

О. М. Сабадаш*

ПАЙКА АЛЮМИНИЯ ПРИПОЯМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВНЫХ ФЛЮСОВ

Исследованы процессы пайки алюминия с применением оловянных припоев и флюсов, содержащих активаторы — комплексные тетрафторбораты (ТФБ) металлов с азотсодержащими основаниями. Показано, что синтезированные комплексные ТФБ свинца, цинка, кадмия с бензотриазолом и морфолином при взаимодействии с алюминием образуют на его поверхности покрытие из металла-комплексобразователя, которое улучшает растекание и заполнение припоем капиллярного зазора. Пайка с использованием разработанных флюсов обеспечивает высокие свойства соединений.

Введение

Легкоплавкие припои (сплавы на основе олова, кадмия, свинца и цинка) не смачивают алюминий из-за наличия прочного и плотного оксида на его поверхности. При термической активации процессов химического взаимодействия и массопереноса в системе припой—алюминий в интервале температур 200—450 °С для разрушения оксида Al_2O_3 часто используют реактивные низкотемпературные флюсы. Восстановленные алюминием из флюсов металлы активируют поверхность паяемого материала и легируют припой, а химические соединения, диссоциирующие при температуре пайки, могут создавать газовую среду, способную восстанавливать оксид и защищать паяный шов от окисления [1—3]. Необходимыми компонентами неорганических реактивных флюсов являются солевые смеси хлоридов аммония, олова, цинка [4—6], бромида висмута [7] с активными добавками фторидов калия и алюминия [8—10]. Слой осажденного металла служит покрытием и способствует повышению прочностных и коррозионных свойств паяных соединений. Однако пайка алюминия с применением галогенидных флюсов приводит к загрязнению атмосферы токсичными $AlCl_3$ и $AlBr_3$ и их коррозионно-активными остатками, которые необходимо тщательно удалять.

Возможность восстановления металлов: олова, цинка, кадмия, свинца, висмута из активаторов органических реактивных флюсов (галогенидов [11, 12] и тетрафторборатов (ТФБ) [13—15]) на поверхности алюминия определяется активностью металлов для этих условий. Эффективность ТФБ флюсов на основе органических соединений (амино- или многоатомные спирты, органические кислоты) при пайке алюминия обусловлена способностью газообразного трифторида бора (BF_3) восстанавливать его оксид [16] и осаждать на паяемую поверхность алюминия металл в виде тонкого слоя [3]. Флюсы на основе амино- и многоатомных спиртов и их остатки после пайки слабо коррозионно-активны, однако они менее активны и термостойкие при пайке по сравнению с хлоридно-фторидными флюсами. Самопроизвольное вос-

* О. М. Сабадаш — младший научный сотрудник, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев.

становление металлов и осаждение на поверхности алюминия происходит при температуре 240—300 °С, что значительно выше температуры 100—160 °С начала термического разложения большинства ТФБ металлов [17, 18] и аминов [19]. В условиях пайки паяльником (горелкой) припой распределяется только по поверхности, поскольку газообразные продукты разложения этих химических соединений препятствуют его проникновению в капиллярный зазор. Поэтому ТФБ флюсы используют для предварительного нанесения слоя припоя на поверхность алюминия и последующей пайки по облуженному слою.

Степень химического взаимодействия с алюминием и термостойкость активаторов флюсов определяют технологическую совместимость флюсов с припоями разного состава, температурный интервал пайки и свойства паяных соединений. Для совершенствования составов низкотемпературных флюсов для пайки алюминия используют в качестве активаторов некоррозионно-активные и термостойкие ТФБ металлы с органическими азотсодержащими основаниями.

Настоящая работа посвящена исследованию эффективности нового класса активаторов — ТФБ с азотсодержащими основаниями: бензтриазол (БТА), бензимидазол (БИА), морфолин (Мг), бензиламин (БА), трет-бутиламин (тр-БА), пиперидин (ПП) и комплексных ТФБ Рb(II), Zn(II), Cd(II) с азотсодержащими основаниями БТА и Мг в составе низкотемпературных флюсов при пайке алюминия легкоплавкими припоями на основе олова.

