok zmáčania vytvárajú kapilárne sily prietok tekutého medzi priestorového plniaceho kovu a pôsobia na vyplnenie medzery spoja s roztaveným kovom. Zmáčanie aj prietok sú silne ovplyvnené chemickými reakciami, ktoré sa vyskytujú na rozhraní a v samotnom kovovom plnidle, ako aj geometriou spoja. Kvalita zmáčania výrazne ovplyvňuje konečné vlastnosti spoja. [1]

Aby bola spájka kompatibilná so spájanými materiálmi, musí vykazovať tieto vlastnosti:

Musí mať teplotu likvidu pod bodom topenia (teplotou tuhnutia) základných materiálov. Zvyčajne sa medzi týmito dvomi teplotami vyžaduje odstup, aby sa dosiahla adekvátne kvapalnosť roztaveného materiálu. V mnohých prípadoch nie je rýchlosť spájania funkciou teploty, ale celkové správanie prietoku, často závisí v podstate od teploty spájania a rýchlosti ohrevu na túto teplotu.

Musí byť schopná produkovať spoje pri teplotách, ktoré nedegradujú vlastnosti základných materiálov. Napríklad veľa mechanicky tvrdých a precipitačne tvrdých zliatin nemôže odolávať zvýšenej teplote bez straty ich priaznivých mechanických vlastností. Prvý typ vytvrdzovania zahŕňa vystavenie zliatiny mechanickej deformácii, ako je valcovanie, za studena. Ako sa teplota zvyšuje, poškodenie deformáciou je odstránené atómovým preusporiadaním v kove a súvisiacim odstránením dislokácií, čo sú normálne účinky procesu žihania. Vytvrdzovanie precipitáciou sa dosiahne vytvorením jemne rozdelennej fázy v materiáli, ktorá sa môže považovať za podobnú zloženému materiálu. Rozptýlená fáza sa vyzráža pomocou vhodného ohrievacieho schému a jej zosilňujúci účinok sa podobne degraduje vysokými teplotami.

Musí zmáčať spájané materiály alebo metalizáciu aplikovanú na pôvodné materiály, aby sa zabezpečila dobrá priľnavosť vytvorením kovových väzieb.

Nesmie nadmerne erodovať základné kovy v spoločnom rozhraní. Pridružené legujúce reakcie, ktoré sa musia vyskytnúť na vytvorenie kovovej väzby, by nemali viesť k vytvoreniu buď veľkého podielu krehkých fáz v spoji, ani významných koncentrácií krehkých fáz pozdĺž rozhraní alebo iných kritických oblastí spoja. Dokonca aj tvárne fázy môžu mať slabé rozhrania s tuhými roztokmi. Rovnako aj produkty spoja nesmú vytvárať iné formy oslabenia, ako sú dutiny v spoji alebo citlivosť na koróziu.

Nesmie obsahovať zložky alebo nečistoty, ktoré by mohli spôsobiť krehkosť alebo inak oslabiť výsledný spoj. Podobne základný materiál nesmie obsahovať zložky alebo nečistoty, ktoré by mali podobný účinok. [2]

Na trhu sú doslova stovky rôznych zlievarenských zmesí. Napokon, v najširšom vymedzení je spájka akákoľvek kombinácia kovov, ktorá vytvára kvapalnú fázu vhodnú pre spájajúcu operáciu pod teplotou topenia inej kombinácie prvkov, ktoré tvoria základný materiál. [2]

2 Používané materiáli v spájkach

2.1 Nízko taviteľné spájky pre mäkké spájkovanie (soldering)

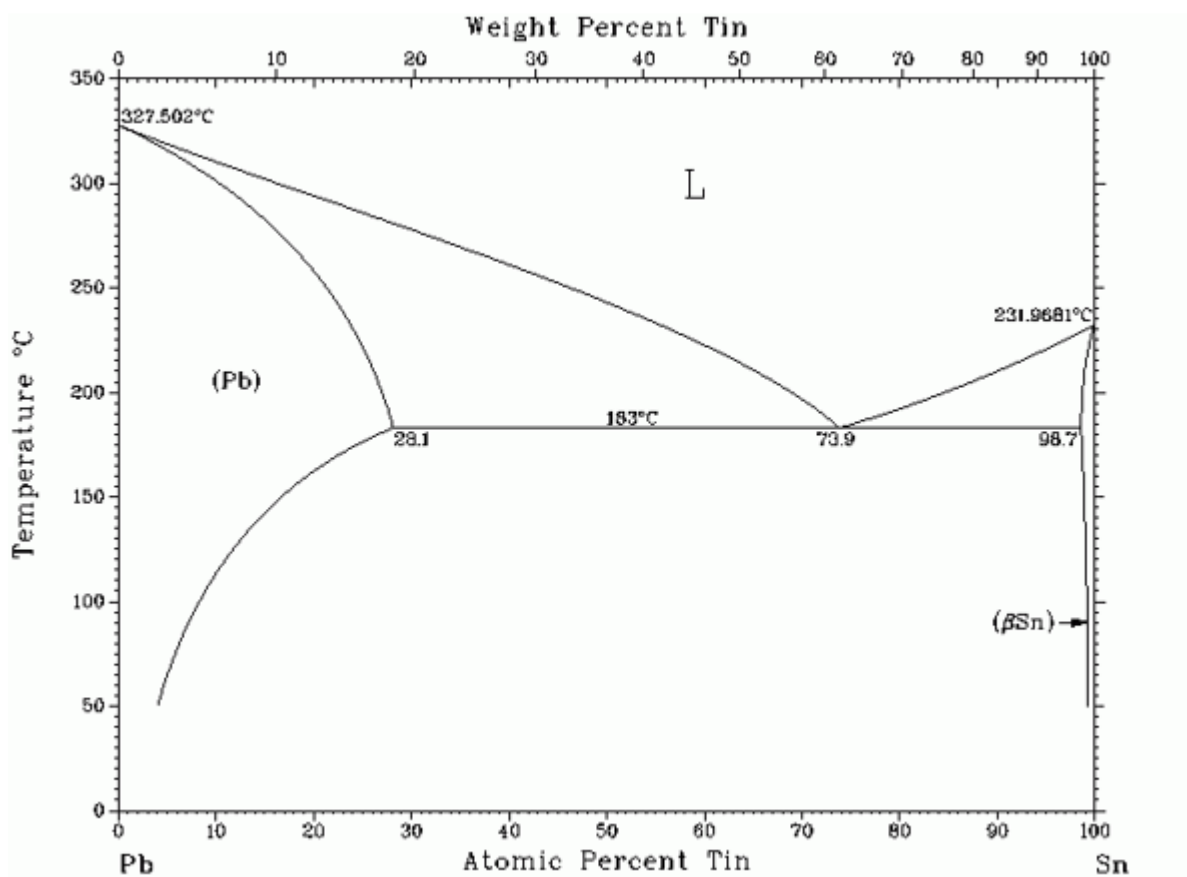
Spájky s nízkym bodom topenia na báze cínu, kadmia, olova a zinku zle zmáčajú kov, pretože obsahujú veľké množstvo oxidov. Existuje skupina systémov, ktoré zničia oxidy a umožňujú zmáčanie povrchu kovov roztavenou spájkou pri teplotách nižších ako 450°C.[3]

Napríklad reaktívne nízkoteplotné tavenie sa často používa na zničenie oxidov. Kovy redukované hliníkom pri tavení aktivujú povrch základného kovu a zvláčňujú kovovú výplň, zatiaľ čo chemické zlúčeniny disociujúce pri teplote spájkovania môžu tvoriť plynnú atmosféru, ktorá je schopná redukovať oxid a chrániť spoj pred oxidáciou. [3]

Nízkoteplotné a vysokoteplotné spájkovanie zahŕňa v podstate rovnaký mechanizmus spájania. To znamená reakcia s materským materiálom, zvyčajne legovaním, aby sa na rozhraní vytvorili kovové väzby. [2]

2.1.1 Spájky na bázy systému olovo-cín

Spájky na základe systému olovo a cín, boli používané v eutektickom zložení, ktoré je znázornené na obrázku 2.1. Pri zastúpení 73,9 atómových percent cínu a 26,1 atómových percent olova. Mali široké využitie v elektronickom priemysle, napríklad pre elektronické obalové aplikácie. [4]



