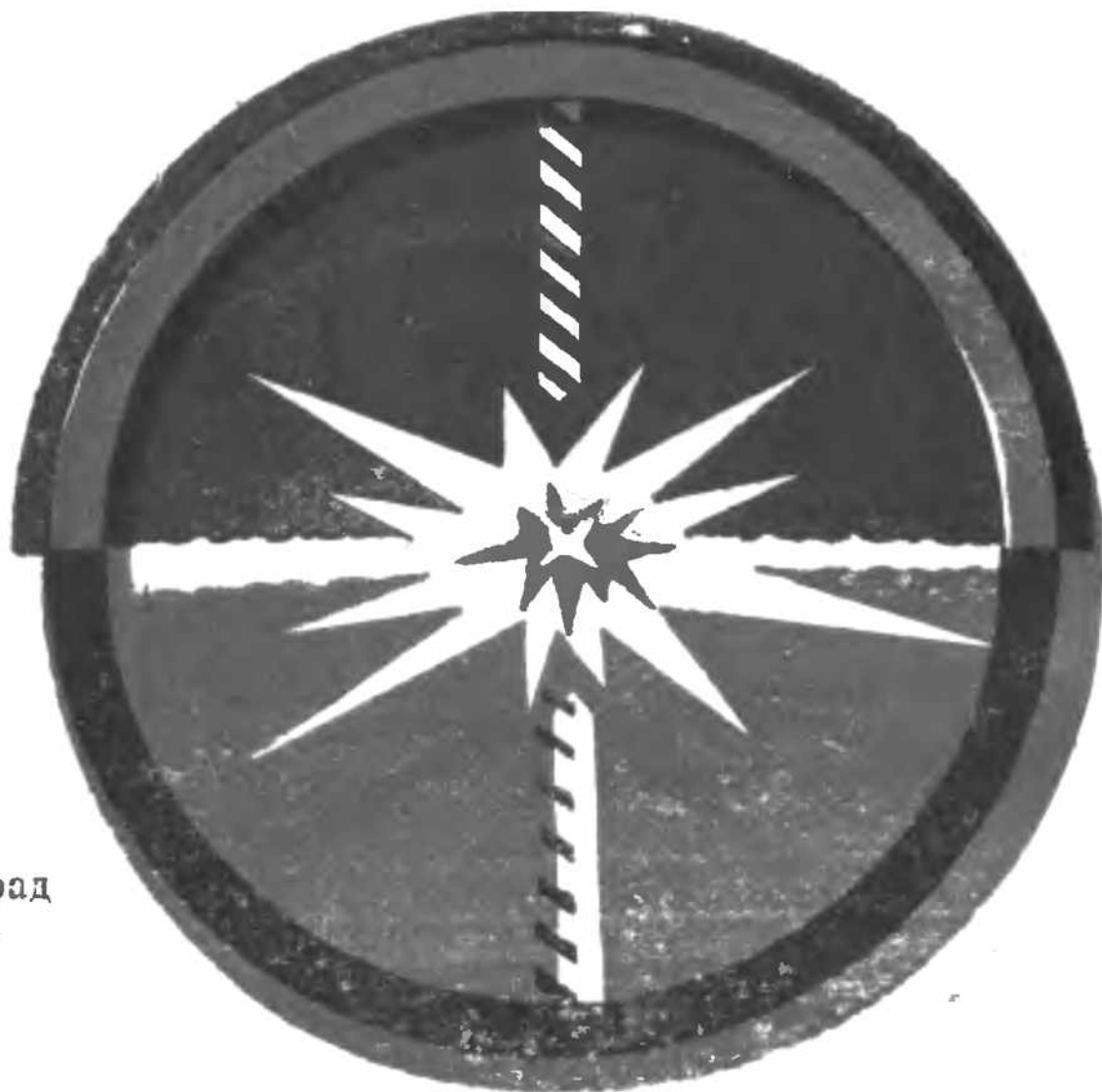




Л. И. Глушкова, В. Р. Бойко

ВОПРОСЫ ПАЙКИ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВНЫХ ФЛЮСОВ



Ленинград
1984

ОБЩЕСТВО «ЗНАНИЕ» РСФСР
Ленинградская организация
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ДОМ НАУЧНО ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОПАГАНДЫ

УДК 621.791.353

Л. И. Глушкова, В. Р. Бойко

ВОПРОСЫ ПАЙКИ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВНЫХ ФЛЮСОВ

Серия — Прогрессивная технология обработки конструкционных материалов и изделий (механические, электрофизические и другие методы обработки, сварка, защитные покрытия)

Ленинград
1984

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
1. Технологическая совместимость паяемого материала, припоя и флюса	3
2. Низкотемпературная пайка металлов	5
2.1. Пайка сталей	5
2.2. Пайка меди и ее сплавов	11
2.3. Пайка алюминия	13
3. Высокотемпературная пайка металлов	15
3.1. Пайка алюминиевых сплавов АМг2 и АМг5	15
3.2. Пайка алюминиевых бронз БрАЖ9-4, БрАМц9-2 и латуни Л63	17
Литература	20

ГЛУШКОВА Людмила Исааковна, БОЙКО Валерий Романович. Вопросы пайки металлов с применением реактивных флюсов. — Л.: ЛДНТП, 1984.

20 с. с ил. 5300 экз. 11 коп.

В брошюре рассматриваются вопросы высоко- и низкотемпературной пайки металлов с применением реактивных флюсов. Показана совместимость паяемого металла, припоя и флюса, составы и свойства реактивных флюсов, физико-химические процессы, протекающие при использовании реактивных флюсов, свойства получаемых паяемых соединений.

Брошюра рассчитана на инженеров-технологов, занимающихся вопросами пайки конструкционных деталей и монтажных соединений радиоаппаратуры.

УДК 621.791.353

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПАЯЕМОГО МАТЕРИАЛА, ПРИПОЯ И ФЛЮСА

Процесс получения неразъемного соединения материалов без их расплавления с помощью пайки является наиболее технически простым и экономичным. Возможность образования спая между паяемым металлом и припоем характеризуется способностью паяемого материала вступать в физико-химическое взаимодействие с расплавленным припоем. Прочность соединения определяется типом связей, образующихся между твердым и жидким металлами, и зависит от физико-химических свойств металла и припоя. Пайкой могут соединяться все металлы, необходимо лишь обеспечить такое состояние их поверхности, при котором между атомами соединяемых металлов и припоя можно установить прочные физико-химические связи. Появление в различных отраслях техники материалов, обладающих высокой прочностью и коррозионной стойкостью в условиях повышенной влажности, вызывает определенные трудности при получении качественных паяных соединений. Данное обстоятельство объясняется высокой стойкостью окисных пленок, образующихся на этих металлах, и слабым химическим сродством паяемых металлов к припою. Получить паяные соединения олова с хромом, алюминием, магнием, железом, никелем, коваром в ряде случаев затруднительно ввиду малой растворимости олова в указанных металлах. Так, например, в хrome оно не растворяется, в алюминии растворяется 0,05—0,06% олова при температуре 500°C и ничтожно мало при 115°C, в магнии растворяется до 0,4—0,9% при 450°C, в железе — до 9,8% при 900°C, а в никеле — до 1,9% при 500°C [5].