Методика исследований

Свойства синтезированных комплексных ТФБ и ТФБ металлов с азотсодержащими органическими основаниями

Комплексные соединения ТФБ металлов получены препаративным синтезом и представляют собой белые порошки, слабо гидролизующиеся на воздухе и ограниченно растворимые в растворителях различной природы. В соответствии с данными элементного, атомно-адсорбционного и титриметрического анализов для ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Мг, БА, тр-БА, ПП определен состав комплекса $\text{HBF}_4 \cdot \text{L}$ с мольным соотношением HBF_4 : органический лиганд 1 : 1, а для соединений Рb(II) с БТА и Zn(II), Cd(II) с Мг установлен состав комплекса $\text{MeL}_2(\text{BF}_4)_2$ с мольным отношением металл : органический лиганд 1 : 2 [20—22].

Для синтезированных комплексных соединений характерны достаточно сложные термохимические процессы, происходящие при нагреве в интервале температур 100—350 °С: плавление, возгонка фтористого водорода и трифторида бора, разложение органического лиганда, окисление продуктов реакции [23, 24]. В табл. 1 и 2 приведены температуры начала разрушения активаторов низкотемпературных флюсов: простых ТФБ металлов, комплексных ТФБ с азотсодержащими органическими основаниями и комплексных ТФБ Zn(II), Cd(II), Рb(II) с азотсодержащими органическими основаниями.

Тетрафторборсодержащие соединения имеют разные интервалы термического разложения: простые ТФБ металлов — 100—160 °С, ТФБ с

Т а б л и ц а 1. Температура начала разложения $T_{н.р.}$ комплексных ТФБ с различными основаниями [23]

Table 1. Temperature of beginning of decomposition $T_{b. d.}$ of complex TFB with different bases [23]

Основание	БТА	БИА	Мг	БА	Гр-БА	ПП
$pK\alpha^*$	1,61	5,50	8,33	9,33	10,78	11,12
$T_{кип}$ лиганда, °С [22]	201—204	172	128,9	184,5	44,5	106
$T_{н.р.}$ $HF_4 \cdot L$, °С	130	145	290	120	220	200

* $pK\alpha$ — модуль показателя степени константы ионизации кислоты.

Т а б л и ц а 2. Температура начала разложения простых и комплексных ТФБ металлов с различными основаниями [18, 20, 23, 24]

Table 2. Temperature of beginning of decomposition of simple and complex TFB of metals with different bases [18, 20, 23, 24]

ТФБ металлов, лиганд	Температура кипения, лиганда, °С	Металл-комплексобразователь		
		Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
$MeBF_4$ [20]	—	152	160	100
Бензтриазол	201—204	215	140	220
Морфолин	128—130	215	280	300

азотсодержащими основаниями — 120—290 °С, комплексные ТФБ металлов — 140—300 °С. Исследуемые флюсы представляют собой жидкие при комнатной температуре иммерсионные среды: растворитель — амино- и многоатомные спирты, активаторы — термостойкие комплексные ТФБ металлов с азотсодержащими основаниями.

Материалы, образцы, условия пайки

Пайку алюминия марки 1350 (99,5% Al) по ДСТУ ISO 209-1:2002 проводили в интервале температур 220—320 °С припоями: Sn24Pb5Zn (эвт. с $T_{пл} = 177$ °С), П200А (Sn10Zn с $T_{пл} = 199—200$ °С) и флюсами (табл. 3). После химической обработки в 15%-ном растворе NaOH при 65—75 °С, промывки в воде и сушки горячим воздухом плоские (25x25x0,5 мм), тавровые (верхняя — 15x40x0,5 мм и нижняя — 5x40x0,5 мм пластины) и нахлесточные (верхняя — 5x20x0,5 мм и нижняя 25x25x0,5 мм пластины) образцы с навесками из припоя и флюса рас-

Т а б л и ц а 3. Составы низкотемпературных ТФБ флюсов

T a b l e 3. Compositions of low-temperature TFB fluxes

Номер флюса	Флюс	Растворитель	Активатор
1—6	Опытные образцы	Триэтаноламин	$\text{HBF}_4\text{-L, (L)}$ — БТА, БИА, Мг, БА, тр-БА, ПП
7	Ф59А	Триэтаноламин	ТФБ цинка и кадмия
8	ФТФА220	Триэтаноламин	Комплекс свинца с бензтриазолом
9	ФТФА280	Глицерин	Комплексы кадмия и цинка с морфолином

полагали на нагревательной плите и проводили пайку. Активность флюсов оценивали по результатам пяти испытаний для определенной температуры пайки, отдельных составов припоев и флюсов: по фактору растекания припоя и способности формировать паяные соединения. Согласно стандарту JIS Z 3197-1986 (Япония), фактор растекания $\Phi_p(\%)$ определяется по зависимости $\Phi_p = (D - H)/D \cdot 100\%$, где D — расчетный диаметр сферы, равной по объему пробе испытываемого припоя, мм; H — высота застывшей капли, измеренная после растекания припоя, мм.