Obrázok 2.1 fázový diagram olovo-cín [5]

2.1.2 Bezolovnaté spájky

Škodlivé účinky na životné prostredie a ľudské zdravie, spolu s hrozbou legislatívy, viedli k hľadaniu bezolovnatých spájok. Pre udržanie čo najnižšej teploty tavenia spájky sa prešlo na spájky založené na indiu, zlate a cíne. [4]

Najvyššia teplota topenia u komerčne dostupnej spájky je 363 °C, ktorá sa skladá zo zlata a kremíku. Keďže zlato je príliš drahé a vo veľkej miere je obmedzené pri výrobe, tak sa dostaneme na teplotu 300°C pri ktorej sa topia spájky na základe cínu. [2]

2.2 Vysoko tavitel'né spájky pre tvrdé spájkovanie (brazing)

Spájky s najnižšou teplotou topenia, ktoré sa používajú na komerčne účely vo významných množstvách, sú spravidla zliatiny hliníka a kremíka, ktoré sa topia pri 577 °C. Avšak tieto spájky majú obmedzenú kompatibilitu s mnohými prvkami. Preto sa za najpoužívanejšie vysokoteplotné spájky považujú zliatiny na báze striebra a medi, prípadne pre vysoké teploty sa používa nikel.[2]

2.2.1 Striebro

Čisté striebro (s teplotou topenia 962 °C) sa z dôvodu pomerne vysokých nákladov len zriedka používa pre spájkovanie, aj keď je tento kov dokonale uspokojivý vo väčšine ostatných hľadísk. Má rozumné mechanické vlastnosti; je metalurgicky kompatibilný s väčšinou základných kovov, má nízky tlak pár, neoxiduje, a vykazuje pri zahrievaní nad bodom tavenia vynikajúcu prietokovú schopnosť umožňujúcu tvorbu veľmi úzkych a pevných spojov s oceľovými komponentmi. Striebro nie je výrazne legované železom, ale tam, kde dochádza k legovaniu základnými materiálmi, mechanické vlastnosti spojov vyrobených z tohto ušľachtilého kovu budú vo všeobecnosti profitovať z legovania. [2]

Čisté striebro sa používa väčšinou ako spájka na spájanie reaktívnych (alebo aktívnych) kovov, ako je berýlium a titán. Pre túto aplikáciu je zvolené striebro, pretože jeho oxid nie je stabilný nad 190 °C, dokonca ani na vzduchu. Teda roztavené striebro zvyčajne vytvára kovovú väzbu na tieto chemicky aktívne kovy. Tam, kde sa ako kovové výplne používajú menej ušľachtilé kovy, vrátane medi, existuje tendencia k tomu, že vrstva oxidu zostane v styku s berýliom a inými žiaruvzdornými materiálmi na úkor mechanických vlastností, zatiaľ čo aktívny kov, ako je titán je tiež prítomný v spoji. [2]

2.2.2 Meď

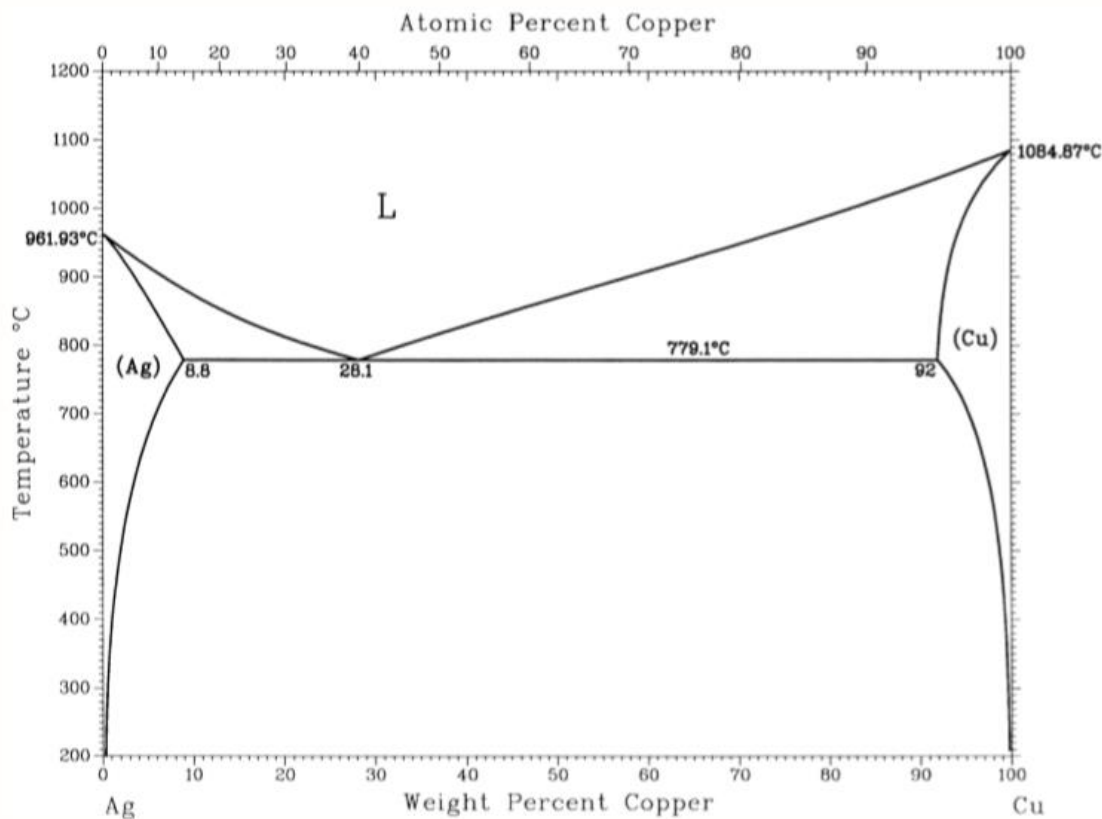
Meď (teplota topenia 1085 °C) je výrazne lacnejšia ako striebro, ale táto výhoda je kompenzovaná vyššou požadovanou teplotou tavenia a taktiež potrebou venovať väčšiu pozornosť kvalite atmosféry, aby sa zabránilo nadmernej oxidácii spoja a súvisiacich komponentov. [2]

Najväčšie využitie čistej medi ako spájky je bezproblémové spájanie mäkkej ocele vo vákuu a redukovanej atmosféry. Táto kombinácia materiálov je takmer ideálna z metalurgického hľadiska. Rovnako ako u striebra (viď predchádzajúca časť) roztavená meď veľmi dobre zmáča oceľ a vytvára zanedbateľnú eróziu substrátu. Preto je možné vytvoriť silné spoje medzi komponentmi, ktoré majú interferenčné napätie, dokonca aj vtedy, keď je medena výplň potrebná na to, aby dosiahla pomerne veľké vzdialenosti (niekoľko centimetrov). [2]

Avšak výhody vyplývajúce z nedostatku rozsiahleho legovania s mäkkou oceľou znamenajú, že spoje účinne obsahujú čistú meď, ktorá nie je zvlášť silná, tvrdá alebo odolná únavovému poškodeniu. Tieto vlastnosti môžu byť prospešné z hľadiska napätia povrchu pre spojené komponenty s rôznymi koeficientmi tepelnej rozťažnosti. Avšak tam, kde je spoj hrubý a medzery sú relatívne veľké, pevnosť spoja je v podstate určená vlastnosťami výplne a menším prídavkom prvkov ako je nikel, chróm alebo kobalt (rozsah 0,5 až 5%). Často sa pridávajú na zlepšenie mechanických vlastností ohybu, a to prostredníctvom pevného roztoku a vyzrážania. Toto nie je potrebné, ak je základným kovom korozivzdorná oceľ, ktorá obsahuje jeden alebo viacero prvkov, napríklad chróm, nikel alebo kobalt, pretože zmáčanie roztavenou meďou bude mať tendenciu začleňovať tieto prvky do spoja. [2]