При отсутствии физико-химического взаимодействия между основным металлом и припоем смачивание, растекание и затекание припоя в зазор имеют адгезионный характер. Например, низкотемпературная пайка припоем ПОС61 нихрома, коvara возможна с любым активным флюсом, имеющим в своем составе ортофосфорную или соляную кислоту, но при приложении даже малой нагрузки к паяному соединению оно разрушается по границе основной металл — припой [10]. Аналогичны качество и прочность

паяных соединений других металлов, не взаимодействующих с элементами припоя ПОС61. Одновременно с малой растворимостью металлов друг в друге образованию паяных соединений препятствуют и стойкие окисные пленки, находящиеся на поверхности сплавов. Например, известный флюс 209 для высокотемпературной пайки меди или сплавов на ее основе не удаляет окислы с паяемой поверхности алюминиевых бронз БрАЖ9-4, БрАМц9-2 и других, но в то же время хорошо раскисляет припой ПСр40, ПрМцФЖ24-6-0,75, ПСр72, ПМФОЦр6-4-0,03 [11]. Высокая коррозионная стойкость алюминиевых бронз и алюминиевых сплавов АМг2, АМг5, в которых в качестве легирующих компонентов применены соответственно алюминий и магний, а также нержавеющих и жаростойких сплавов обусловлена высокой стойкостью окислов, покрывающих поверхности этих сплавов [15]. На алюминиевой бронзе пленка состоит из трех слоев (CuO , $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3), на алюминиевых сплавах — из двух слоев (MgO и Al_2O_3), а на нержавеющей стали пленка находится в виде изоморфного окисла типа Me_2O_3 ($\text{Me} - \text{Fe}, \text{NiCr}$).

Для получения качественных спаев вышеуказанных сплавов от флюсов необходимо обеспечить такие свойства, как смачивание, растекание и затекание в зазор припоя. Однако этому препятствует высокая стойкость окислов. Получить качественное соединение на алюминиевых бронзах без создания медного или никелевого подслоя на паяемой поверхности детали невозможно, а на сплавах АМг2, АМг5 затруднительно, несмотря на предварительную подготовку поверхности под пайку — травление в смеси соляной и серной кислот и 20%-ном растворе NaOH для алюминиевых бронз и алюминиевых сплавов соответственно. Существующие флюсы 209 и 284 [9] для высокотемпературной пайки алюминиевых бронз непригодны, так как не обеспечивают достаточной прочности соединений. Использование флюса 209 и припоя ПСр40 обеспечивает прочность паяного соединения около $30 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, а при нанесении на паяемую поверхность медного подслоя прочность паяного соединения составляет свыше $300 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Отрицательным фактором применения подслоя является то, что качество паяного соединения зависит от соединения подслоя с паяемой поверхностью. Гальванический процесс нанесения меди и никеля не всегда стабилен, в результате чего иногда получается слабое сцепление подслоя с основным металлом и потери прочности в паяном соединении составляют до $\sigma_{\text{в}} = (20,0 - 30,0) \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Пайка деталей и узлов сплавов АМг2, АМг5, АМц [7] может осуществляться с флюсом 34А, но при этом прочность паяного соединения незначительна. Например, на сплаве АМг2 $\sigma_{\text{в}} = 60 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, $\tau_{\text{ср}} = 70 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, а величина пористости достигает 15%. Для получения паяного соединения других металлов, не взаимодействующих в процессе пайки с жидким припоем, на паяемую поверхность предварительно наносят покрытия; например, на вольфрамовую поверхность — слой меди толщиной 5—10 мкм. Аналогич-

но поступают и при низкотемпературной пайке титана, кобальта, латуни и других металлов. При этом качество пайки также зависит от качества гальванически наращенного слоя, т. е. от его сцепления с основным металлом [10]. Надежность паяного соединения в процессе его эксплуатации в составе изделия есть функция от прочности сцепления с основным металлом. Вопрос пайки труднопаяемых металлов, при которой обеспечивается высокая надежность паяного соединения, может быть решен путем создания комплекса низко- и высокотемпературных флюсов реактивного действия, обеспечивающих кроме известных функций высаживание на паяемую поверхность металлической пленки достаточной толщины, способствующей более высокому средству паяемой поверхности к применяемому припою.

В настоящей брошюре освещаются вопросы, связанные с использованием флюсов при пайке труднопаяемых металлов, например алюминиевых бронз (БрАЖ9-4, БрАМц9-2), алюминия и его сплавов (АМг2, АМг5, АМц), хрома, кобальта, никеля и других, широко применяемых в конструкциях волноводных трактов, антенно-фидерных устройств, в электронных блоках радиоэлектронной аппаратуры. Рассматривается проблема снижения химической активности флюсов при пайке сталей, латуней с серебряным покрытием до нейтральной среды, характеризующейся величиной pH.

2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАЙКА МЕТАЛЛОВ

2.1. Пайка сталей

На основе принципа взаимодействия реактивного флюса с паяемой поверхностью [4] в состав флюса вводили:

растворитель 1 (воду), в котором растворялись компоненты флюса;

растворитель 2 (трехатомный спирт — глицерин), который повышает температуру испарения флюса, способствуя нахождению его в жидком состоянии при относительно высоких температурах (200—280 °C);

активатор 1 (хлорид металла), из раствора которого высаживается на поверхность металлическая пленка;

активатор 2 (хлорид металла), который высаживает на слой осажденного металла другой слой металла, обладающий большим средством к припою;

активатор 3, который разрыхляет и удаляет стойкие окислы на высоколегированных сталях (12Х18Н10Т и др.).

В качестве такого вещества используется неорганическая кислота, содержание которой во флюсе незначительно. Установлено, что содержание растворителей 1 и 2 должно иметь соотношение 1:1. В этом случае флюсы обладают наибольшей жидкотекучестью и жизнеспособностью во времени при температуре 200—280 °C. Количество активаторов во флюсе определяли, исходя из

получения максимального растекания припоя по паяемой поверхности и затекания в зазор. По данным исследования на микроанализаторе МАР-1 по определению толщины пленки, величина последней колеблется от 3,5 до 5—6 мкм [2, 3]. Составы реактивных флюсов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав реактивных флюсов

Флюс	Содержание компонентов, %					Кислотность pH		Максимальная площадь растекания S , мм ²	Сопротивление срезу $T_{ср}$, Н/мм ² · 10 ⁶
	года	глицерин	хлорид меди	хлорид олова	хлорид кадмия	до пайки	после пайки		
№ 10	44,8	44,8	0,4	10,0	—	1,0	4,5	450	62,5
№ 16	40,0	40,0	0,8	9,6	9,6	1,0	3,0	650	67,0
№ 25	40,5	40,5	—	5,0	10,0	1,0	2,0	170	61,0
№ 30	38,1	38,1	8,2	4,5	9,0	6,0	6,0—7,0	180	64,4

Примечания: 1. Температурный интервал активности флюсов 220—280 °С. 2. Во флюсе № 25 содержание соляной кислоты составляет 4,0%, во флюсе № 30—1,7%. Триэтанолламин вводят до получения pH раствора 6,0—7,0; содержание $ZnCl_2$ во флюсе № 30—4,5%.