Методом оптической и электронной микроскопии исследовали застывшую каплю припоя на поверхности алюминия после удаления остатков флюса и паяные соединения тавровых и нахлесточных образцов.

Результаты и их обсуждение

Исследование активности флюсов при пайке алюминия

При пайке алюминия в интервале температур 230—320 °С факторы растекания припоев и свойства паяного соединения существенно отличаются для различных составов ТФБ флюсов (рис. 1, табл. 3). Исследования показали, что на растекание по алюминию припоев с разной системой легирования существенное влияние оказывают термостойкость и состав активных химических соединений во флюсе. Например, фактор растекания для припоя П200А составляет (%): для флюса № 7 (простые ТФБ металлов) — 71,2; для флюса № 1—6 (комплексные ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Мг, БА, тр-БА, ПП) — 61,2—69; для флюса № 8 (комплексные ТФБ Рb(II) с основанием БТА) — 89,1; для флюса № 9 (комплексные ТФБ Zn(II) и Cd(II) с основанием Мг) — 78,8.

В ходе экспериментов также установлено, что припои смачивают верхнюю пластину таврового образца на участке менее 10% ее длины, но не заполняют горизонтальный зазор шириной 0,1—0,5 мм из-за низкой термостойкости активаторов флюсов № 1—7 и образования газообразных продуктов при их разложении.

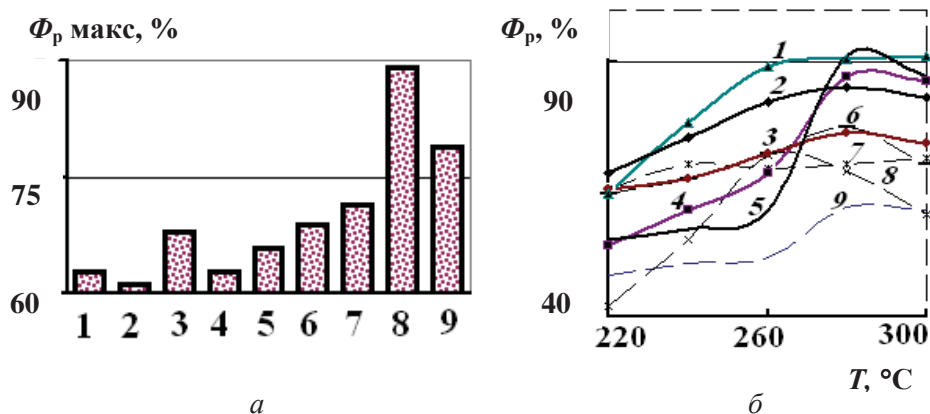


Рис. 1. Фактор растекания Φ_p оловянных припоев по алюминию 1350: *a* — П200А, активатор (г-моль/л) от 0,063 до 0,5 во флюсах (1—9, табл. 4), $T_n = 260—280$ °С; *б* — 1—4 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26]), ФТФА200; 5 — Sn24Pb5Zn, ФТФА280; 6—9 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26], Ф59А, активатор (0,3 г-моль/л)

Fig. 1. Factor of spreading F_s of tin solders over aluminium 1350: *a* — P200A, activator (g-mole/l) from 0,063 to 2,5 in fluxes (1—9, Table 4), $T_s = 260—280$ °С; *б* — 1—4 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26]), FTFA200; 5 — Sn24Pb5Zn, FTFA280; 6—9 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26], F59A, activator (0,3 g-mole/l)

В процессе пайки с флюсами № 1—6 образуется фтороводород HF из комплексных ТФБ с азотсодержащими основаниями ($\text{HBF}_4 \cdot \text{БТА}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{тр-БА}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{ПП}$), при их плавлении ($>120—220$ °С) и разложении ($>120—290$ °С) — $\text{HBF}_4 \cdot \text{БИА}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{Мг}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{БА}$. Как установлено в работах [20, 22], даже при полном разложении комплексных ТФБ Рb(II), Zn(II), Cd(II) с основаниями бензтриазолом и морфолином газ HF не образуется. При этом температурные интервалы активного взаимодействия флюсов № 8 (ФТФА200) и № 9 (ФТФА280) с алюминием больше, чем у флюсов № 1—7, и составляют: 240 °С — нижняя и 280—300 °С — верхняя границы. Трифторид бора может частично поглощаться растворителем.