2.2.3 Binárny systém striebro a meď

Striebro a meď vstupujú do eutektickej rovnováhy pri teplote 779 °C, keď sa do čistého striebra pridá 28% medi. Diagram fáz striebra a medi je znázornený na obrázku 2.2. Eutektická mikroštruktúra je laminárna tvorená fázou bohatou na striebro a fázou bohatou na meď. [2]



Obrázok 2.2 fázový diagram striebro-med' [2]

Eutektikum zo striebra a medi je tvárna zliatina a dá sa ľahko spracovať. Používa sa hlavne pri bez potencionálnom spájaní zliatin založených na medi vo vákuu, v takomto prostredí nie je dostatočná tepelná aktivácia na zníženie obsahu oxidov železa, chrómu a kobaltu, ktoré sú prítomné na povrchu železných zliatin. Z tohto dôvodu sú na spájkovanie iných materiálov potrebné redukčné atmosféry alebo iné materiáli. [2]

Aktívna spájka založená na princípe strieborno-medeného eutektika má prídavnú zložku až 5% titánu. Táto ternárna zliatinová fólia sa pripravuje najľahšie rýchlim tuhnutím priamo z taveniny, pretože liate ingoty majú zlé mechanické vlastnosti. Napríklad zliatina kompozície Ag26.7Cu-4.5Ti sa predáva pod názvom Ticusil. Táto zliatina a výber iných komerčne dostupných aktívnych spájkovacích zliatin vyrobených rýchlim tuhnutím sú uvedené v tabuľke 2.1. [2]

Tabuľka 2.1 príklady komerčne dostupných rýchlo tuhnúcich spájk [2]

Composition	Melting range, °C	Structure	Typical applications
Ag-28Cu	779	Microcrystalline	Most engineering materials
Ag-38Cu-5Ti	775-790	Microcrystalline	Engineering ceramics
Al-12Si	577	Microcrystalline	Aluminum alloys
Cu-30Sn-10M	640-700	Amorphous	Copper alloys and mild steel
Cu-10Ni-8P-4Sn	610-645	Microcrystalline	Copper alloys and mild steel
Cu-15P	714	Amorphous	Copper alloys and mild steel
Cu-20Sn	770-925	Microcrystalline	Copper alloys and mild steel
Co-19Cr-19Ni-8Si-1B	1120-1150	Amorphous	Cobalt-base alloys and superalloys
Ni-10P	880	Amorphous	Steels, stainless steels, and superalloys
Ni-32Pd-8Cr-3B-1Fe	940-990	Amorphous	Steels, stainless steels, and superalloys
Ni-14Cr-5Si-5Fe-3B	970-1075	Amorphous	Steels, stainless steels, and superalloys
Ni-15Cr-3B	1020-1065	Amorphous	Steels, stainless steels, and superalloys
Ni-41Pd-9Si	712-745	Amorphous	Stainless steel and super-cemented carbides
Pd-38Ni-8Si	830-875	Amorphous	Stainless steel, superalloys, and cemented carbides
Ti-15Cu-15Ni	902-932	Amorphous	Superalloys and engineering ceramics
Ti-20Zr-20Ni	848-856	Amorphous	Superalloys and engineering ceramics
Zr-17Ni	961	Amorphous	Titanium-base alloys
Zr-28V-16Ti	1193-1250	Amorphous	Titanium-base alloys

2.2.4 Aktívne spájky

Pre spojovanie materiálov, ktoré nedovoľujú zmáčanie roztavenou spájkou napríklad na bázy striebra, ako sú hliník, titán, alebo priamo ich oxidy, taktiež keramické materiály, sa používajú aktívne spájky. Aktívne spájky sú zliatiny, ktoré obsahujú také oxidy, ktoré dokážu s oxidmi pasivujúcimi spojovaný materiál reagovať a vytvoriť tak reakčnú vrstvu, ktorá umožňuje funkčný spoj. V prípade spojovania keramik je situácia podobná, znovu tu vysoko reaktívne zložky spájky reagujú s masívnym oxidom za vzniku pevnej reakčnej vrstvy. [6]

Množstvo autorov uviedlo, že čisté kvapalné kovy nezmáčajú tuhé oxidy za neprítomnosti špecifických reakcií. Pridaním prvkov ktoré zohrávajú aktívnu úlohu v nezmáčanlivých kovochoch, alebo zliatinách na rozhraní tuhé-kvapalné rozhranie, môže byť znížená medzifázová špecifická energia, čo pomáha zmáčanlivosti. [7][8]

Pevnosť na jednotku plochy spoja medzi zložkami toho istého materiálu má tendenciu k zníženiu so zvyšujúcou sa plochou spoja, často okolo 50 mm^2 . Dôvodom toho je, že spájky s veľkou plochou spájané vo všeobecnosti obsahujú viac dutín a iných defektov. Dutiny majú dve príčiny: plyn zachytený alebo vytvorený v spoji a pevné zmršťovanie roztaveného vyplňujúceho materiálu.[2]

Podrobná mikroštruktúrna analýza ukazuje, že medzi povrchová reakčná vrstva je porézna, najmä v tesnej blízkosti oceľového povrchu. Na rozhraní ocel'/spájka je možné pozorovať množstvo pórov, čo môže naznačovať poškodenie zvyškovým napätím. To je pravdepodobne ďalší dôvod nízkej adhéznej pevnosti na rozhraní typu ocel'/spájka.[9]

Široko používaným kovom, ktorý reaktivitu spájok a tak umožňuje spojovanie pasivujúcich sa kovov alebo aj oxidov je titán. Jeho prítomnosť v materiáli spájky zároveň znamená obmedzenie z hľadiska kyslíku, ktorý je nutné vylúčiť z prostredia v ktorom dochádza k spájaniu takouto spájkou. Preto spájkovanie aktívnymi spájkami prebieha v ochranných atmosférach, alebo priamo vo vákuu. [9]

3 Experimentálna časť

3.1 Experimentálne zariadenia

Vzorky boli pozorované na mikroskope Olympus GX51. Mikroštruktúra spájkovacej pasty a jej chemické zloženie bolo analyzované na elektrónovom mikroskope Zeiss ULTRA PLUS, na ktorom bola použitá metóda určenia chemického zloženia EDS (energiovo disperzná spektrometria).

Spájkovanie vzoriek prebiehalo v školskej peci, ktorá má funkciu vytvoriť inertnú ochrannú atmosféru pozostávajúcu z argónu.

3.2 Experimentálne materiály

3.2.1 Spojované vzorky

Pre testovanie spájok boli pripravené páry vzoriek keramik Al₂O₃ 99,5% výrobca Elceram as. a asutenitickej ocele 316 Ti, teda stabilizovanej austenitickej oceli (10-14 Ni, 16-18 Cr, 2-3 Mo, max 0,7 Ti a max 0,08 C) Vzorky oceli boli rozrezané chladenou píľou a ich povrchy boli ponechané bez ďalších úprav.

3.2.2 Použité spájky

Pri spájaní boli použité celkom tri rôzne spájky. Každá z nich obsahovala titán, teda sa jednalo o aktívne spájky. Pre každú spájkú boli k dispozícii dve dvojice keramika-austenit a jeden spoj austenitická oceľ-austenitická oceľ.