В процессе отработки состава флюсов № 10 и 16 был установлен оптимальный состав хлорида меди, так как избыток высаживаемой меди (при содержании $CuCl_2$ до 1%) неблагоприятно влияет на растекание припоя ввиду взаимодействия избытка хлорида меди с припоем и чрезмерного легирования его медью. Это приводит к образованию малопластичного интерметаллида Cu_6Sn_5 , ухудшающего прочность паяного шва. Температурный интервал активности флюсов № 10 и 16 определяли (рис. 1) на образцах из малоуглеродистой стали 10, а флюса № 25—на образцах из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, исходя из площади смачивания припоем ПОС61 (объем постоянный) при пайке в интервале температур 200—320 °С.

Из рис. 1 видно, что флюс № 16 имеет более высокую активность по сравнению с флюсом № 10, что объясняется заменой металлического слоя олова (при использовании флюса № 10) на слой олово—кадмий, близкий к эвтектическому составу, который активизирует растекание припоя ПОС61.

Применение флюсов № 10, 16 и 30 возможно при низкотемпературной пайке низкоуглеродистых конструкционных сталей со всеми припоями, созданными на основе олова, свинца, кадмия в интервале активности, приведенной в табл. 1 и 2. При пайке латуни флюсы № 10, 16 и 30 ведут себя как обычные (рис. 2). Осу-

шествие процесса пайки ниже 220°C и выше 280°C способствует значительной пористости в паяном шве. Это объясняется:

слабым взаимодействием флюса с паяемым металлом в интервале низких температур ($190\text{--}210^{\circ}\text{C}$), вследствие чего раскисление паяемой поверхности происходит в недостаточной степени;

быстрой потерей флюсом свойств в интервале температур $280\text{--}310^{\circ}\text{C}$, когда растворители кипят и выгорают, способствуя интенсивному газонасыщению шва (рис. 3); пористость паяного соединения определяли металлографическим анализом при увеличении шлифа $\times 200$ как относительную величину площади пор к площади паяного шва в пределах видимости шлифа.

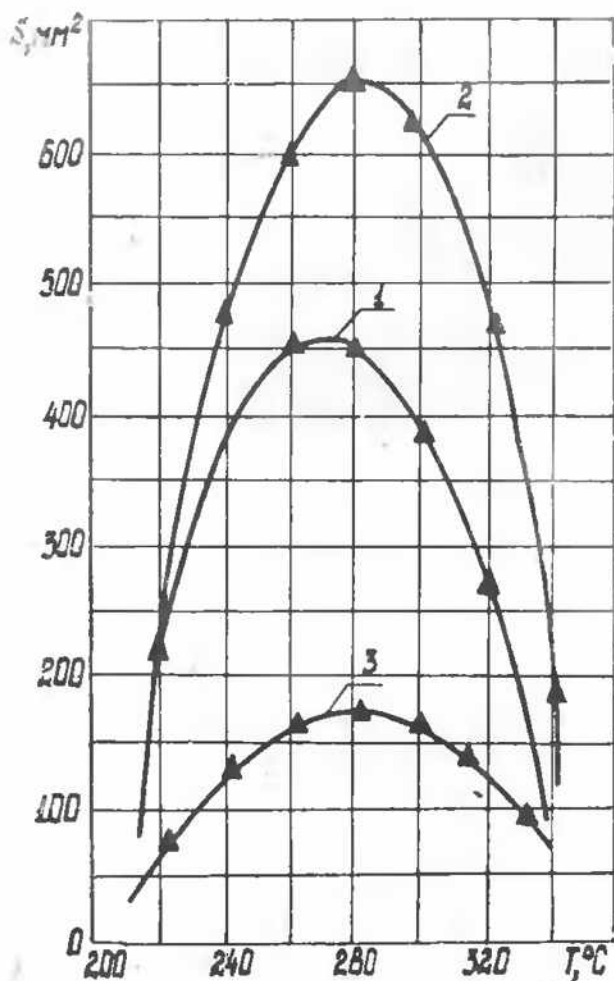


Рис. 1. Влияние температуры пайки на растекаемость припоя ПОС61: 1 — флюс № 10, паяемый металл — сталь 10; 2 — флюс № 16; паяемый металл — сталь 10; 3 — флюс № 25, паяемый металл — сталь 12X18H10T

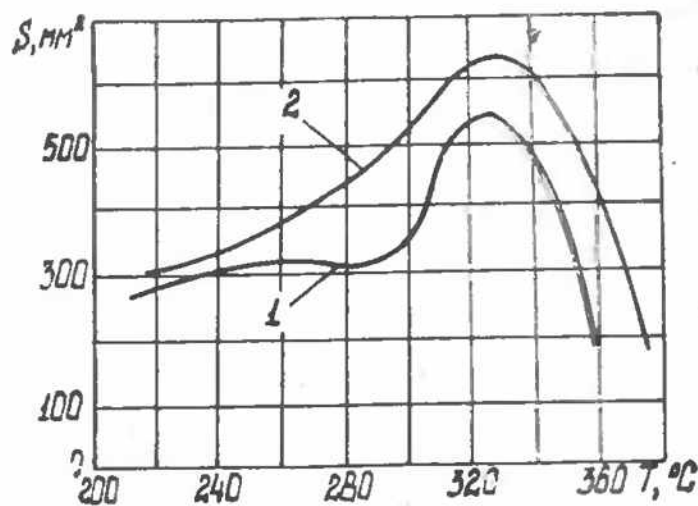


Рис. 2. Влияние температуры пайки на растекаемость припоя ПОС61: 1 — флюс № 10; 2 — флюс № 16; паяемый металл — латунь Л63

Механические испытания на срез соединений из стали 12X18H10T, паянных припоем ПОС61 с флюсом № 25 при различной температуре, с определением пористости позволили выявить зависимость пористости паяного шва (P) и сопротивления срезу ($\tau_{ср}$) от температуры пайки (рис. 4), а также установить температурный интервал активности флюса.

Анализ данных табл. 2 позволяет установить следующее:

1. Применение реактивных флюсов № 10 и 16 по сравнению с обычными, используемыми в промышленности, способствует повышению прочности паяного соединения за счет снижения пористости (затекание припоя идет по жидкой подложке) и легиро-

вания шва медью и кадмием. Известно, что в результате введения в припой ПОС61 небольших количеств меди и кадмия прочность паяного соединения возрастает [10].

2. Жизнеспособность реактивных флюсов во времени при температуре пайки выше обычных в 3—8 раз.

