

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233781**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419252**

(51) Int.Cl.
C22C 13/02 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.10.2016**

(54) **Sposób otrzymywania jednorodnych materiałów odniesienia
dla bezołowiowych stopów lutowniczych cynowo-bismutowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.04.2017 BUP 08/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ CYBULSKI, Wolbrom, PL
TADEUSZ GOREWODA, Gliwice, PL
JACEK ANYSZKIEWICZ, Gliwice, PL
JUSTYNA KOSTRZEWA, Gliwice, PL
KATARZYNA BILEWSKA, Gliwice, PL
**MAGDALENA EWELINA GRZEGORCZYK,
Zabrze, PL**
SZYMON MALARA, Gliwice, PL
**MAGDALENA KATARZYNA KNAPIK,
Gliwice, PL**
**JOANNA GOŁĘBIEWSKA-KURZAWSKA,
Orzesze, PL**

PL 233781 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymania jednorodnych materiałów odniesienia dla bezołowiowych stopów lutowniczych cynowo-bizmutowych.

Znany jest z PL 195528 wysokowytrzymały, wysoce odporny na zmęczenie i wysoce zwilżający bezołowiowy stop lutowniczy, zawierający efektywne ilości cyny, miedzi, srebra, bizmutu, indu i antymonu, oraz posiadający temperaturę topnienia pomiędzy 175 a 215°C. Charakteryzuje się on tym, że zawiera wagowo od 76 do 96% Sn, od 0,2 do 2,5% Cu, od 2,5 do 4,5% Ag, do 12% In, od 0,5 do 5,0% Bi oraz 0,2 do 2% Sb. Znany jest z PL 201507 stop lutowniczy, zasadniczo bezołowiowy, o lepszych własnościach, zawierający od 88,5 do 93,5% wagowych cyny, od 3,5 do 4,5% wagowych srebra, od 2,0 do 6,0% wagowych indu oraz od 0,3 do 1,0% wagowego miedzi. Stop lutowniczy może zawierać również do 0,5% wagowego antyutleniaacza lub dodatku przeciw kożuszeniu. Znany jest ze zgłoszenia P.334729 bezołowiowy stop cyny dla połączeń lutowanych, zawierający do 0,25% wagowych indu i dodatek dla rozdrobnienia ziarna, którym jest stop zawierający wagowo od 2,5 do 10% aluminium, od 1 do 5% magnezu i dopełniający cynk.

Znany jest z PL216987 bezołowiowy, modyfikowany lut cynowo-cynkowy do lutowania miękkiego, charakteryzujący się tym, że zawiera wagowo 88,80–93,99% cyny, 6–11% cynku oraz 0,01–0,2% litu. Znany jest ze zgłoszenia P.410962 sposób otrzymywania materiałów odniesienia dla stopów lutowniczych cynowo-cynkowych o zawartości czystego Zn w zakresie 10–30%, polegający na wtapieniu do stopu dodatkowych pierwiastków, który charakteryzuje się tym, że pod przykryciem węgla aktywnego, w tyglu grafitowym pieca syliowego, nagrzewa się do temperatury 1150°C cynę oraz zanieczyszczenia w postaci Fe i Cu i wytrzymuje w tej temperaturze 15–40 minut, następnie po zebraniu z powierzchni ciekłego stopu węgla aktywnego stop schładza się do temperatury 660°C, dodaje na jego powierzchnię Al i Sb oraz As w ilości od 0,1% do 0,001% masy stopu, i miesza mieszadłem obrotowym w czasie 1–5 minut, oraz kolejno wtapia się w temperaturze 480°C Zn i zanieczyszczenia w postaci Cd i/lub Bi i/lub Pb i miesza mieszadłem obrotowym w czasie 1–5 minut, i tak wytworzony stop chłodzi się do temperatury odlewania 350°C, miesza mieszadłem obrotowym w czasie 1–5 minut i odlewa do kokili stalowej o średnicy 40 mm i wysokości 300 mm, chłodzi się aż do zestalenia a potem tnąc na krążki o wysokości 30 mm.

Stop przeznaczony na certyfikowany materiał odniesienia musi posiadać jednorodny skład chemiczny w całej jego objętości, zarówno głównych składników stopowych oraz dodatkowych składników stopowych stanowiących zanieczyszczenie.