Mac-Incusil ABA-WM

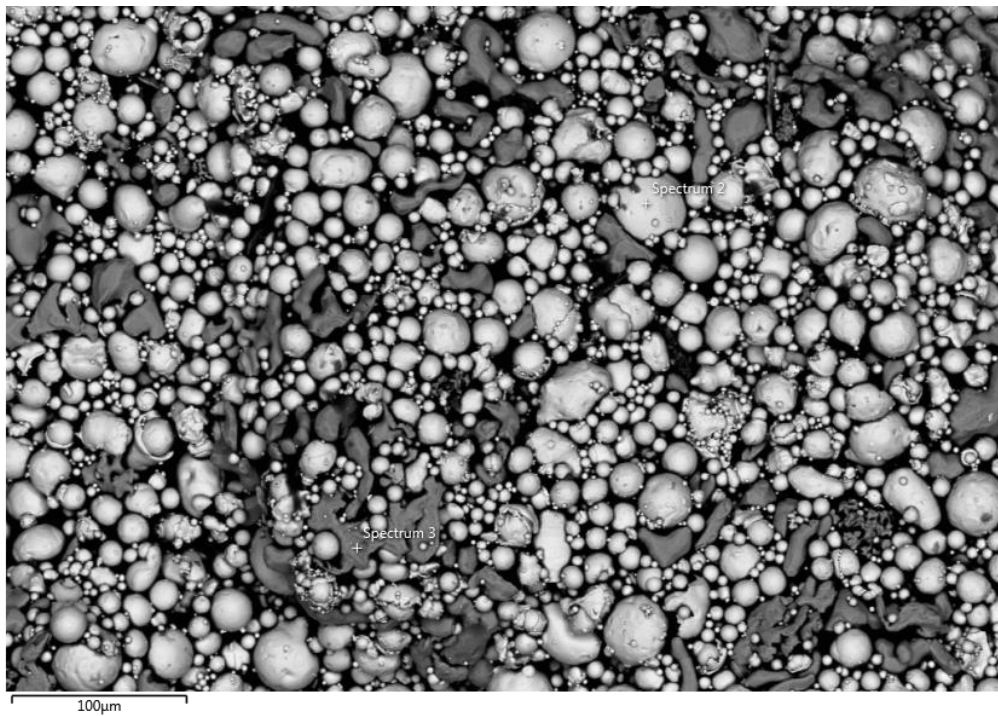
Vysoko čistá aktívna spájkovacia zliatina striebra, medi, india a titánu vyvinutá pre priamu aplikáciu na keramické povrchy. Nominálne zloženie podľa hmotnosti 59% striebra, 27,25% medi, 12,5% india a 1,25% titánu. [10]

Spájka je komerčne dostupná a bola použitá vo forme plechu.

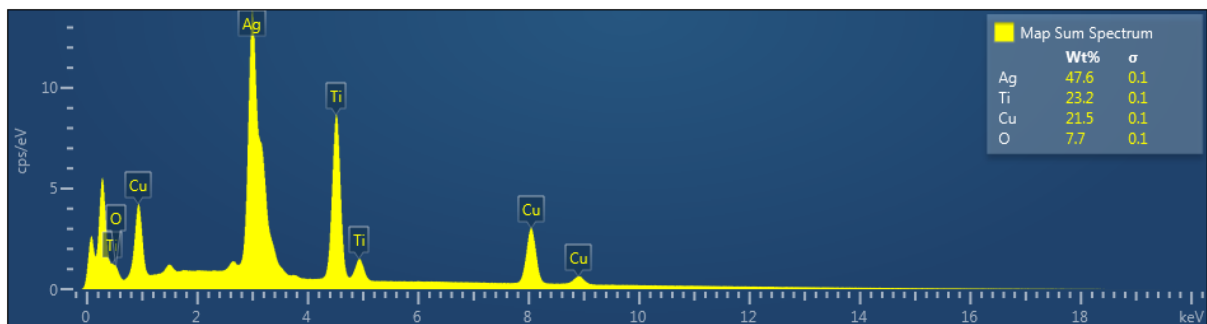
CF 72 Ti

Spájka CF 72 Ti je vyrábaná vo firme Hilderbrand & Cie SA vo Švajčiarsku, konkrétne v Ženeve. Výrobca uvádza že teplota tavenia je 900 °C a obsahuje striebro, meď a titán. Taktiež že je vhodná aplikácia je na titán a keramiku. Táto spájka je dostupná vo forme pasty.

Na obrázku 3.1 jem možné vidieť mikroštruktúru spájky CF 72 Ti fotenú na elektrónovom mikroskope. K tejto fotke patrí obrázok 3.2 zo spektrometra, ktorý udáva v percentách hmotnostné zastúpenie prítomných prvkov v štruktúre tejto spájky.

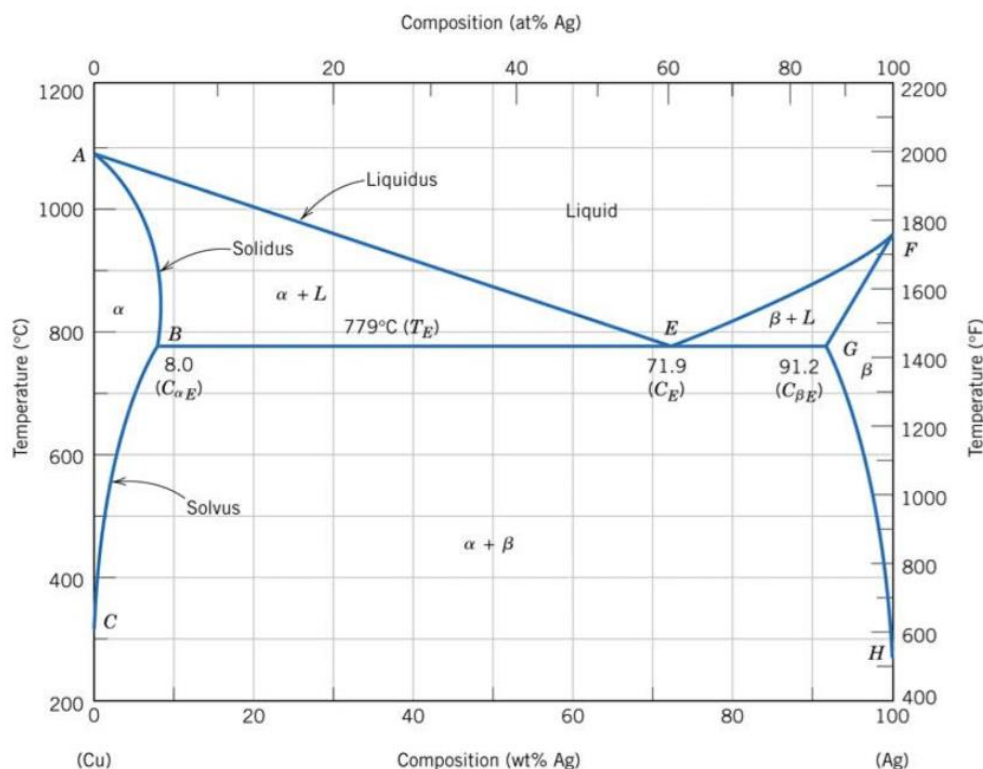


Obrázok 3.1 CF 72 Ti elektrónový mikroskop



Obrázok 3.2 CF 72 Ti spektrometer

Tieto údaje môžeme porovnať s binárnym diagramom medi a striebra na obrázku 3.3. Z tohto diagramu vyplýva, že zloženie spájky je vzdialené od eutektického zloženia viac ako o dvadsať hmotnostných percent. No teplota 1000°C bola dostatočná aby sa zložky spájky roztavili.



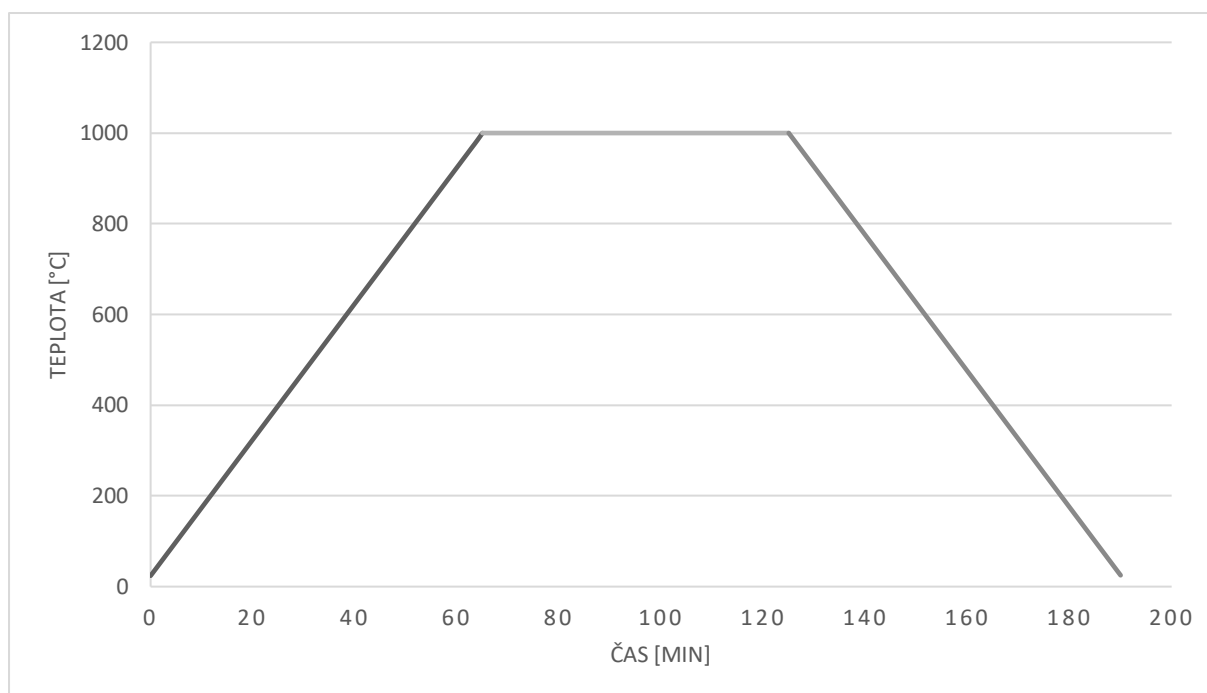
Obrázok 3.3 binárny diagram medi a striebra [11]