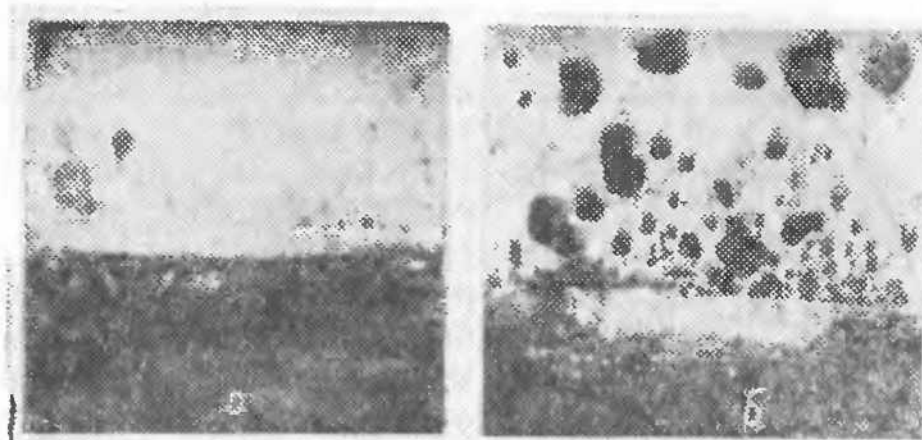


Рис. 3. Продольное сечение паяного шва. Флюс № 25, припой ПОС61, паяемый металл — сталь 12Х18Н101, температура пайки 250 °С (а) и 300 °С (б)

Таблица 2

Механическая прочность соединений с применением реактивных и обычных флюсов, используемых в промышленности

Флюс	Припой	Сопротивление срезу $\tau_{ср}, \text{Н/м}^2 \cdot 10^6$		Жизнеспособность флюсов, мин	Температура сохранения свойств флю- сов, °С
		Сталь 10	Латунь Л63		
№ 10	ПОС61	62,5	—	4,0	220
№ 16	ПОС61	67,0	—	3,0	280
Прима П	ПОС61	60,0	—	4,0	220
№ 10	Сплав Розе	40,3	35,0	3,0	280
№ 16	»	40,0	41,4	1,41	220
Прима П	»	17,8	—	0,8	280
ФГСп	»	—	29,4	—	—
ЛТИ-120	»	—	32,4	0,5	220
№ 30	ПОС61	64,4	—	0,2	280
				4,0	220
				3,0	280

Примечание. Флюсы ФГСп, ЛТИ-120, Прима П, припой ПОС61 и сплав Розе широко применяются при пайке узлов радиоаппаратуры. Составы их известны [11].

Климатические испытания образцов из стали 10 и латуни Л63, паянных флюсами ФГСП, № 10, 16, Прима П при относительной влажности 95—98% и выдержке в камере типа КВ-2 в течение 6 мес., позволили определить влияние остатков флюсов на снижение сопротивления срезу (табл. 3).

Таблица 3

Сопротивление срезу образцов, паянных различными флюсами

Флюс	Сталь 10		Латунь Л63	
	Сопротивление срезу $\tau_{ср}$, $\text{Н/м}^2 \cdot 10^6$		Сопротивление срезу $\tau_{ср}$, $\text{Н/м}^2 \cdot 10^6$	
	до испытания	после испытания	до испытания	после испытания
№ 16	67,0	66,6	—	—
№ 10	62,5	60,9	43,4	42,1
Прима П	60,0	55,1	—	—

Из рассмотренных в табл. 3 флюсов наименьшее снижение сопротивления срезу имеет место при использовании флюса № 16, а наибольшее — флюса Прима П.

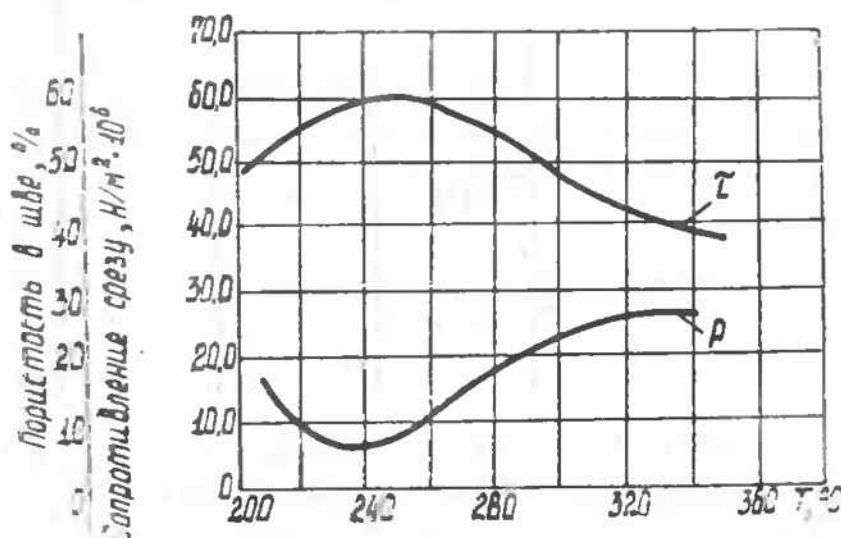
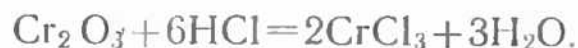


Рис. 4. Зависимость пористости паяного шва и сопротивление срезу от температуры пайки. Флюс № 25, припой ПОС61, паяемый металл — сталь 12Х18Н10Т

Технология пайки реактивными флюсами № 10 и 16 не отличается от пайки обычными флюсами за исключением необходимости небольшой выдержки флюса на паяемой поверхности, для чего она подогревается газовой горелкой или паяльником с целью

обеспечения полного высаживания металлической пленки. Время выдержки составляет 5—10 с. Остатки флюсов также обязательно отмывать сразу после пайки в холодной и горячей воде с последующей сушкой паяного соединения.

В связи с тем, что на поверхности нержавеющей стали содержится изоморфный окисел типа Me_2O_3 ($Me—Fe, Ni, Cr$), флюс № 25 имеет в своем составе кроме хлоридов металлов соляную кислоту до 4,0% (см. табл. 1). Она обеспечивает удаление в первую очередь окиси хрома (наиболее стойкую часть сложного окисла) по реакции



Изобарно-изометрический потенциал реакции 1283 кал/моль [1, 15] свидетельствует о возможности протекания такой реакции уже при температуре 25—30 °С. Механическая прочность соединений из стали 12Х18Н10Т, паянных припоем ПОС61 с флюсом № 25, в сравнении с прочностью тех же соединений, паянных с известными кислотными флюсами, применяемыми в промышленности для тех же целей (ЛМ-1, ФДФС [11]), приведена в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная прочность соединений, паянных припоем ПОС61
с флюсами № 25, ФДФС, ЛМ-1

Паяное соединение	Сопротивление срезу $\tau_{ср}$, Н/м ² ·10 ⁶			Сопротивление отрыву $\sigma_{в}$, Н/м ² ·10 ⁶	
	№ 25	ФДФС	ЛМ-1	№ 25	ФДФС
Кислотостойкая сталь 12Х18Н10Т	61,0	55,2	44,2	22,3	19,1
Нержавеющая сталь 4Х13	62,0	—	—	—	—
Ковар Н29К18	56,0	—	—	—	—

Из данных табл. 4 видно, что прочность соединений, паянных с применением флюса № 25, несколько выше.

