

Onderzoeksprojecten

NIL project:
**HOOGTEMPERATUURSOLDEREN
SOLDEREN VAN PM-MATERIALEN**



Auteurs: ir. H.H. van der Sluis - TNO Industrie
ing. C.C.J. Kaasschieter - TNO Industrie

Nederlands Instituut
voor Lastechniek

Krimkade 20
2251 KA Voorschoten

Vestiging Apeldoorn (Onderzoek)
Postbus 541 7300 AM Apeldoorn

Solderen van PM-materialen

Bestemd voor:

Nederlands Instituut voor Lastechniek

Krimkade 20

2251 KA VOORSCHOTEN

Aan de voorzitter en de leden van de NIL Subcommissie TC I-A

"Hoogtemperatuursolderen"

Samengesteld door: ir. H.H. van der Sluis

ing. C.C.J. Kaasschieter

namens de werkgroep "Solderen van PM-materialen" waarin zitting hebben:

W.H. Brouwer	-	FOM Amsterdam
P. Hanenburg	-	NPB
S. van Heusden	-	NPB
C.C.J. Kaasschieter	-	TNO-Industrie
J.H.F.G. Lipperts	-	ABB
H.H. van der Sluis	-	TNO-Industrie
P.Th.H. Steege	-	VSC
Chr. van Stiphout	-	HCH
R.J. Zaalberg	-	Thomassen Int.

Datum : augustus 1996

Oplaat: 25

Dit rapport is het resultaat van onderzoek uitgevoerd door TNO-Industrie in opdracht van het Nederlands Instituut voor Lastechniek.

SAMENVATTING

Soldeerbaarheidsonderzoek is uitgevoerd op P.M.-staalsoorten met verschillende mate van dichtheid. Een dicht materiaal ELMAX blijkt met een nikkelbasis soldeer goed soldeerbaar te zijn. In minder mate geldt dit voor een nikkelkoper-basissoldeer.

De minder dichte materialen met resp. 6 en 12% poreusheid blijken met een nikkelkoper-basissoldeer slecht naadvullend soldeerbaar te zijn. Daarbij penetreert het vloeibare soldeer deels in het P.M. staal. Het achtergebleven soldeer is grofkorrelig en geeft een matig gehechte, niet-dichte soldeerverbinding.

Inhoud	Pagina
Samenvatting	i
1 Inleiding	1
2 Doel van het onderzoek	4
3 Materialen	5
4 Uitvoering van het onderzoek	6
5 Resultaten van het onderzoek	7
6 Bespreking van de resultaten	8
7 Conclusies	9
8 Literatuur	10
Bijlagen: Tabel 1 Figuren 1 t/m 7	

1 INLEIDING

De poedermetallurgie is een techniek voor het vervaardigen van metaalprodukten met bijzondere eigenschappen (1). De techniek is niet of nauwelijks bekend in Nederland. De vervaardiging van metaalprodukten via poedermetallurgie heeft een aantal attractieve voordelen (2):

- (near) net shape is mogelijk waardoor nauwelijks of geen nabewerking nodig is. P.M. produkten worden gekenmerkt door nauwe maattoleranties gecombineerd met goede oppervlakte-eigenschappen
- grote mate van vormvrijheid, hetgeen complexe produkten mogelijk maakt met P.M.-technologie
- vrijheid in materiaalkeuze waardoor optimaal aan functie-eisen is te voldoen
- verkrijgen van isotrope materiaaleigenschappen; geen textuurvorming zoals bij walsen, smeden, e.d.
- efficiënt materiaalgebruik waardoor zeer beperkt materiaalverlies
- tengevolge hiervan nauwelijks afvalvorming, hetgeen gunstig uitwerkt op het milieu
- korte doorlooptijden: deze worden bepaald in feite door pers- en sinterduur.

Een belangrijk nadeel zijn de hoge gereedschapskosten, hetgeen het P.M.-proces pas interessant doet zijn bij grote(re) aantallen.

Bovendien zijn P.M. produkten vaak qua mechanische sterkte (met name vermoeiing) de mindere van gesmede produkten.

Voor de poedervormtechniek "persen/sinteren" zijn naast een poedermenger kapitaalintensieve apparaten als een pers met matrijzen en een sinteroven nodig, zie figuur 1. Naast deze poedervormtechniek kent men ondermeer:

- het metaalpoederspuitgieten (metal injection moulding of MIM);
- het warm isostatisch persen (hot isostatic pressing of HIP);
- het koud isostatisch persen (cold isostatic pressing of CIP).