Флюсы № 8 и 9, содержащие термостойкие комплексные ТФБ металлов с основаниями БТА и Mg, существенно улучшают смачивание припоями алюминия и заполнение капиллярных зазоров. При пайке с ограниченным объемом флюса или с флюсом, не содержащим простые или комплексные ТФБ металлов, восстанавливаемые в контакте с алюминием, а только ТФБ азотсодержащих оснований эффект смачивания припоями паяемого материала проявляется намного слабее.

Металлографические исследования

Исследования поверхности плоских образцов после пайки методом оптической и электронной микроскопии показали, что при нагреве в результате химического взаимодействия флюса с алюминием на его поверхности образуется покрытие из металла (сплава), осаденного на

поверхности алюминия из соответствующих комплексных ТФБ Pb(II), Zn(II), Cd(II) с основаниями БТА и Мг. Покрытие из металла-комплексообразователя формируется на контактной границе между припоем и алюминием, на поверхности паяемого материала вокруг капли (рис. 2). Максимальная ширина отдельных участков покрытия на алюминии достигает нескольких миллиметров. Характерные области покрытия отличаются по элементному составу и содержат свинец, кадмий и цинк, восстановленные алюминием из соответствующих комплексных ТФБ.

Микрорентгеноспектральным анализом паяных соединений на межфазной границе припой—алюминий выявлены металлы-комплексообразователи, восстановленные при контакте с алюминием из ТФБ флюсов (табл. 4).

При комнатной температуре прочность паяных припоем П200А соединений из алюминия 1350 при испытании на срез составляет 0,4—0,5 $\tau_{ср}$ от прочности алюминия.

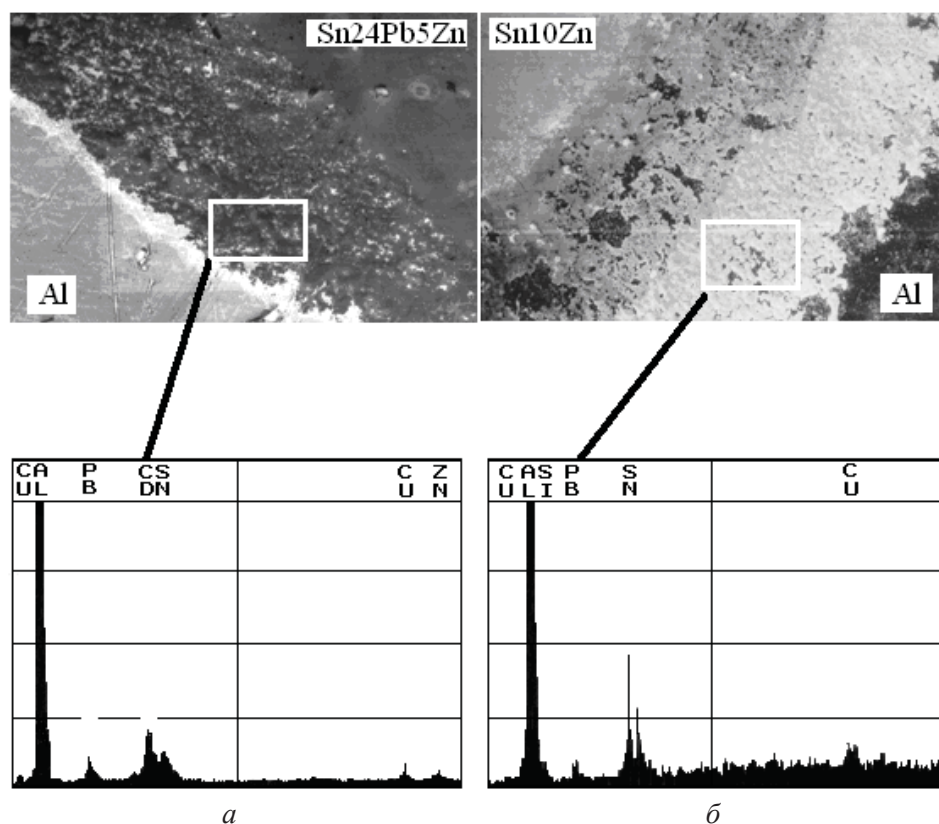


Рис. 2. Результаты анализа (микроскоп JSM-840) участка застывшей капли припоя на поверхности алюминия и спектры элементов покрытия: *a* — припой Sn24Pb5Zn и флюс с комплексным ТФБ Cd(II) с основанием Мг; *б* — припой Sn10Zn и флюс с комплексным ТФБ Pb(II) с основанием БТА