Сравнительная жизнеспособность во времени реактивного флюса № 25 выше, чем у обычных флюсов, применяемых при пайке нержавеющей стали, в 4,5 раза и составляет для флюсов: № 25 при 220 °С — 3,0 мин, при 280 °С — 1,2 мин; ФДФС при 220 °С — 1,25 мин, при 280 °С — 1,2 мин; ЛМ-1 при 220 °С — 1,9 мин, при 280 °С — 1 мин.

Сравнительное снижение сопротивления срезу соединений из стали 12Х18Н10Т, паянных с различными флюсами (припой ПОС61), после климатических испытаний составило (%): № 25 — 0, ФДФС — 14,5, ЛМ-1 — 3,0.

Флюсы № 10, 16, 25, 30 разработаны и применяются на предприятиях радиотехнической промышленности для низкотемпературной пайки, например, шасси, каркасов, кожухов, муфт из конструкционных сталей. Это позволило уменьшить брак на 10—15%, получить экономию металла и снизить трудоемкость процесса пайки за счет уменьшения подпайки дефектов.

2.2. Пайка меди и ее сплавов

Низкотемпературная пайка с различными покрытиями на одной и той же детали требует малокоррозионного, но активного флюса, например ФТГССк. Состав флюса (%): глицерин 25—27%, салициловая кислота 2—3%, семикарбазид солянокислый 0,6—0,8%, триэтаноламин 1,0—5,0%, остальное — спирт этиловый

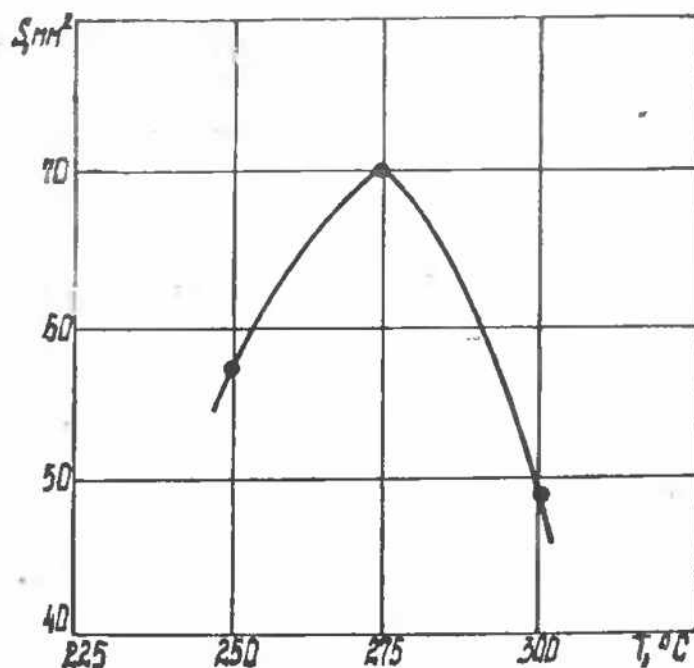


Рис. 5. Зависимость площади растекания припоя ПОС61 от температуры пайки. Флюс ФТГССк, паяемый металл — латунь Л63

(флюс изготавливается смешиванием компонентов). Он обеспечивает процесс пайки меди и ее сплавов, имеющих на своей поверхности покрытия из гальванического серебра толщиной 6,0—9,0 мкм, причем остатки флюса не воздействуют на покрытие в течение 10 сут. Прочность паяного соединения из латуни Л63 составляет при растяжении $83,0 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, на срез — $49,0 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Кислотность среды флюса (рН) до пайки, в процессе пайки и после нее составляет 6,0—7,0.

При достаточной активности, определяемой площадью растекания припоя ($S = 70,0 \text{ мм}^2$ при температуре 250°C), флюс обеспечивает ограниченное растекание припоя по паяемой поверхности.

сти (в пределах толщины жала паяльника), и обладает достаточной жизнеспособностью. Таким образом, флюс ФТГССк имеет нейтральную реакцию при достаточной активности в процессе пайки деталей из меди, латуни. Узкий температурный интервал активности (250—280 °С) флюса (рис. 5) объясняется малым содержанием активатора — семикарбазида солянокислого в количестве 0,6—0,8%. Флюс сохраняет свои нейтральные свойства в течение 10—15 дней после изготовления.

При низкотемпературной пайке меди в изделиях ответственного назначения, например плат печатного монтажа электронных блоков счетных машин, в соответствии с требованиями к изделиям [6, 12] необходимо применение некоррозионных флюсов, остатки которых не снижают электросопротивления изоляции

Таблица 5

**Химический состав и свойства активированных
некоррозионных флюсов**

Флюс	Химический состав, %	Температурный интервал активности флюса, °С	Флюсующая активность при температуре 220—250 °С (припой ПОС61)
ФКТ	Канифоль 20—50 Тетрабромид дипентена 0,05—0,1 Спирт этиловый 79,95—19,9	200—300	2,1—2,2
ФКГЖ	Канифоль 10—30 Гидролизат желатины 1—10 Спирт этиловый 89—60	140—300	2,3—2,5
ФМП	Канифоль 10—30 Малеиновая кислота 0,3—3,0 Флотореагент коллектор АПН-2 0,1—1,0 Спирт этиловый 89,6—66,0	180—300	2,0—2,1
ФКДТ	Канифоль 10—20 Диметилалкилбензиламмоний — хлорид 0,1—3,0 Трибутилфосфат 0,01—0,1 Спирт этиловый 89,89—76,9	130—300	1,5—2,0
ФКТС	Канифоль 15—30 Кислота салициловая 3,0—3,5 Триэтаноламин 1,0—1,5 Спирт этиловый 81—65	140—300	1,2—1,3
ФККпСп	Канифоль 20—30 Кагапин 1—5 Спирт этиловый 79—65	200—300	1,4—1,5
ФТБ	Бензойная кислота 4,0—4,5 Триэтаноламин 1,0—1,5 Спирт этиловый 95—94	140—300	1,3—1,4

диэлектрического основания. Наиболее широко используемый в практике — флюс ФКСп (канифоль 10—60%, спирт этиловый 90—40%). Активность этого флюса с припоем ПОС61 на меди составляет 1,0—1,1 при температуре 220—250 °С. Активность флюса ФКСп обеспечивается входящей в состав канифоли абиединовой кислотой. Однако активности флюса ФКСп достаточно для получения качественного паяного соединения только при специальной подготовке поверхности меди: удаление пленок окиси и закиси меди (CuO , Cu_2O) травлением слабым раствором соляной кислоты или после консервации свежеччищенной поверхности органическими консервантами. Введение органических активаторов во флюсы ФКТ, ФКГЖ, ФМП, ФКТС, ФККпСп, ФКДТ, ФТБ позволяет избежать предварительной подготовки поверхности меди, так как эти флюсы имеют более высокую активность при относительно низкой температуре пайки (табл. 5).