Bij het metaalpoederspuitgieten wordt van dezelfde techniek gebruik gemaakt als bij het kunststofspuitgieten, zie fig. 2. De vormbeperkingen zoals bij het "persen/sinteren", gelden niet bij MIM. In tegenstelling tot het poeder "persen/sinteren", worden bij MIM kleine poederdeeltjes van ca. 20 μm toegepast; bij "persen/sinteren" zijn deze een factor 10 groter, zodat een dichtheid van 80 à 90% wordt bereikt. Bij MIM kunnen dichtheden tot boven de 95% worden verkregen.

Vormgevingsprocessen als "persen/sinteren" en MIM moeten wedijveren met bestaande technieken als precisiegieten (verloren wasmodelmethode) en verspanende bewerkingen. In tabel 1 wordt een vergelijkend overzicht van de verschillende technieken gegeven (3).

Beperkingen in vorm en grootte van P.M. produkten worden gevormd door de bestaande perstechniek en perskrachten. Hetgeen inhoudt dat P.M. delen over het algemeen klein van vorm en afmeting zijn (=200 cm² in doorsnede; ≤1000 gram in gewicht). Het toepassen van een geschikte verbindingstechniek biedt de mogelijkheid deze beperkingen op te heffen, zodat grotere, gecompliceerde delen opgebouwd kunnen worden uit kleinere, eenvoudiger delen. Ook voor reparatiedoeleinden kan het noodzakelijk zijn P.M. delen, nieuw aan bestaand, met elkaar te verbinden. Voor het verbinden van stalen P.M. onderdelen staan, afhankelijk van de dichtheid van het materiaal, de volgende verbindingprocessen ten dienste (4):

Dichtheid	Verbindingsproces
> 7,0 g/cm ³	smeltlastechnieken als TIG-, MIG-, EB-, en laserlassen
< 6,9 g/cm ³ maar > 6,5 g/cm ³	weerstandlassen (projectielassen) wrijvingslassen
< 6,5 g/cm ³	diffusielassen, sinterbanden, lijmen en solderen

Diverse van deze processen worden in (4, 5, 6) besproken; daar zij buiten het kader van het onderzoek vallen, wordt hierop niet verder ingegaan. Volgens (4) kan het hier verder te bespreken solderen van P.M.-materialen in ovens worden uitgevoerd met een atmosfeer van gedissocieerde ammoniak (N₂/H₂), een stikstofatmosfeer of in vacuüm.

In (7) worden de mogelijkheden aangetoond om P.M.-materialen op ijzerbasis aan staal (C15) te verbinden door middel van vlam- en ovensolderen. In vacuüm gesoldeerde verbindingen met koperbasis- en nikkelbasissoldeer (w.o. B Ni 2) geven in afschuifproeven, in vergelijking met staal-staal verbindingen, redelijk tot goede sterkte waarden voor staal-P.M. combinaties; zie fig. 3. Gesteld wordt dat P.M.-materialen met minder dan 8% porositeit goed soldeerbaar zijn; dit wordt ook in (8, 9) beweerd. Problemen bij het solderen van poreuse materialen traden pas op bij meer dan 10% porositeit. In dergelijke gevallen moet een (koperbasis) reactiesoldeer worden toegepast, aldus (8, 9). Het hier toegepaste Cu Si B - soldeer is in staat poreus P.M.-staal te solderen, zonder dat sterk indringen (infiltratie) van het vloeibare soldeer optreedt. Door een snelle diffusie van het in het soldeer aanwezige silicium (en borium) in het staal, wordt het smeltraject verhoogd waardoor stolling optreedt (van T_{s1} Cu Si4: 925-1007°C naar T_{s1} Cu Si 3: 975-1040°C). Zo is met een Cu Si B 96,5-3,0-0,5 soldeer met een smeltraject van 957-1007°C en een soldeertemperatuur van 1030°C een treksterkte van 249 MPa te bereiken (zie fig. 4). Gebaseerd op het uitgangspunt van het reactiesolderen (dus het niet-infiltrerend solderen van P.M.-materialen) wordt in (10, 11, 12) een tweetal soldeersoorten genoemd waarmee succesvol P.M.-materialen zijn te solderen: Ancor Braze 72 en Sinter Braze 90.