Fig. 2. Results of analysis (microscope JSM-840) of the region with a solidified solder droplet on the surface of aluminium, and spectra of elements of the coating: *a* — solder Sn24Pb5Zn and flux with complex TFB Cd(II) with Mr base; *b* — solder Sn10Zn and flux with complex TFB Pb(II) with BTA base

Т а б л и ц а 4. Количественный анализ элементов (% (мас)) в микрообъемах переходной зоны припой—алюминий при $T_n = 280\text{ }^\circ\text{C}$

Table 4. Quantitative analysis of elements (% (mass)) in micro volumes of the solder— aluminium transition zone at $T_s = 280\text{ }^\circ\text{C}$

Припой	Флюс	Sn	Zn	Pb	Cd	Al
П200А Sn10Zn	ФТФА200	94,28	4,48	0,73	—	0,54
П200А Sn10Zn	ФТФА280	94,43	4,91	—	0,12	0,54
Sn24Pb5Zn	Комплекс ТФБ Cd(II) с Mg	72,81	2,93	23,66	0,1	0,50

На основании полученных результатов разработаны флюсы ФТФА200 и ФТФА280 и технология пайки алюминиевой фольги, радиоэлементов систем сигнализации с контактным нагревом паяльником и гермовводов корпуса электронного модуля, опробована ремонтная пайка тонкостенных трубок радиаторов из алюминиевых сплавов при нагреве горячим воздухом или в пламени горелки. Паяные соединения радиоэлементов имеют необходимую электропроводность, алюминиевые корпуса успешно прошли испытания на герметичность при давлении 1 МПа.

Выводы

В результате исследований установлено, что при химическом взаимодействии флюсов, содержащих активаторы — комплексные ТФБ Zn(II), Cd(II), Pb(II), с алюминием проходят три основных процесса: 1) трифторид бора разрушает оксидную плёнку на поверхности алюминия (выше температуры начала разложения соответствующего комплекса 215—280 °С); 2) в результате реакции алюмотермического восстановления (250—300 °С) металл, входящий в состав комплексного ТФБ, осаждается в виде сплошного металлического покрытия на поверхности алюминия; 3) расплавленный припой смачивает покрытие и растекается по нему под слоем флюса и заполняет капиллярный зазор.

Возможность изменять в широком интервале температуру плавления и начала разложения, а также флюсующую активность таких соединений достигается за счет замены органического лиганда или металла-комплексообразователя. Это позволяет получать оптимальную технологическую совместимость припоев с разными системами легирования с низкотемпературными флюсами и обеспечивать высокое качество паяных соединений из алюминия.

Флюсы, содержащие ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Mg, БА, тр-БА, ПП, обладают меньшей флюсующей активностью и пригодны для лужения поверхности алюминия легкоплавкими припоями при контактном нагреве.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси паяння алюмінію з використанням олов'яних припоїв та флюсів, які містять активатори — комплексні тетрафторборати (ТФБ) металів з азотвміщуючими основами. Показано, що синтезовані комплексні ТФБ свинцю, цинку, кадмію з бензтриазолом і морфоліном при взаємодії з алюмінієм створюють на його поверхні покриття з метала-комплексоутворювача, яке покращує розтікання і наповнення припоєм капілярного зазору. Паяння з використанням розроблених флюсів забезпечує високі властивості з'єднань.