Odpowiedni poziom zanieczyszczeń ma bardzo duże znaczenie podczas kwalifikowania stopów, ponieważ jest on regulowany międzynarodowymi ustaleniami normatywnymi lub normami wewnętrznymi producenta. Odlany wlewek po przecięciu powinien posiadać powierzchnię bez wad makroskopowych takich jak pęknięcia, wgłębienia lub rysy. Celem wynalazku jest opracowanie materiału o takich właściwościach. Skład chemiczny stopu przeznaczonego na materiały odniesienia powinien być jednorodny w całej objętości i odlewany powyżej temperatury likwidusu. Ciekły stop wlany do wlewnicy stygnie do temperatury likwidusu. Odbiór ciepła na granicy likwidus-solidus powoduje krystalizację. Przechodzenie metalu ze stanu ciekłego w stały związane jest nie tylko z krystalizacją ale również z segregacją, jak i krystalizacją innych faz. Przy stygnięciu stopu następuje skurcz, co wiąże się z różnym stanem naprężeń. Naprężenia wewnętrzne generują odkształcenia, dlatego też przy zbyt dużej energii odkształcenia powstają mikropęknięcia, które mogą się rozrastać aż do pęknięć na całym przekroju wlewka. Czas odlewania stopu jak i czas chłodzenia powinien być możliwie jak najkrótszy, aby wielkość powstałych kryształów była jak najmniejsza oraz aby zapobiec zjawisku segregacji głównych składników stopowych i zanieczyszczeń.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania materiału odniesienia, który może stanowić produkt przeznaczony do oznaczania zawartości Sn, Cu, Fe, Ni, Al, Sb, As, Ag i Au w stopach lutowniczych typu SnBi.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymania materiałów odniesienia dla bezołowiowych stopów lutowniczych cynowo-bizmutowych przy użyciu zaprawy cynowej, charakteryzujący się tym, że przygotowuje się zaprawę cynową poprzez stopienie czystej cyny z dodatkiem Cu, Fe i Ni w tyglu grafitowym pieca syliowego w temperaturze z zakresu 1200–1400°C i pod przykryciem węgla aktywnego, w czasie od 1 do 2 godzin, a następnie doprowadza zaprawę do skrzepnięcia, po czym topi się cynę i bizmut lub stop wstępny Sn-Bi w tyglu grafitowym pieca syliowego, nagrzewa do temperatury 660°C i rozpoczyna

mieszanie ciekłej kąpieli, podczas którego wtapia się Al, Sb, As, Ag, Au w ilości 0,001–0,5% wag. każdego z nich oraz dodaje się uprzednio przygotowaną zaprawę cynową, zaś po wtopieniu i dodaniu wyżej wymienionych składników kąpiel miesza się mieszadłem obrotowym przez 10 minut, po czym schładza do temperatury 450°C, a następnie wtapia Zn, Cd, Pb i In w ilości 0,001–0,5% wag. każdego z nich, po czym znowu miesza się kąpiel przez czas 10 minut, schładza się do temperatury 245°C, miesza dalej przez czas do 10 minut i odlewa do kokili żeliwnej o temperaturze z zakresu 1–5°C.

Przykład I

Przedstawiony przykład dotyczy odlania materiału odniesienia dla bezołowiowego stopu lutowniczego cynowo-bizmutowego, zawierającego ok. 58% Bi oraz 42% Sn.

Jako materiał bazowy zastosowano czyste metale.

W pierwszej kolejności zaprojektowano skład chemiczny odlewianego stopu zgodnie z normą PN-EN ISO 9453. Przygotowano zaprawę cynową, tj. czystą cynę w ilości 10 gramów wraz z zanieczyszczeniami w ilości 2,4 g Cu, 1,15 g Fe oraz 0,9 g Ni stopiono w tyglu grafitowym pieca sylitowego w temperaturze 1300°C i pod przykryciem węgla aktywnego. Czas wytrzymania zaprawy cynowej w tej temperaturze wynosił 1 godzinę. Tak przygotowaną zaprawę cynową po zakrzepnięciu dodawano w postaci stałej do stopu wstępnego. Właściwe przygotowanie stopu Sn42Bi58 polegało na stopieniu 2344 g Bi i 1662 g Sn w postaci czystych metali w tyglu grafitowym w pionowym piecu sylitowym oraz nagraniu do temperatury 660°C. Następnie ciekły stop mieszało się przy użyciu mieszadła obrotowego laboratoryjnego. Podczas mieszania dodawano zanieczyszczenia w ilości: 0,1 g Al, 6 g Sb, 1,6 g As, 6 g Ag, 2,4 g Au oraz wcześniej przygotowaną zaprawę cynową. Czas mieszania kąpieli wraz z dodatkami w temperaturze 660°C wynosił 10 minut. Następnie po wyłączeniu mieszadła schłodzono stop do temperatury 450°C i dodawano zanieczyszczenia: 0,1 g Zn, 0,11 g Cd, 2,9 g Pb oraz 6 g In. Czas mieszania po dodaniu zanieczyszczeń wynosił 10 minut. Po wtopieniu wszystkich zanieczyszczeń tak przygotowany stop, pod względem składu chemicznego, schłodzono do temperatury odlewania 245°C. Po uzyskaniu żądanej temperatury, przed samym odlaniem stop mieszało się przez 5 minut i odlano do kokili żeliwnej o średnicy wewnętrznej 40 mm i pojemności ok. 5 kg. Temperatura kokili podczas odlewania wynosiła 1°C. Odlany materiał odniesienia dla stopu lutowniczego bezołowiowego Sn42Bi58 w ilości 4036 g zawierał wagowo: 41,17% Sn, 58,07% Bi, 0,002% Zn, 0,02% Ni, 0,02% Fe, 0,002% Cd, 0,039% As, 0,002% Al, 0,15% Ag, 0,15% In, 0,06% Au, 0,06% Cu, 0,15% Sb, 0,07% Pb.