Aan het eerste soldeer, dat in feite een Ni Cu Mn Si B - soldeer is, wordt ca. 20% Fe toegevoegd waardoor Sinter Braze 90 ontstaat. De Fe-toevoeging heeft als doel dat tijdens solderen Fe, Mn-boriden worden gevormd, terwijl een aangesloten eutecticum in het midden van de naad, dat zich bros gedraagt, wordt voorkomen. De Fe-toevoeging heeft wel tot gevolg dat het smelttraject omhoog gaat: van $T_s - T_1 = 890-980^\circ\text{C}$ naar $1010-1150^\circ\text{C}$ (10). Met dit soldeer wordt een treksterkte bereikt van ca. 400 N/mm^2 voor een verbinding van een P.M. staal, Type Distaloy AE ($R_m = 670 \text{ N/mm}^2$), volgens (11).

De aanbevolen soldeercondities voor Sinter Braze 90 zijn (12):

Sintertemperatuur	: min. 1100°C
Sintertijd/soldeertijd	: min. 10 min
Atmosfeer	: normale sinteratmosfeer
Spleetbreedte	: ca $0,05-0,15 \text{ mm}$ ($50-150 \mu\text{m}$)
Soldeerhoeveelheid	: ca $0,2-0,5 \text{ g/cm}^2$

Door de werkgroep is voorgesteld soldeerbaarheidsonderzoek uit te voeren op drie soorten P.M.-materialen te weten in-reeds-gesinterde-toestand dicht 17% Cr 1,7% C staal, 15% Cr 0,4% C staal en 13% Cr 0,6% C staal. De laatste twee met 12 resp. 6% poreusheid. Ook worden twee niet-gesinterde roestvast staalsoorten met relatieve dichtheden van 64-67% in het onderzoek meegenomen; deze bevinden zich in de "bruine toestand" d.w.z. bij ca. 800°C is de binder uitgestookt in vacuüm of H_2 -gas (het zg. debinden). Als soldeer worden Sinter Braze 90 en Metglas folie MBF 20A (B Ni-2) toegepast.

2 DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het onderzoeken van de soldeerbaarheid van P.M.-staalsoorten met een nikkelkoperbasis en een nikkelbasissoldeer.

3 MATERIALEN

Als P.M.-staalsoorten worden toegepast:

- * ELMAX (Uddeholm) in staafvorm; dicht materiaal (dichtheid 7,80 g/cm³); samenstelling 17,0 Cr-1,7C bevat voorts V, Mo, Si, Mn en rest Fe;
- * Mat. X (PIM-Tech) in cilindervorm; 12% poreusheid; samenstelling 15% Cr; 0,4% C;
- * Mat. Y (PIM-Tech) in staafvorm; 6% poreusheid; samenstelling 13% Cr, 0,6% C;
- * Mat. X (PIM-Tech) in cilindervorm; in "bruine toestand"; relatieve dichtheid 67%; samenstelling: zie boven;
- * Mat. Y (PIM-Tech) in staafvorm; in "bruine toestand"; relatieve dichtheid 64%; samenstelling: zie boven.

Als soldeersoorten worden gebruikt:

- * Sinter Braze 90 (Höganäs) met als samenstelling: 32% Ni; 31% Cu; 21% Fe; 12% Mn; 1,5% Si; 1,0% B; 0,6% O. Het is een grofkorrelig poedersoldeer: korrelgrooteverdeling 75-425 µm (95,4%), <75 µm (3,3%) en >425 µm (1,3%). Het soldeer wordt als pasta toegepast; als bindmiddel worden Nicrobraz Cement Gr 310 en 520 gebruikt.
- * MBF 20 A folie (Metglas) met als samenstelling: 7% Cr; 3% Fe; 3,2% B; 4,5% Si; max. 0,06% C; rest Ni.

4 UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

In het onderzoek zijn in een u.s. dampbad ontvette proefstukken met stompe verbindingen toegepast. Het soldeer is tussen de twee te verbinden vlakken geplaatst.

Het volledig gesinterde, dichte P.M. staal ELMAX is gesoldeerd met MBF 20 A en Sinter Braze 90.

Het te solderen oppervlak is $17 \times 17 = 289 \text{ mm}^2$.

Bij het solderen met Sinter Braze 90 is een spleetbreedte van 0,5 mm toegepast die feitelijk wordt bepaald door de poederdeeltjesgrootte. De volgende soldeercyclussen zijn uitgevoerd met soldeertemperaturen/tijden van:

- * 1100°C/20 min en
- * 1200°C/30 min

Bij het solderen met MBF 20 A zijn twee foliedikten toegepast te weten:

- * 40 μm (1 folie) en
 - * 80 μm (2 folies)
- bij een soldeertemperatuur/tijd van 1050°C/20 min.