Domáca spájka Cu-Ag-Ti

Jedná sa o materiál pripravený laboratórne. Primárne bola pripravená eutektická zliatina medi a striebra a do tejto zliatiny boli rozpustené 2 hmotnostné percentá titánu. Výsledné zloženie je teda 71% Ag, 27% Cu a 2% Ti. Spájka bola pripravená ako aktívna s cieľom umožniť spojovanie keramických materiálov.

3.3 Príprava vzoriek

Súbor vzoriek pozostávala z deviatich kusov, ktoré boli uložené do pece s inertnou argónovou atmosférou, za priebehu teplôt znázornených na grafe 3.1. Ohrev prebiehal lineárne na teplotu 1000 °C pri ohreve 15 °C za minútu, následne 60 minútová výdrž na tejto teplote a voľné ochladzovanie.



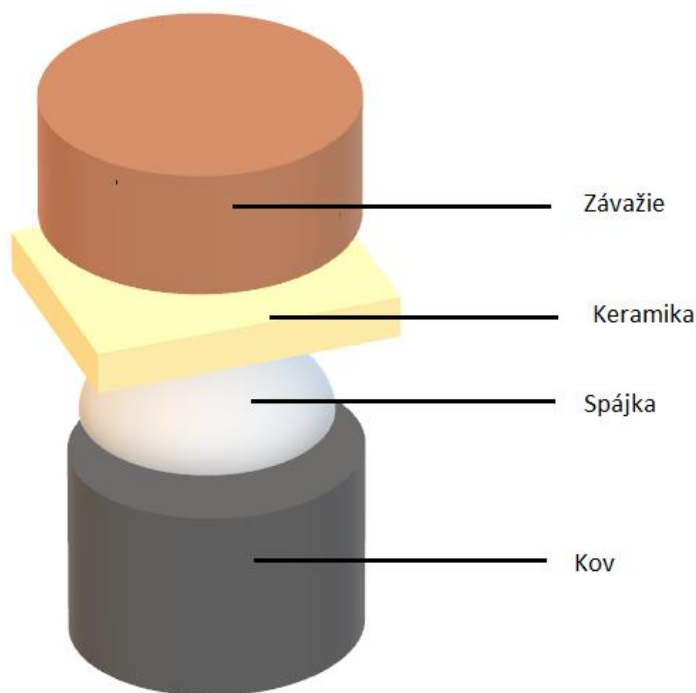
Graf 3.1 priebeh ohrevu vzoriek

Týchto deväť vzoriek sa nachádzalo v peci a boli usporiadané v troch radoch po troch vzorkách. V každej rade bola použitá rozličná spájka, ktorá spájala dvakrát austenitickú oceľ s keramikou a raz oceľ s oceľou, ako je znázornené v tabuľke 3.1.

Tabuľka 3.1 zoznam pripravených vzoriek

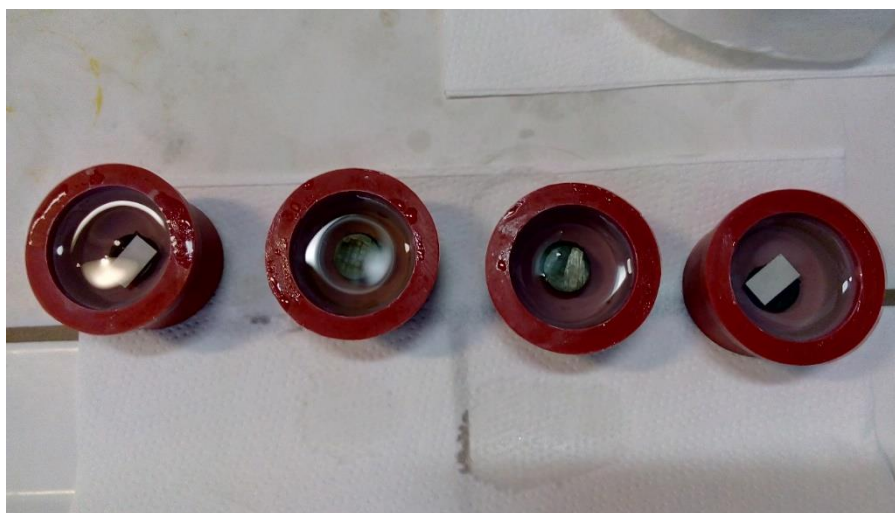
Číslo vzorku	Kombinácia substrátu	Spájka
1	Al ₂ O ₃ /austenit	Mac-Incusil ABA-WM
2	Al ₂ O ₃ /austenit	Mac-Incusil ABA-WM
3	Austenit/Austenit	Mac-Incusil ABA-WM
4	Al ₂ O ₃ /austenit	CF 72 Ti
5	Al ₂ O ₃ /austenit	CF 72 Ti
6	Austenit/Austenit	CF 72 Ti
7	Al ₂ O ₃ /austenit	Domáca sájka
8	Al ₂ O ₃ /austenit	Domáca sájka
9	Austenit/Austenit	Domáca sájka

Na obrázku 3.4 sa nachádza usporiadanie vzorku ako bol vkladný do pece. Ako základ slúži stabilizovaná austenitická oceľ. Na oceľ boli nanesené tri druhy spájky. Na spájku sa opatrne vložila keramika vo forme štvorca, respektíve oceľ. Následne boli všetky komponenty zaťažené závažím, aby sa spájka rovnomerne rozložila po celom povrchu ocele a keramiky.



Obrázok 3.4 usporiadanie vzorku v peci

Po otvorení pece bolo zistené že pri vzorkách 7,8,9 nedošlo k roztaveniu spájky. Vzorky číslo 1,2 vykazovali veľmi malú pevnosť a spoje sa pri manipulácii rozpadli. Použiteľne vzorky číslo 3,4,5,6 po vybratí z pece boli zalievané za studena do epoxidovej živice pre lepšiu manipuláciu, ako je znázornené na obrázku 3.5.



Obrázok 3.5 zalievanie za studena do epoxidovej živice

Jednotlivé vzorky boli rozdelené s dbaním na rýchlosť rezu. Tak aby teplota neovplyvnila mikroštruktúru vo vzorkách. Dva vzorky boli zalievané za tepla, no pri zalievaní jednotlivé vzorky praskali. Z tohto dôvodu zostávajúce vzorky boli znovu zalievané za studena do epoxidovej živice.

Mokrú brúsenie prebiehalo na kotúčoch so zrnitosťou od 220, až do 2400 zrn na jeden centimeter štvorcový. Mechanické leštenie bolo prevádzané na kotúčoch so zrnitosťou 1 a 3 mikrometre za pridania diamantovej pasty s dávkovaním liehu znázorneného na obrázku 3.6. Každý z týchto cyklov trval 5 minút.