Низкая температура активности флюсов ФКГЖ, ФКДТ, ФКТС, ФТБ позволяет использовать их для пайки меди со стандартными припоями [11]: ПОСВн36-4 — с температурой плавления 150—168 °С, ПОСК50-18 — с температурой плавления 145 °С, ПОИн52 — с температурой плавления 121 °С. Исследование воздействия остатков активированных флюсов на диэлектрическое основание паяемых изделий в условиях повышенной влажности ($\gamma=98\%$) и температуры 40 ± 5 °С показало, что электросопротивление изоляции после пайки остается в допустимых пределах [12] (табл. 6).

Таблица 6

Влияние остатков активированных флюсов на диэлектрическое основание печатных плат

Флюс	Кислотность флюса	Электросопротивление изоляции диэлектрического основания, МОм		
		до пайки	через 30 мин после пайки	через 2 ч после пайки
ФКДТ	6,2	$1 \cdot 10^5$	$0,55 \cdot 10^4$	$0,16 \cdot 10^5$
ФККпСп	6,1	$0,5 \cdot 10^5$	$0,18 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^5$
ФКГЖ	6,3	$0,98 \cdot 10^5$	$0,1 \cdot 10^5$	$0,9 \cdot 10^5$
ФТБ	6,5	$3 \cdot 10^5$	$0,18 \cdot 10^4$	$0,45 \cdot 10^5$

2.3. Пайка алюминия

Создание сложных антенно-фидерных и волноводных изделий из алюминия и алюминиевых сплавов требует применения низкотемпературной пайки. Наибольшее распространение при низкотемпературной пайке получили флюсы на основе борфторидов $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$,

$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ и др. Они пригодны для пайки тонкостенных деталей с помощью электропаяльника. Газопламенная пайка недопустима, так как растворитель флюса сгорает и флюс обугливается.

Для низкотемпературной пайки изделий из алюминия (АДО, АД1) и его сплавов (АМц, АМг2) припоями на оловянно-цинковой и оловянной основах ПОЦ55, ПОЦ80, ПОЦ10 [11] применяют флюс ФТБф следующего состава (%): кадмий борфтористый 9,0—11,0, цинк борфтористый 2,5—3,5, аммоний борфтористый 4,5—5,5, триэтанолламин — 84—80. Температурный интервал активности флюса ФТБф составляет 275—400 °С. Флюс применяется в основном при ручных процессах пайки электропаяльником деталей небольших размеров, например крышек с корпусами функциональных узлов интегральных схем.

При пайке с помощью газопламенного нагрева наибольшее распространение находят солевые флюсы [9], однако многие из них не обеспечивают необходимой температуры плавления и смачиваемости паяемой поверхности, а также необходимого раскисления окислов и затекания припоя в зазор. Один из рассмотренных солевых флюсов Ф220А содержит в своем составе (%): цинк хлористый 8,0, калий хлористый 1,2, литий фтористый 0,6, натрий фтористый 0,2. Флюс плавится при 313 °С, но высокое содержание хлорида цинка способствует активному высаживанию цинка на паяемую поверхность. В процессе пайки в связи с малым содержанием остальных солей металлическая пленка цинка обнажается, он окисляется кислородом воздуха и возгоняется в виде белого дыма [14]. Припой растекается неудовлетворительно. Наилучшим из приведенных флюсов является флюс Ф370А состава (%): калий хлористый 47,0, литий хлористый 38,0, натрий фтористый 5,0, кадмий хлористый 10,0.

Растекание флюса по паяемой поверхности и смачивание ее хорошее. Температура плавления флюса 370 °С. Он обеспечивает высококачественное паяное соединение при применении припоев на алюминиевой основе (34А, П425, ПАМГ76) и некачественное — при использовании припоев на оловянно-цинковой основе (ПОЦ55, ПОЦ80). Очевидно, составляющие флюса недостаточно качественно раскисляют олово при его некотором перегреве (температура плавления олова 232 °С, температура пайки 370—390 °С). Это способствует растеканию капли припоя по плоскому образцу, но не обеспечивает качественного затекания в зазор. Поэтому детали сложного профиля качественно запаять вышеуказанными припоями невозможно. Известно, что наилучшими технологическими характеристиками обладает припой на алюминиевой основе П425. Недостатки припоя — высокая температура плавления и низкая коррозионная стойкость. Поэтому разработка припоя на алюминиевой основе с температурой плавления 370—380 °С актуальна, она позволила бы снизить температуру пайки отдельных деталей и сборных конструкций (например, в соединениях трубы волновода с фланцем) из алюминиевых сплавов в

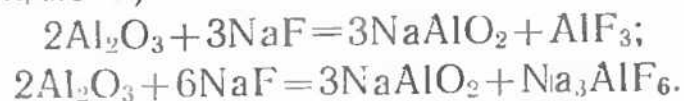
деталей и узлах. Технология пайки припоем П425 и флюсом Ф370А не имеет каких-либо особенностей. Применение их обеспечивает возможности проведения пайки сложных деталей и узлов при достаточной прочности паяного соединения ($15,0-17,0 \cdot 10^6$ Н/м²).

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАЙКА МЕТАЛЛОВ

3.1. Пайка алюминиевых сплавов АМг2 и АМг5

В алюминиевых сплавах поверхность металла обычно покрыта окисной пленкой, образование которой зависит от химического сродства к кислороду, легирующего компонента сплава и его концентрации. Окисная пленка на алюминии, образовавшаяся на воздухе при 20°C, состоит из двух слоев. Внутренний слой, граничащий с металлом (барьерный), компактный, с недостроенной кристаллической решеткой, аморфный ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) может перейти в кристаллическую модификацию ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) после длительной выдержки на воздухе или после двухчасовой выдержки при температуре выше 200°C [10]. Наружный слой состоит из более пористого, пористого окисла, его толщина зависит от продолжительности реакции и влажности окружающей среды атмосферы. На жидких алюминиевых сплавах, содержащих магний и кремний, образуется пленка окисла $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Образование же на поверхности окисла магния при легировании алюминия магнием связывается с большой упругостью пара и большим коэффициентом диффузии магния по сравнению с алюминием [10]. Вследствие большой химической стойкости окисла, образующегося на сплавах алюминия, сплавы, содержащие более 2,0% магния, считаются непаяемыми. Кроме того, окисел магния не диссоциирует в аргоне, вакууме или в активных газовых средах [10]. Сплавы, содержащие от 0,01 до 0,5% магния, имеют на поверхности окисную пленку, состоящую из смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. На сплавах, содержащих от 0,5 до 1,5% магния, окисная пленка состоит из окисла магния. Поэтому наблюдается различное взаимодействие флюсов с поверхностью алюминиевых сплавов АМг2 и АМг5.