De minder dichte P.M.-materialen zoals de materialen X en Y zijn gesoldeerd met Sinter Braze 90. De te solderen oppervlakken zijn 43 mm^2 voor het materiaal X in cilindervorm en 188 mm^2 voor het materiaal Y in staafvorm. De volgende soldeertemperaturen/tijden zijn aangehouden:

- * 1100°C/20 min en
- * 1200°C/30 min

In de laatste cyclus is ook een smelt/spreidproef op roestvast staal uitgevoerd.

De minder dichte P.M. staalsoorten zijn zowel in gesinterde als in z.g. "bruine toestand" gesoldeerd. In metallografisch onderzoek is de hardheid en de naadvulling bepaald.

5 RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK

Alle soldeerbaarheidsproeven zijn uitgevoerd in de vacuümoven. Het P.M. staal ELMAX is gesoldeerd met MBF 20 A folie. Bij een dosering van eenmaal de foliedikte blijkt de spleet onvoldoende te zijn gevuld. Ten gevolge van de oppervlaktebewerking is enige afronding ontstaan. Het folie heeft bij de dikte van 40 µm onvoldoende navulvermogen. Bij een dosering van tweemaal de foliedikte is de naad geheel gevuld. In microscopisch onderzoek is in doorsneden een goede gevulde naad waarneembaar. In de figuren 5 t/m 7 wordt de kwaliteit van de naad getoond. De soldeernaaddikte verloopt van 40 naar 65 µm t.g.v. afronding. In het midden van de soldeernaad is duidelijk een harde, brossse fase aanwezig. Aan de zijde van de grootste naaddikte is deze fase zelfs doorlopend.

De hardheid van het P.M. staal is teruggelopen van 304 H_{v2} in uitgangstoestand naar 254 H_{v2}.

De P.M. staalsoorten ELMAX, Mat. X en Mat. Y gesoldeerd bij 1100°C/20 min met Sinter Braze 90 vertonen een grotendeels niet gevulde naad. Het soldeer bevat grove korrels die een onvolledig gesmolten indruk maken. Bij 1200°C/30 min gesoldeerd met Sinter Braze 90 geeft op ELMAX een goede gevulde naad. De minder dichte materialen X en Y daarentegen vertonen slechts gedeeltelijk gevulde naden. Het soldeer lijkt te zijn ontmengd in een vloeibare en in een vaste fase. De vloeibare fase is in het P.M. staal geïnfiltreerd, een korrelig soldeer achterlatend. Dit beeld vertonen deze P.M. materialen gesoldeerd zowel in de reeds gesinterde als in de z.g. "bruine toestand" verkerend.

Een uitgevoerde spreidproef met Sinter Braze 90 op AISI 321 bij 1200°C/30 min in vacuüm vertoont weliswaar een gesmolten, maar grof uiterlijk.

6 **BESPREKING VAN DE RESULTATEN**

De soldeerbaarheidsproeven uitgevoerd op proefmateriaal ELMAX met de MBF20 folie tonen aan dat een dicht P.M.-staal goed soldeerbaar is. Ook uit andere onderzoeken (13) blijkt dat een P.M. staal M390 goed soldeerbaar is met B Au - 4. Wel wordt de hardheid van het P.M.-staal nadelig beïnvloed door de soldeercyclus. In het geval van het proefmateriaal ELMAX loopt de hardheid terug van 304H_{v2} naar 258H_{v2} waardoor bijvoorbeeld de mechanische eigenschappen of de slijtagebestendigheid zullen afnemen. Door het optimaliseren van de soldeercyclus of het uitvoeren van een extra warmtebehandeling is mogelijk deze eigenschappen te behouden c.q. te herstellen.

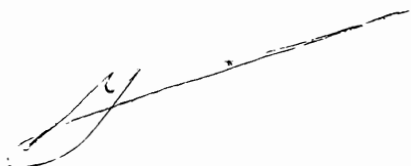
Het solderen van poreuze P.M. stalen met Sinter Braze 90 levert problemen op. In de toegepaste soldeercyclussen is het soldeer niet in staat de spleet te vullen. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat het soldeer segregert en een niet geheel gesmolten indruk maakt, ondanks dat het solderen is uitgevoerd 50°C boven de liquidustemperatuur. Bovendien infiltreert het wel gesmolten deel van het soldeer sterk het basismateriaal. M.a.w. het diffusiemechanisme zoals beschreven in de geraadpleegde literatuur (8) en waarbij elementen als silicium en borium, een afsluitende, gestolde laag op het P.M. staal vormen, waarover de rest van het soldeer kan vloeien, werkt niet of onvoldoende.