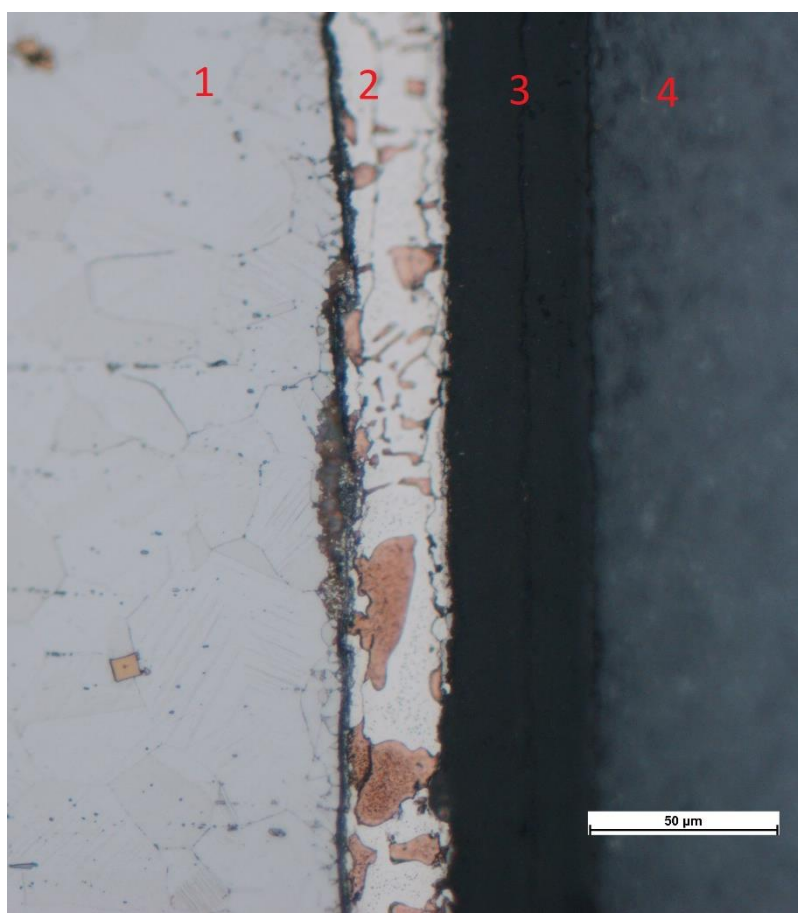
Obrázok 3.6 leštenie vzoriek

Leptanie prvého vzorku bolo prevádzané s leptadlom Marble o objemovom zložení 48,6% kyseliny chlorovodíkovej, 47,3% etanolu a 4,1% síranu meďnatého. Toto leptanie boli agresívne, tak sa zvolilo leptadlo s objemovým zložením 46% destilovaná voda, 31% kyselina chlorovodíková a 23% kyselina dusičná (ďalej už len leptadlo 2).

4 Mikroštruktúra pripravených spojov

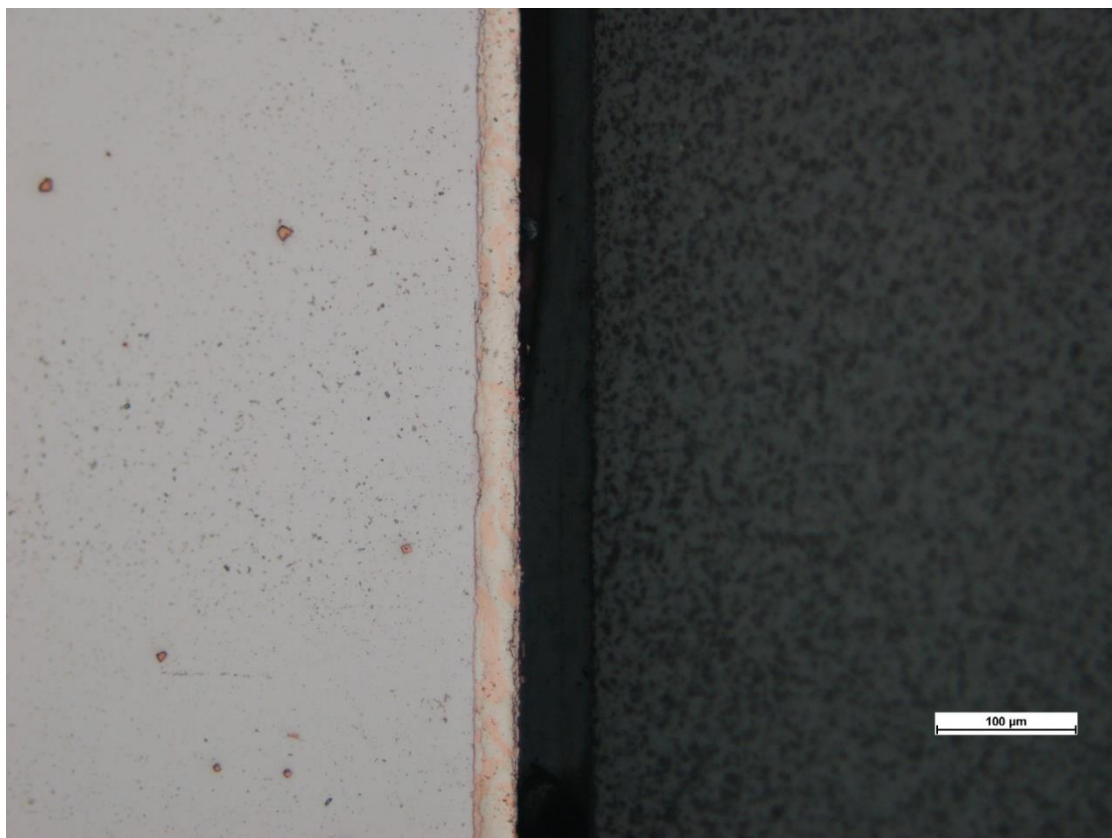
Pre prípravu metalo-grafických vzoriek bolo možné použiť len vzorky číslo 4,5,6 ktoré obsahovali pastu CF 72 Ti, všetky ostatné spoje sa pri manipulácii rozpadli. Spoje vytvorené pastou CF 72 Ti vydržali i rezanie a následne boli pripravené boli pripravené metalo-grafické vybrúsi vyššie popísaným postupom.

Mikroskopické skúmanie odhalilo, že spojenie ocele s keramikou nevydržalo proces zalievania, kde dochádza k zmršťovaniu epoxidovej živice. Takto vznikla medzera medzi spájkou a keramikou o veľkosti asi 50 mikrometrov. Priemerná šírka spájky pri spoji ocele s keramikou bola 34 mikrometrov a v spoji ocele s oceľou 65 mikrometrov. Obrázok 4.1 zobrazuje naleptanú vzorku marblom na ktorej sa nachádzajú zľava austenitická oceľ spájka CF 72 Ti, medzera a keramika.