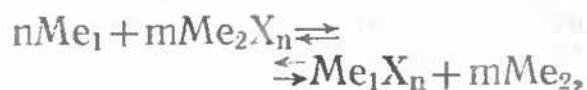
Без учета возможных промежуточных реакций взаимодействия по адсорбционно-химическому механизму действия проведена оценка термодинамической вероятности протекания реакции по химическому механизму удаления окислов при температуре пайки 630°C по изобарно-изотермическим потенциалам (ΔZ). Можно предположить реакцию взаимодействия оксида алюминия с фторидом натрия [8, 13], причем более вероятна реакция с образованием NaAlF_6 , а не AlF_3 (соответственно $\Delta Z_1 = -5,48$ ккал/моль; $\Delta Z_2 = -1,62$ ккал/моль):



Алюминат NaAlO_2 — малостабильное вещество, и обычно равновесие сдвинуто в сторону образования Al_2O_3 и NaF , но обогащение системы фторидом натрия, что имеет место во многих флюсах, приводит к смещению равновесия в сторону образования алюмината. Введение вместо алюминия магния приводит к замене окисла Al_2O_3 на магний. Он также реагирует только с хлоридом цинка. Введение во флюсы хлорида и фторида лития понижает температуру плавления смеси, а остальные компоненты способствуют раскислению окислов припоя. Поэтому флюс для пайки алюминиевых сплавов должен содержать в своем составе оптимальное количество хлорида цинка, способствующего удалению окисла с паяемой поверхности. Таким флюсом для высокотемпературной пайки алюминия и сплавов AMg2 , AMg5 с содержанием

ZnCl_2 до 25% по сравнению с флюсом марки 34А [9], широко применяемым в практике для тех же целей, является флюс 214 следующего состава (%): ZnCl — 22,5, LiCl — 57,5, NaF — 10,0, LiF — 10,0.

Концентрация хлорида цинка во флюсе 214 подобрана исходя из обеспечения оптимальной толщины высаживания на паяемую поверхность пленки жидкого цинка толщиной 4,0—6,0 мкм. Известно, что высаживание из расплава флюса на паяемую поверхность металлической пленки проходит по уравнению [8]:



что обеспечивает замену поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкая пленка металла ($\sigma_{\text{ТЖ}}$) на

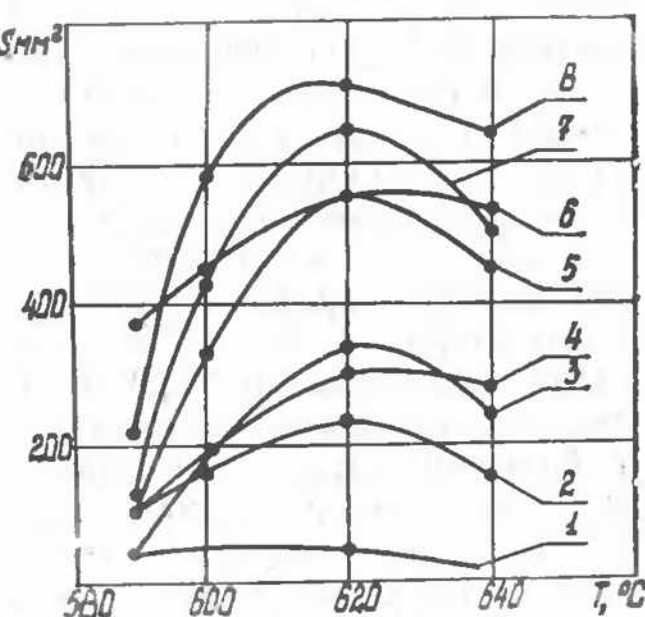


Рис. 6. Влияние температуры пайки на площадь растекания припоя:

- 1 — флюс 34А, паяемый металл AMg ;
- 2 — флюс 214, паяемый металл АДОО ;
- 3 — флюс 34А, паяемый металл АДОО ;
- 4 — флюс 34А, паяемый металл AMg5 ;
- 5 — флюс 214, паяемый металл AMg5 ;
- 6 — флюс 34А, паяемый металл AMg2 ;
- 7 — флюс 214, паяемый металл AMg2 ;
- 8 — флюс 214, паяемый металл AMg5

поверхностное натяжение на границе припой — жидкая пленка высаженного из флюса металла ($\sigma_{\text{Ж1}}, \sigma_{\text{Ж2}}$), которая обладает большим сродством к припою, чем паяемый металл.

Сравнение площади растекания припоя 34А на образцах из алюминия и сплавов алюминия с различным содержанием магния (рис. 6) показало преимущество флюса 214 по сравнению с флюсом 34А. Так, площадь растекания припоя на сплаве AMg5 с флюсом 214 в 2,1 раза больше, чем с флюсом 34А, на сплаве AMg2 — больше в 1,1 раза.

Механические испытания паяных образцов на срез и разрыв из сплавов АД00, АМг2, АМг5 (флюсы 34А, 214, припой 34А и силумин эвтектический) и металлографический анализ пористости паяных образцов свидетельствуют о значительном преимуществе реактивного флюса 214 перед обычным марки 34А (табл. 7).

Таблица 7

Прочность соединений, паянных с применением различных флюсов

Паяемый металл	Флюс	Припой	Пористость паяного шва, %	Прочность паяного соединения, Н/м ² ·10 ⁶	
				σ_v	$\sigma_{ср}$
АД00	34А	Силумин	—	59,0	—
	214	»	—	62,0	—
АМг2	34А	34А	50,2	—	67,6
	214	34А	9,13	111,0	89,3
АМг5	34А	34А	61,9	—	58,5
	214	34А	23,0	78,3	64,8

Таким образом, реактивный флюс 214 обеспечивает при пайке сплавов на основе алюминия (АМг2, АМг5), применяемых в конструкциях волноводных трактов, улучшение смачивания припоем паяемой поверхности, повышение прочности паяного соединения за счет изменения плотности и легирования шва, что позволяет использовать его для пайки изделий, эксплуатируемых в условиях приложения знакопеременных нагрузок.

Технология пайки с флюсом 214 не отличается от пайки с применением обычных флюсов, за исключением обязательной выдержки при расплавлении флюса до появления на паяемом металле слоя белого цвета — жидкого цинка. После этого необходимо вводить припой. Температура пайки с флюсом 214 и припоями 34А и силумином эвтектическим проводится в интервале температур 590—620 °С.

3.2. Пайка алюминиевых бронз марок БрАЖ9-4, БрАМц9-2 и латуни Л63

Коррозионностойкие сплавы отличаются от других сплавов высокой стойкостью окисной пленки и достаточно высокой прочностью. Стойкость таких сплавов, как алюминиевые бронзы, достаточно высока в сравнении с другими сплавами на медной основе при повышенной влажности. На поверхности бронз находится окисная пленка, состоящая из трех слоев: Cu_2O ; $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2O_3 , которая не позволяет получить качественного спая, так как флюсы 209, 284 и другие не в состоянии удалить полностью оки-

сел и обеспечить необходимое смачивание припоем паяемой поверхности [10]. Это объясняется недостаточной активностью применяемых флюсов. Создание флюсов на новой основе позволило получить высокую смачиваемость паяемой поверхности, достаточную плотность паяных швов и высокую прочность соединений.