De gesignaleerde problemen met het soldeer Sinter Braze 90 zijn mogelijk oplosbaar indien dit soldeer niet in vacuüm maar in een inerte of reducerende atmosfeer wordt toegepast. Het in het soldeer aanwezige mangaan zal in vacuüm geheel of gedeeltelijk verdampen, waardoor de samenstelling van het soldeer verandert of het soldeer ontmengt. Bovendien geeft het resterend mangaan met de zuurstof uit het restgas, mangaanoxyden. Deze werken nadelig op de bevochtiging. Het vloeibare bestanddeel van het soldeer infiltreert volledig het basismateriaal (9), zonder dat stolling optreedt. Een soldeer dat wel voldoet voor het solderen van P.M. staal in vacuüm, is een Cu-Si-B soldeer (8); dit is echter een experimenteel vervaardigd soldeer en (nog) niet commercieel verkrijgbaar.

7 CONCLUSIES

Een nikkelbasis soldeer (type BNi2) is geschikt voor dichte P.M.-staalsoorten als ELMAX te solderen. Een nikkelkoperbasis soldeer dat mangaanhoudend is, is niet geschikt om in vacuüm als soldeer te worden toegepast. T.g.v. mangaanverdamping verandert het soldeer van samenstelling, waardoor een vloeibare fase van het soldeer het P.M. staal infiltreert, terwijl een vaste fase achterblijft. Een gedeeltelijk gevulde naad is hiervan het gevolg. Volgens (8) is een Cu Si B-soldeer (mangaanvrij) meer geschikt om P.M.-staal te solderen in vacuüm.

TNO INDUSTRIE



ir. H.H. van der Sluis



ing. C.C.J. Kaasschieter

8 LITERATUUR

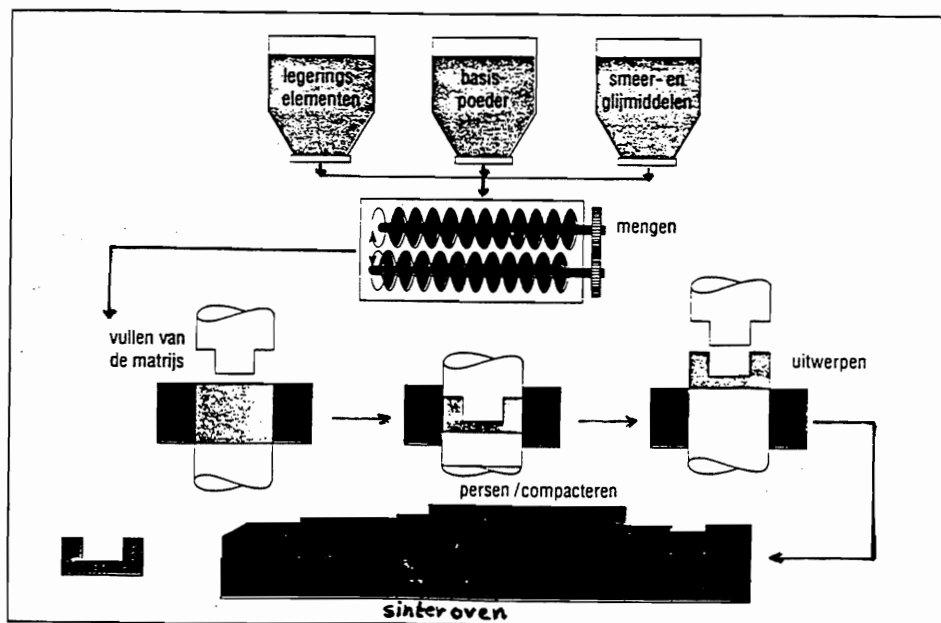
1. V. Hohensee, PM-materialen nemen in betekenis toe
Metaal & Kunststof 21 5-11-90, P20 t/m 23
2. H. de Zeeuw, B. Rademaker, Poedermetallurgie nog onvoldoende gewaardeerd
Metaal & Kunststof 18, 20-09-93, P24 t/m 27
3. R. Fischer, W. Greiner, F.J. de Rijk, Vormgeven door PM-spuitsieten uitkomst bij hoge eisen aan produkt
Metaal & Kunststof 15/16, 29-08-94, P14 t/m 16
4. J.A. Hamill Jr., What are the Joining Processes, Materials and Techniques for Powder Metal Parts?, Weld. J. Feb. 1993, P37 t/m 45
5. H. Horn, Untersuchungen zur Reibschweisseignung van Sinterstählen
Schw. und Schn. 46 (1994) H7, P332-336
6. K. Gotthjaelp, J. Christensen, Diffusion Bonding of iron-based P/M-materials
DVS Berichte Band 148, P47 t/m 50
7. G. Leuze, R. Mayer, Hartlöten van porösen Sinterstählen und Stahl
DVS Berichte Band 69, P33 t/m 36
8. E. Lugschneider, W. Tillmann, M.E. Zezhou Feng, Kupferbasis-Reaktionslote-Ein Lösungsweg zum Löten poröser Sinterstähle
Schw. u. Schn. 46 (1994) H. 9, P425 t/m 429
9. E. Lugscheider, W. Tillmann, Z. Feng, K. Wittke, M. Lindemann, S. Schönig, Joining of porous PM-materials
DVS Berichte Band 148, P163 t/m 167
10. O. Andersson, Joining of P/M parts by brazing
DVS Berichte Band 148, P43 t/m 46
11. M. Strömgren, O. Andersson, Brazing of P/M parts by Sintering
Höganäs Publication Sweden