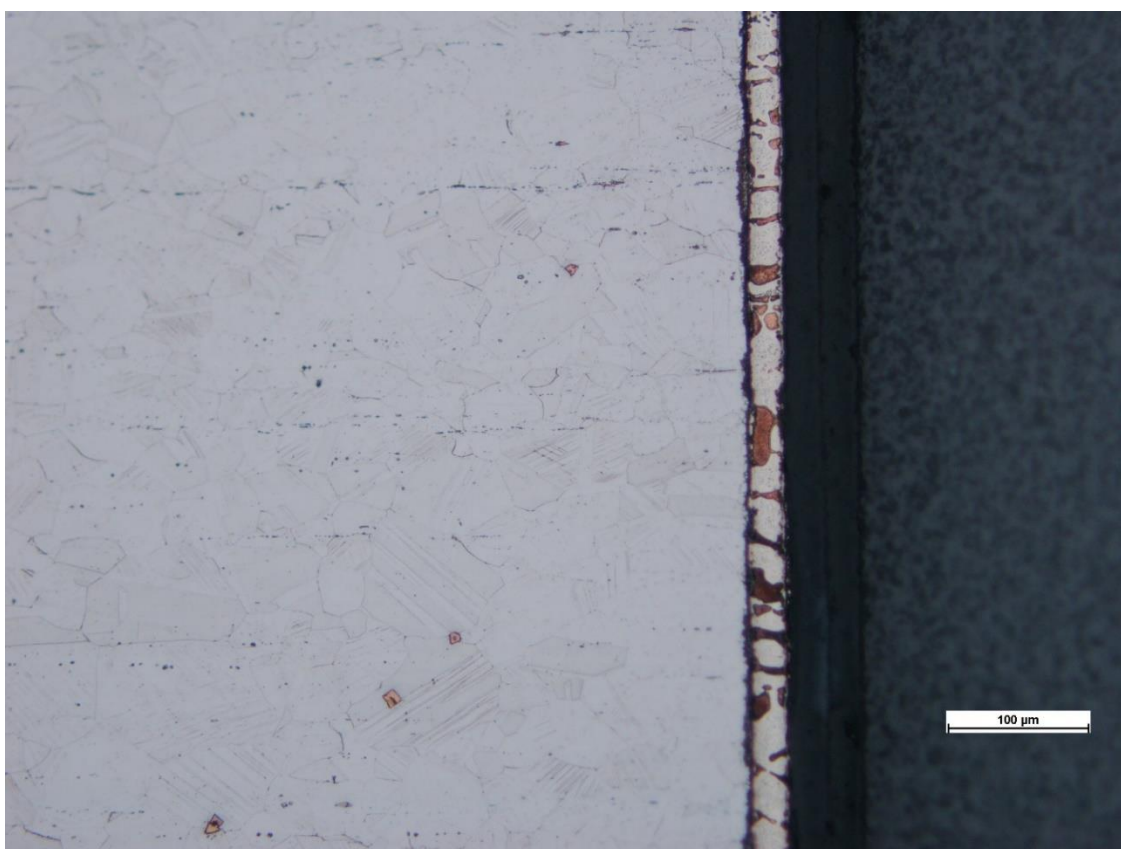


Obrázok 4.1 1 austenitická oceľ, 2 CF 72 Ti, 3 medzera a 4 Keramika, po leptaní marblom, 500x zväčšenie

Na obrázkoch 4.2 a 4.3 je možné pozorovať zmenu pred a po naleptaní marblom tej istej vzorky. Pred naleptaním je vidieť oranžové zrná titánu, ktoré sú pozorovateľne aj po naleptaní. Po naleptaní je možné vidieť jednotlivé hranice zŕn v štruktúre ocele. Taktiež po naleptaní sú pozorovateľné reťazce nečistôt, ktoré boli do vzorku nanosené pri brúsení.

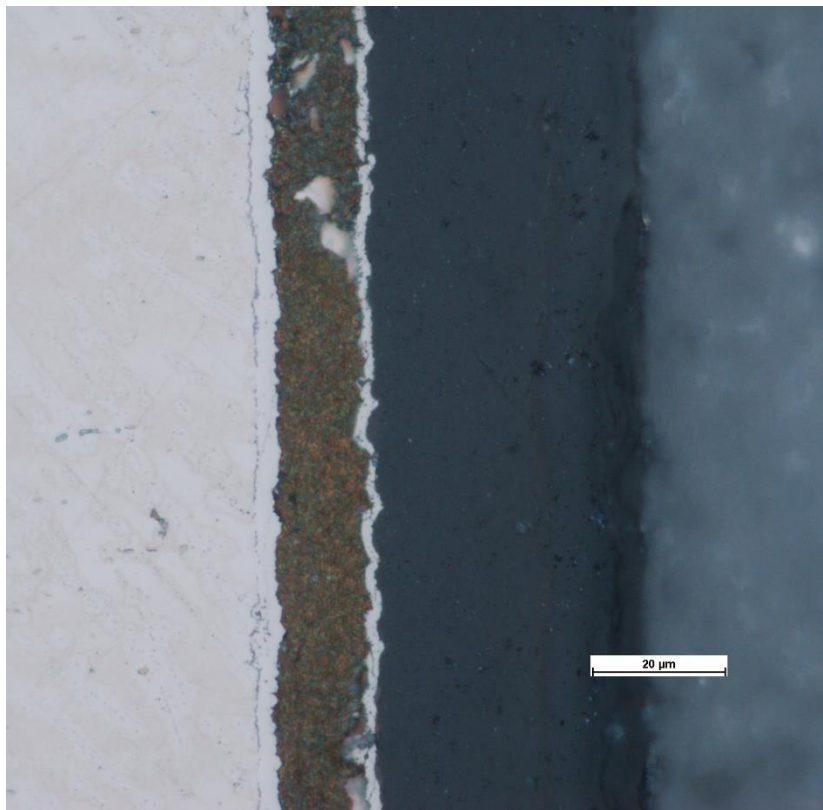


Obrázok 4.2 spoj ocele s keramikou neleptaný, 200x zväčšenie



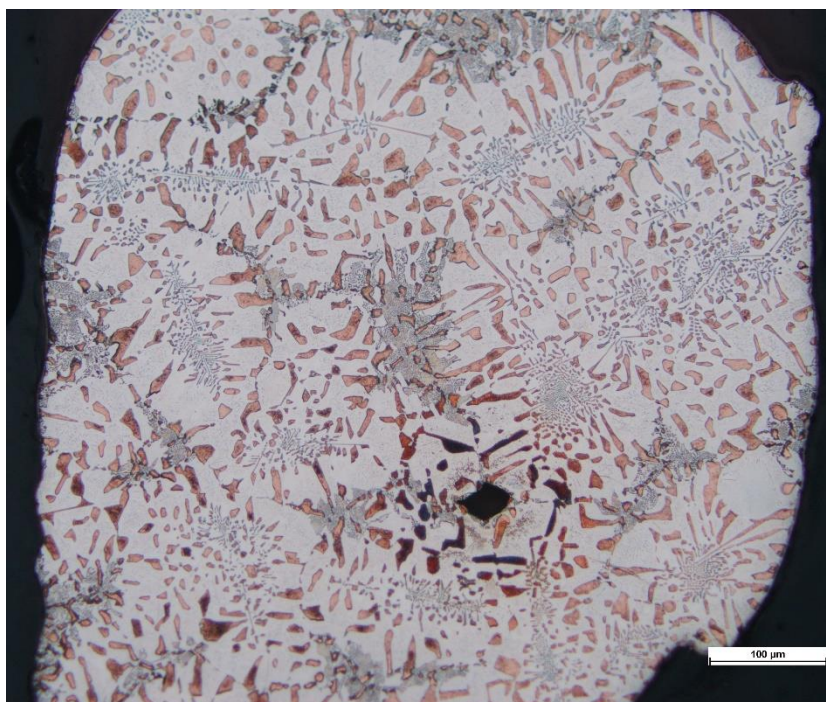
Obrázok 4.3 spoj ocele s keramikou leptaný marblom, 200x zväčšenie

Vzorka na obrázku 4.4 je naleptaná leptadlom 2. Je pozorovateľná vrstva medzi oceľou a spájkou, kde difundoval titán do ocele, ktorý sa nachádzal v spájke. Vďaka tejto ovplyvnenej oblasti tento spoj je dostatočne silný aby odolal rozoberaniu.