Przykład II

Przedstawiony przykład dotyczy odlania materiału odniesienia dla bezołowiowego stopu lutowniczego cynowo-bizmutowego, zawierającego ok. 58% Bi oraz 42% Sn. Jako materiał bazowy zastosowano stop zawierający 41,3% Sn, 58,6% Bi, 0,05% Cu, 0,02% Fe i 0,02% Ni. W pierwszej kolejności zaprojektowano skład chemiczny odlewianego stopu zgodnie z normą PN-EN ISO 9453. Przygotowano zaprawę cynową, tj. czystą cynę w ilości 10 gramów wraz z zanieczyszczeniami w ilości 0,4 g Cu, 0,35 g Fe oraz 0,1 g Ni stopiono w tyglu grafitowym pod warstwą węgla aktywnego w piecu sylitowym w temperaturze 1300°C. Czas wytrzymania zaprawy cynowej w tej temperaturze wynosił 1 godzinę. Tak przygotowaną zaprawę cynową po zakrzepnięciu dodawano w postaci stałej do stopu wstępnego. Właściwe przygotowanie stopu Sn42Bi58 polegało na stopieniu 4000 g stopu wstępnego w tyglu grafitowym w pionowym piecu sylitowym oraz nagraniu do temperatury 660°C. Następnie ciekły stop mieszało się przy użyciu mieszadła obrotowego laboratoryjnego. Podczas mieszania dodawano zanieczyszczenia w ilości: 0,1 g Al, 6 g Sb, 1,6 g As, 6 g Ag, 2,4 g Au oraz wcześniej przygotowaną zaprawę cynową. Po wtopieniu i dodaniu w/w składników kąpiel mieszało się mieszadłem obrotowym przez 10 minut w temperaturze 660°C. Następnie po wyłączeniu mieszadła schłodzono stop do temperatury 450°C i dodawano zanieczyszczenia: 0,1 g Zn, 0,11 g Cd, 2 g Pb oraz 6 g In. Czas mieszania po dodaniu zanieczyszczeń wynosił 10 minut. Po wtopieniu wszystkich zanieczyszczeń tak przygotowany stop, pod względem składu chemicznego, schłodzono do temperatury odlewania 245°C. Po uzyskaniu żądanej temperatury, przed samym odlaniem stop mieszało się przez 5 minut i odlano do kokili żeliwnej o średnicy wewnętrznej 40 mm i pojemności ok. 5 kg. Temperatura kokili podczas odlewania wynosiła 1°C. Odlany materiał odniesienia dla stopu lutowniczego bezołowiowego Sn42Bi58 w ilości 4036 g zawierał wagowo: 41,17% Sn, 58,07% Bi, 0,002% Zn, 0,02% Ni, 0,02% Fe, 0,002% Cd, 0,039% As, 0,002% Al, 0,15% Ag, 0,15% In, 0,06% Au, 0,06% Cu, 0,15% Sb, 0,07% Pb.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób, otrzymania materiałów odniesienia dla bezołowiowych stopów lutowniczych cynowo-bizmutowych przy użyciu zaprawy cynowej **znamienny tym**, że przygotowuje się zaprawę cynową poprzez stopienie czystej cyny z dodatkiem Cu, Fe i Ni w tyglu grafitowym pieca syliutowego w temperaturze z zakresu 1200–1400°C i pod przykryciem węgla aktywnego, w czasie od 1 do 2 godzin, a następnie doprowadza zaprawę do skrzepnięcia, po czym topi się cynę i bizmut lub stop wstępny Sn-Bi w tyglu grafitowym pieca syliutowego, nagrzewa do temperatury 660°C i rozpoczyna mieszanie ciekłej kąpieli, podczas którego wtapia się Al, Sb, As, Ag, Au w ilości 0,001–0,5% wag. każdego z nich oraz dodaje się uprzednio przygotowaną zaprawę cynową, zaś po wtopieniu i dodaniu wyżej wymienionych składników kąpiel miesza się mieszadłem obrotowym przez 10 minut, po czym schładza do temperatury 450°C, a następnie wtapia Zn, Cd, Pb i In w ilości 0,001–0,5% wag. każdego z nich, po czym znowu miesza się kąpiel przez czas 10 minut, schładza się do temperatury 245°C, miesza dalej przez czas do 10 minut i odlewa do kokili żeliwnej o temperaturze z zakresu 1–5°C.