12. N.N. Sinter Braze 90 Höganäs Brochure Sweden

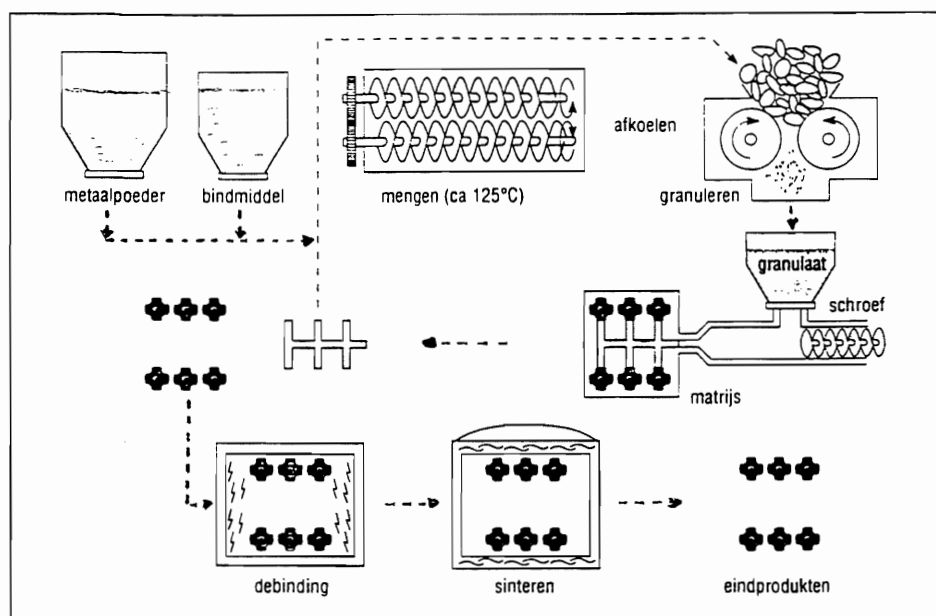
-

13. Intern TNO-rapport

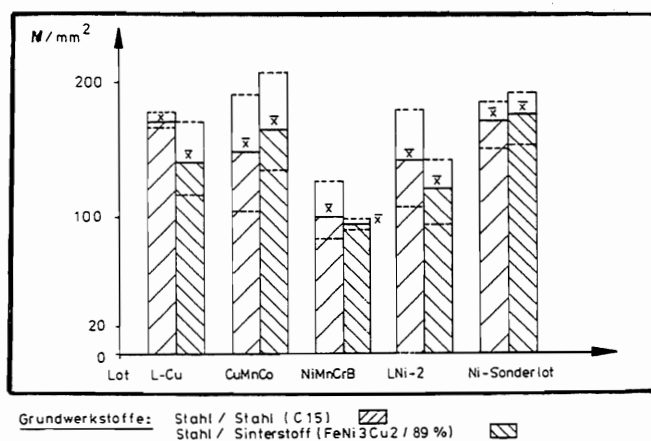
Tabel 1 _Vergelijking van concurrerende vormgevingsprocessen				
proces	precisiegieten	sinterpersen	verspanende bewerking	MIM-proces
porositeit	-	5%-15%	-	1%-5%
krimp tijdens bewerking	2%	1%-(0,2%)	-	15%-20%
karakteristieke tolerantie	$\pm 0,7\%$	$\pm 0,15\%$	$\pm 0,01$ mm	$\pm 0,5\%$
min. oppervlakte ruwheid RZ	10 μm	25 μm zonder kalibratie	<3 μm	3 μm
min. gatdiameter	2 mm	2 mm	<0,5 mm	0,5 mm
max. wanddikte	-	-	onbegrensd	ca. 10 mm
min. wanddikte	1 mm	2 mm	<0,8 mm	0,8 mm
wanddikte	mogelijk	beperkt mogelijk	mogelijk	beperkt mogelijk
scherpe hoeken	0,5 mm	0,2 mm	<0,1 mm	ca. 0,1 mm
achtersnijdingen	mogelijk	niet mogelijk	mogelijk	mogelijk
materialen	alleen smelt-legeringen	smelt-en PM-legeringen	vrijwel alle legeringen	smelt -en niet-smeltlegeringen