1. *Никитинский А. М.* Пайка алюминия и его сплавов. — М.: Машиностроение, 1983. — 192 с.
2. *Лашко Н. Ф., Лашко С. В.* Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1967. — 367 с.
3. *Максимихин Б. А.* Пайка металлов в приборостроении / Под ред. П. И. Петрова. — Л.: ЦБТИ, 1959. — 116 с.
4. *Пат. 3988175 США, МКІ² В 23 К 35/34.* Soldering flux and method / Rutledge, L. Dewayne, G. T. Ozaki; Bethlehem Steel Co. (США). — Оубл. 26.10.76.
5. *Пат. 4496612 США, МКІ³ В 05 D 3/04, В 23 К 35/34.* Aqueous flux for hot dip metallizing process / E. James, Mc. Nutt, Robert J. Scott; E. I. Pont de Nemous and Co. (США). — Оубл. 29.01.85.
6. *Пат. 4802932 США, МКІ⁴ В 23 К 35/34.* Fluoride-free flux compositions for hot galvanization in aluminum-modified zinc bath / Jeannine Billiet (Бельгия); Dionne & Cantor (США). — Оубл. 07.02.89.
7. *Пат. 3074158 США, МКІ² В 23 К 35/34.* Flux composition and method of using same to solder aluminum / Walter D. Finnagan (США); Kaiser Aluminum & Chemical Co. (США). — Оубл. 22.01.63.
8. *Пат. 3330028 США, МКІ³ В 05 D 3/04, В 23 К 35/34.* Soldering flux and method of soldering with same / Charles H. Elbreder (США), Frontenac Mo. (США), D. Berryman, Gail Garner (США); both of Lemay Mo. — Оубл. 11.07.67.
9. *Пат. 2801943 США, МКІ² В 23 К 35/34.* Composition of matter for soldering aluminum / Meyer L. Freedman (США); Horizons Inc. (США). — Оубл. 06.08.57.
10. *Хряпин В. Е.* Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1981. — 348 с.
11. *Пат. 2788303 США, МКІ² В 23 К 35/34.* Soldering flux / Robert L. Ballard, Donald C. Burch (США); Essex Wire Co. (США). — Оубл. 09.04.57.
12. *Лашко С. В., Лашко Н. Ф.* Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1988. — 376 с.
13. *Справочник по пайке* / Под ред. И. Е. Петрунина. — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.
14. *Пат. 22286298 США, МКІ² В 23 К 35/34.* Aluminum soldering flux / Mike E. Miller (США); Aluminum Company of America (США). — Оубл. 16.06.42.
15. *Пат. 3655461 США, МКІ² В 23 К 35/34; В 23 К 35/36.* Flux for aluminum soldering / Rutledge, L. Dewayne, G. T. Ozaki; (США); Sanyo Electric Works Ltd. (США). — Оубл. 26.10.76.
16. *Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Гостехнаучиздат, 1956. — 718 с.
17. *Островская Т. В.* Химические превращения кристаллогидратов гексафтор-силикатов и тетрафторборатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Fe, Co, Ni и фторидов группы Fe при нагревании: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Пермь: Пермский политехн. ин-т, 1970. — 17 с.
18. *Островская Т. В., Азмирова С. А.* Химические превращения тетрафторборатов магния, кальция, стронция, цинка и кадмия при нагревании // Журн. неорган. химии. — 1970. — 15, № 3. — С. 657—660.

19. *Справочник химика*. Основные свойства неорганических и органических соединений. Т. 2. — Л.: Химия, 1971. — 1168 с.
20. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Щербакова Т. М. Комплексные тетрафторбораты меди (II) и цинка (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Журн. неорганической химии. — 1993. — **38**, № 2. — С. 273—275.
21. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Комплексные тетрафторбораты свинца (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Укр. хим. журн. — 2000. — **66**, № 6. — С. 88—92.
22. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Синтез и физико-химические свойства комплексных тетрафторборатов цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Там же. — 2000. — **66**, № 8. — С. 81—86.
23. Хорунов В. Ф., Самойленко В. Г., Чеботарев А. Н. и др. Тетрафторборатные флюсы для низкотемпературной пайки // Автоматическая сварка. — 1990. — № 6. — С. 64—66.
24. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Особенности термических превращений тетрафторборатных солей азотсодержащих органических оснований — перспективных компонентов паяльных флюсов // Тр. 1-й Междунар. науч.-практич. конф. „Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”, 11—13 сент. 2002, г. Одесса. — Одесса: Астропринт, 2002. — С. 657—664.
25. Khorunov V. F., Sabadash O. M., Chebotarev A. N. Soldering of aluminium using low-temperature fluxes containing tetrafluoroborate activators // Proc. of the 3rd Internat. Seminar in Precision and Electronic Technology “INSEL-99”, Warsaw, 1999. — P. 185—189.
26. Сабадаш О. М., Хорунов В. Ф. Материалы и технология флюсовой пайки алюминия и алюминия с нержавеющей сталью // Автоматическая сварка. — 2005. — № 8. — С. 69—74.

Поступила 21.11.07

Sabadash O. M.

Soldering of aluminium by using tin-based solders and reactive fluxes

The processes of soldering of aluminium by using tin solders and fluxes containing activators, such as complex tetrafluoroborates (TFB) of metals with nitrogen-containing bases, have been investigated. It is shown that synthesised complex TFB of lead, zinc and cadmium with benzotriazole and morpholine, while interacting with aluminium, form a complex-forming metal coating on its surface, which improves spreading and filling of a capillary gap with the solder. Soldering by using the developed fluxes provides high properties of the joints.