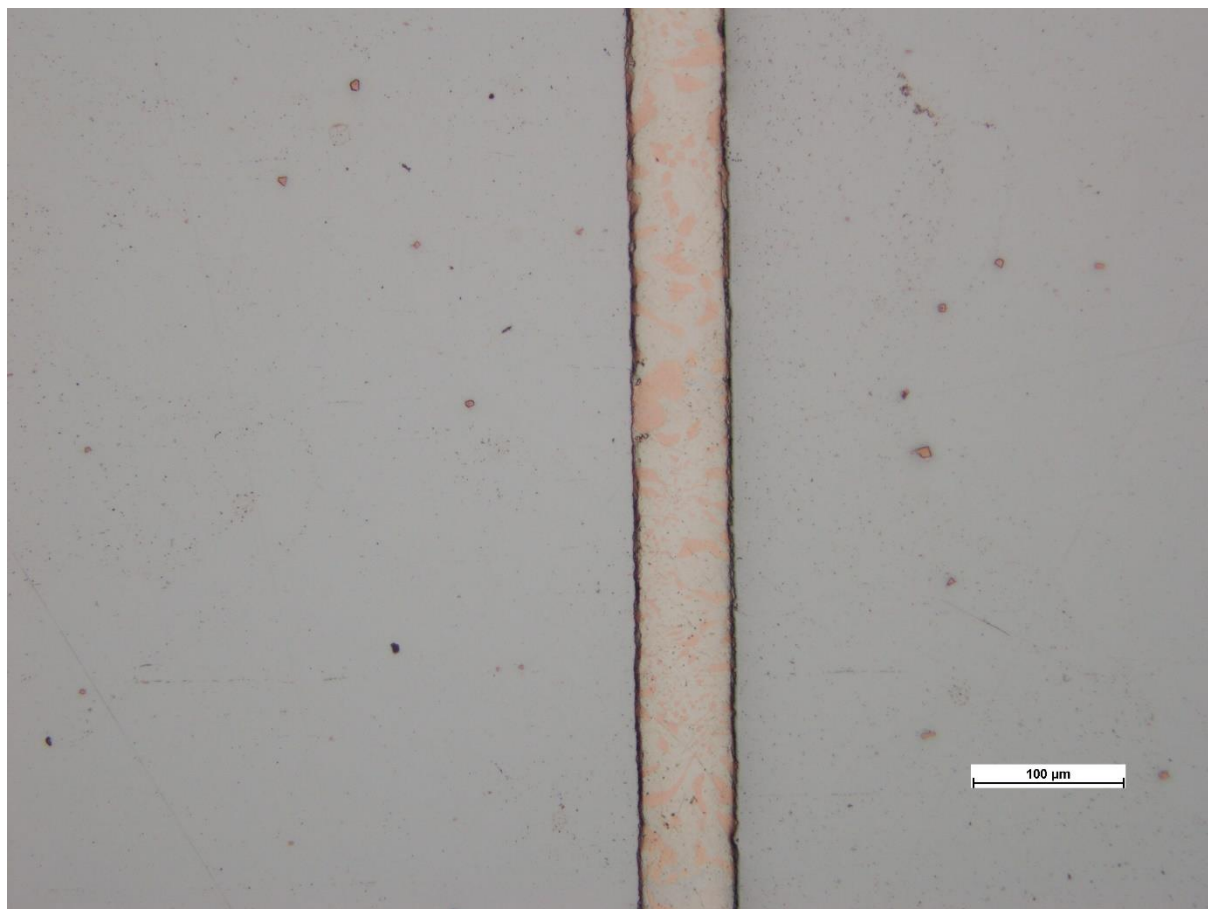
Obrázok 4.4 spoj ocele s keramikou, leptané leptadlom 2, 1000x zväčšenie

Na obrázku 4.5 je zobrazený okraj spoja ocele s keramikou po naleptaní marblom, kde sa spájka dostala von zo spoja a utvorila kvapku. Je možné pozorovať akú štruktúru vytvára samotná spájka a taktiež okraje zŕn, keď spájka nie je obmedzovaná prostredím.



Obrázok 4.5 kvapka spájky CF 72 Ti, leptaná marblom, 200x zväčšenie

Obrázok 4.6 znázorňuje nenaleptaný spoj ocele s ocelou, ktorý zostal spojený počas celého experimentu. V tomto spoji bolo použitá spájka CF 72 Ti. Tento spoj je dvakrát širší ako spoje ocele s keramikou.



Obrázok 4.6 spoj ocele s ocelou, neleptaný, 200x zväčšenie

5 Diskusia

5.1 Zlyhanie vzoriek počas spojovania

Dôvodom pre zlyhanie spojov je pravdepodobne zlá funkcia pece, kde nebola zaistená dostatočne čistá ochranná atmosféra a došlo k zoxidovaniu taveniny spájky ktorá sa tak nemohla spojiť so substrátom. [6]

Vzorky spájané pastou CF 72 Ti boli taktiež v tejto skupine vzoriek. Došlo k spojeniu ako keramiky tak aj nerezovej ocele so spájkou. Dôvod je možné vidieť v tom že tato pasta obsahuje tekuté tavidlo. Ktoré pravdepodobne ochránilo kovové častice a umožnilo tak reakciu materiálu roztavenej spájky s keramickým substrátom. [6]

5.2 Pozorované javy v mikroštruktúre

V mikroštruktúre spojov je možné pozorovať štruktúru spájky, ktorá je tvorená dvoma oblasťami. Prevažne šedou a oranžovou oblasťou, je možné predpokladať že šedé časti sú bohatšie na striebro a oranžové oblasti obsahujú prevažne meď.

Po použití leptadla marbel, ktoré sa ukázalo ako príliš agresívne a odleptalo mikroštruktúru samotnej spájky, sme prešli na leptadlo 2. To ukázalo že na rozhraní s oceľou aj s keramikou došlo k vytvoreniu reakčnej vrstvy. Je teda možné predpokladať že sa jedná o vrstvu s vyšším obsahom titánu.

S výnimkou spoja austenit-austenit všetky ďalšie spoje teda austenit-keramika vykazujú oddelenie na rozhraní spájka-keramika. Je možné sa domnievať že k tomuto oddeleniu došlo v priebehu prípravy vzoriek, pretože mikroštruktúra spájky vykazuje reakčnú vrstvu aj na strane keramiky.

6 Záver

V práci boli rozoberané základy a podmienky spájkovania keramiky a kovov s prihliadnutím na tvrdé spájkovanie a reaktívnym spájkam. Sú prezentované základné druhy spájok a ich zloženie.

V experimentálnej časti bol spojený kov s keramikou a kov s kovom, prostredníctvom troch rôznych spájok. Následné skúmanie spojov odhalilo nestabilitu spoja, pravdepodobne z dôvodu zlyhania ochranej argónovej atmosféry pece. Na spojoch ktoré to umožnili bola prevedená mikroštruktúrna analýza. Bola dokumentovaná mikroštruktúra materiálu spájky a vznik reakčných vrstiev na rozhraní spájky a substrátu.

7 Bibliografia

- [1] *Brazing handbook*. 5th ed. Miami, FL: American Welding Society, c2007. ISBN 978-0-87171-046-8.
- [2] JACOBSON, David M. a Giles. HUMPSTON. *Principles of brazing*. Materials Park, NY: ASM International, 2005. ISBN 0-87170-812-4.
- [3] SEKULIĆ, Dušan P., ed. *Advances in brazing: science, technology and applications*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-0-85709-423-0.
- [4] Interfacial Reactions During Soldering with Lead-Tin Eutectic and Lead (Pb)-Free, Tin-Rich Solders. *Journal of Electronic Materials*. 1996, **23**(7). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02659912>.
- [5] *ASM Handbook vol3 ASM Handbook, A S M International (January 30, 1983) ISBN-10: 1627080708*
- [6] *Vít Jan – ústne oznámenie (vedúci bakalarskej práce, Technická 2896/2, 616 69 Brno-Královo Pole) dňa 21.5.2018*
- [7] EUSTATHOPOULOS, Nicolas., Michael G. NICHOLAS a Béatrice. DREVET. *Wettability at high temperatures*. New York: Pergamon, 1999. Pergamon materials series, v. 3. ISBN 9780080421469.
- [8] Chatain, D.; Coudurier, L.; Eustathopoulos, N.: Wetting and interface bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems. In: *Revue De Physique Appliquee* 23 (1988) P. 1055-1064
- [9] CHICHI, Li a Beck TILMANN. *Mechanical Behavior and Microstructure of Reactive-Air-Brazed Metal/Ceramic Joints*. Aachen, 2013. Dissertation. Technische Hochschule.
- [10] Incusil (Mac-Incusil ABA - WM). *Morgan Advanced Materials* [online]. Windsor, Berkshire, 2016 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <http://www.morganbrazealloys.com/en-gb/datasheets/material-datasheets/?page=2&q=&cat=0&bus=0>
- [11] Chegg. In: *Chegg* [online]. Santa Clara, California: Chegg, 2018 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/maximum-solubility-cu-ag-wt-temperature-oc-80-20-wt-mixture-ag-cu-completely-melt-phases-p-q26909531>