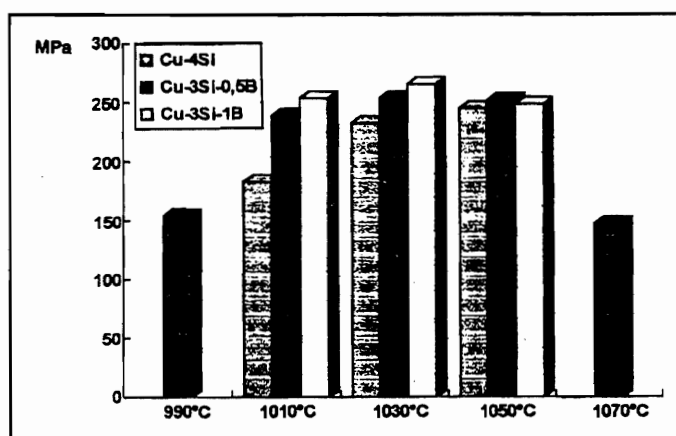
Figuur 1 Schematische weergave van het persen/sinteren proces. Smeer- en glijmiddelen worden toegevoegd om de homogeniteit van het product te verbeteren



Figuur 2 Het MIM-proces. Afval en afgekeurde (nog niet gesinterde) produkten kunnen opnieuw in het productieproces verwerkt worden

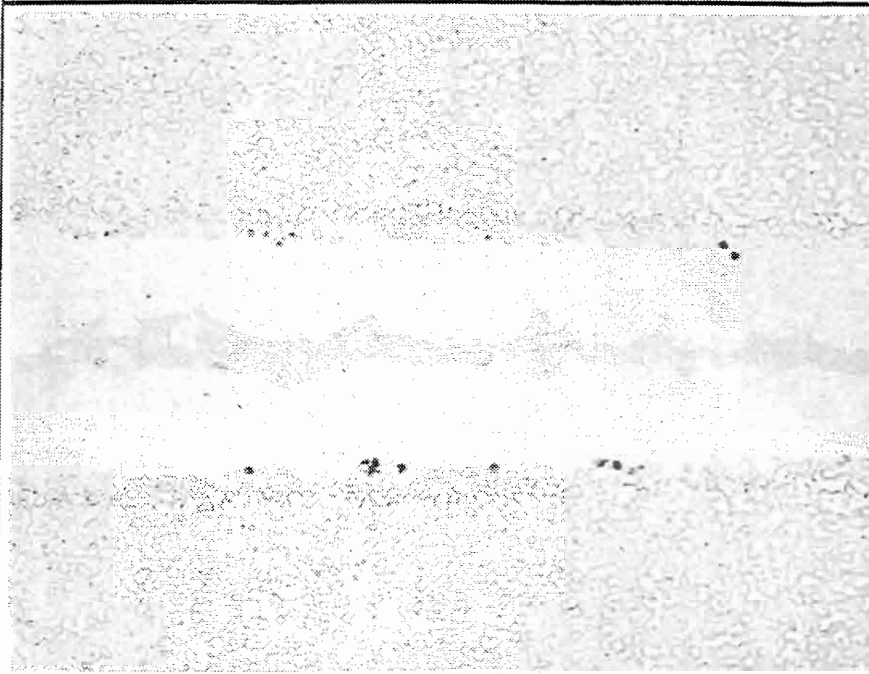


Figuur 3 Afschuifsterkte volgens DIN 8525 van in vacuüm gesoldeerde verbindingen tussen staal-staal en staal-sinterstaal



Sinterstaal (Fe-1,5Cu-0,8C, Dichte 6,5 g/cm³) und Baustahl St37

Figuur 4 Invloed van de soldeertemperatuur op de treksterkte van in vacuüm gesoldeerde verbindingen tussen staal en sinterstaal; soldeertijd 10 min.



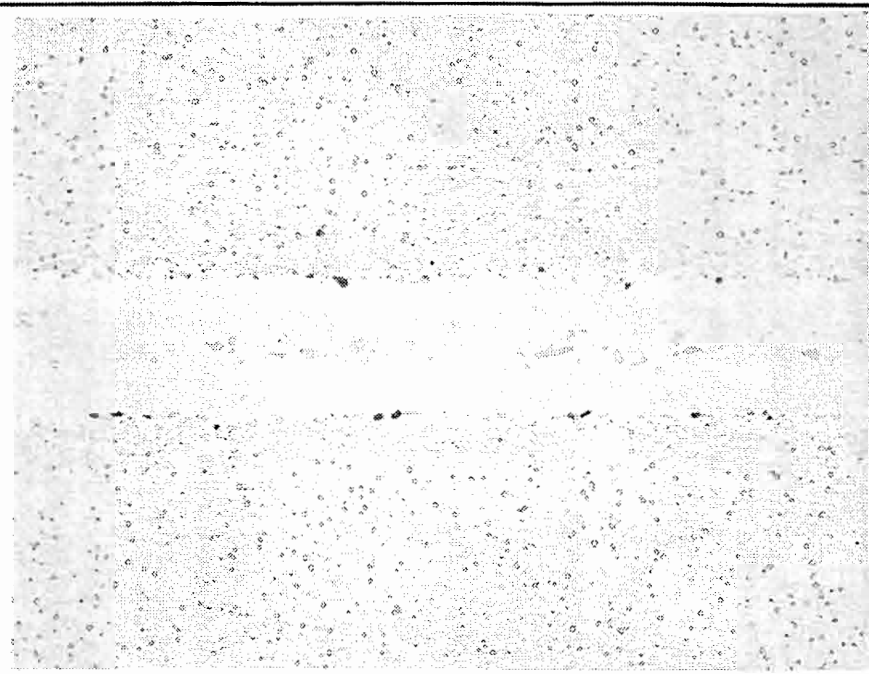
Figuur 5

PM-mat ELMAX-MBF 20A soldeer
(BNi-2) (2x40 µm) 1050°C/20 min.

rand proefstuk (ongeëts)

P3160

V= 500x



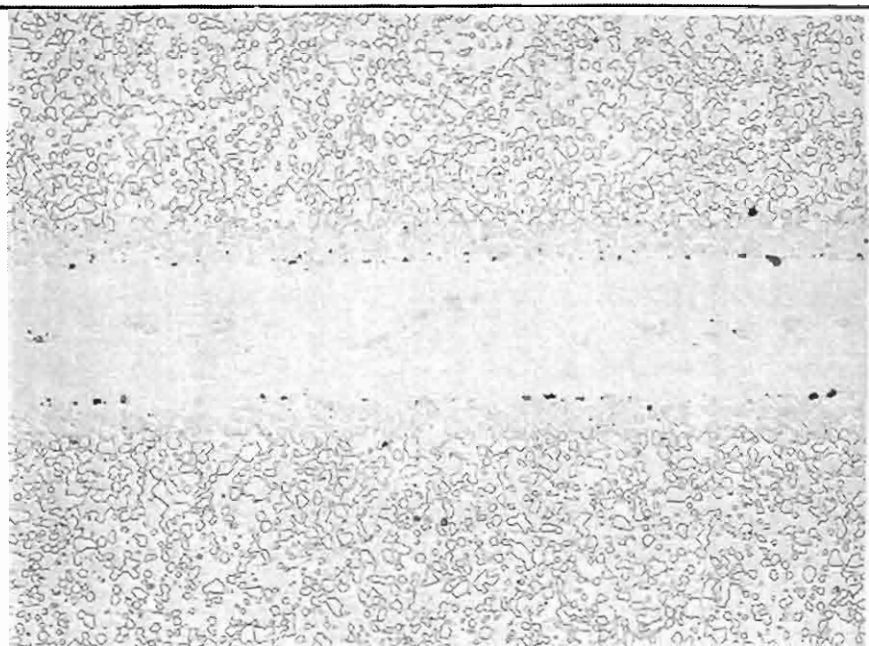
Figuur 6

Zelfde proefstuk als in foto P3160

midden proefstuk (ongeëts)

P3159

V= 500x



Figuur 7

Zelfde proefstuk als in foto P3160

midden proefstuk
(geëts met V2A-beits)

P3161

V= 500x