Разработаны флюсы реактивного действия следующего состава: активатор — тетрафторборат калия, катализатор — хлорид калия или другой хлорид, высаживатель — хлорид кадмия или хлорид другого металла.

Повышение активности флюса объясняется действием катализатора (KCl , $BaCl_2$), который в процессе термической диссоциации активатора (KBF_4) способствует более полному его разложению за счет снижения прочности связи ионов BF_4 в расплаве, а значит и росту активности. Высаживатель из расплава флюса, взаимодействуя с паяемым металлом по реакции обмена, высаживает жидкую пленку толщиной 4,0—0,6 мкм кадмия, цинка, серебра, у которых сродство к припоям ПСр40, ПМЦФЖ24-6-0,75 и другим достаточно велико. В дальнейшем припой растекается по жидкой пленке металла, т. е. происходит снижение межфазной поверхностной энергии на границе паяемый металл — припой. Составы реактивных флюсов для пайки алюминиевых бронз и латуни приведены в табл. 8.

Таблица 8

Составы реактивных флюсов для пайки алюминиевых бронз и латуни

Флюс	Содержание компонентов, %							
	KBF_4	$LiCl$	HCl	$CaCl_2$	$ZnCl_2$	$BaCl_2$	LiF	$AgCl$
210	55,0	—	—	—	27,0	9,0	9,0	—
211	55,0	9,0	9,0	27,0	—	—	—	—
212	65,0	—	12,5	—	—	—	—	22,5

Создание металлических пленок на паяемой поверхности бронзы БрАЖ9-4 при использовании флюсов 210, 211 позволило повысить прочность и плотность паяного шва. Металлографический анализ выявил в паяном шве зону, насыщенную дендритами α -фазы, богатой кадмием (рис. 7).

Применение флюса 212 при пайке латуни обеспечило повышение ударной вязкости паяного шва при использовании бессеребряных припоев ПМЦФЖ24-6-0-75 и ПМФОЦр6-4-0,03 до $a_{II} = 3,0 \cdot 10^6$ Н/м² и $a_{II} = 4,0 \cdot 10^6$ Н/м². Использование этого флюса при пайке латуни припоем ПСр40, ПСр45 способствует снижению электрического сопротивления в шве до 0,02 Ом·мм²/м. Физико-механические свойства соединений, паянных реактивными флюсами, приведены в табл. 9.

Технология пайки с применением флюсов 210, 211, 212 аналогична ранее описанной. Основным элементом получения высокого качества паяного шва является выдержка расплавленного флюса на паяемой поверхности для осаждения пленки кадмия, цинка или серебра (выдержка от начала осаждения пленки до начала введения припоя 4—6 с).

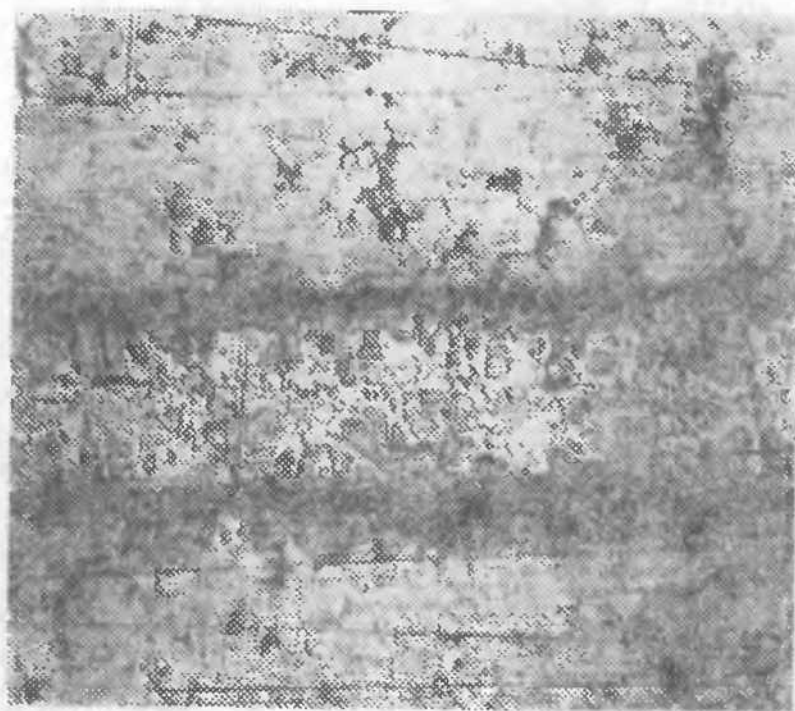


Рис. 7. Микроструктура паяного шва. Флюс 211, припой ПСр40, паяемый металл — бронза БрАЖ9-4

Таблица 9

Физико-механические характеристики соединений, паянных реактивными флюсами

Паяемый металл	Флюс	Припой	Прочность	Ударная вязкость a_n	Электросопротивление, Ом · мм ² /м
			Н/мм ² · 10 ⁶		
БрАЖ9-4	211	ПСр40	473,0	—	—
	210	ПСр40	415,0	—	—
Л63	212	ПСр40	—	—	0,42—0,02
	212	ПМФОЦр6-4-0,03	297,0	3,0	—
	212	ПМцФЖ24-6-0,75	216,0	2,7	—

Примечание. Ударная вязкость паяных образцов при пайке припоями ПМФОЦр6-4-0,03 и ПМцФЖ24-6-0,75 с флюсом 209 составляет соответственно 3,5 и 1,7 · 10⁶ Н/мм².

Таким образом, реактивные и активированные флюсы, обеспечивающие при пайке труднопаяемых металлов и сплавов на основе меди и алюминия повышение качества паяных швов, могут быть рекомендованы для внедрения при изготовлении ответственных конструкций в радиотехническом производстве.

Литература

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1965.
2. Бойко В. Р. Флюсы для пайки сталей легкоплавкими припоями. — Обмен опытом в радиопромышленности, 1970, № 3.
3. Бойко В. Р., Гальцев В. И. Малокоррозионный флюс для пайки углеродистых конструкционных сталей оловянно-свинцовыми припоями. — Обмен опытом в радиопромышленности, 1972, № 10.
4. Бойко В. Р. К вопросу о влиянии реактивных флюсов на качество паяного соединения. — Технология электротехнического производства, 1982, № 6.
5. Вол А. Е. Стресс и свойства двойных металлических систем, т. I и II. — М.: Изд-во физико-математической литературы, 1962.
6. ГОСТ 23752—79 «Платы печатные ОТУ».
7. ГОСТ 4784—74 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые».
8. Карапетянц М. К., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. — М.: Химия, 1968.
9. Лакедемонский А. В., Хряпин В. Е. Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1967.
10. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1977.
11. ОСТ4ГО.033.200 «Припой и флюсы для пайки. Марки, состав, свойства и область применения».
12. ОСТ4ГО.054.267 «Пайка электромонтажных соединений».
13. Рябинин В. А., Остроумов М. А., Свигт Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. — Л.: Химия, 1977.
14. Строчай Е. Н. Механизм процесса флюсования при пайке алюминиевых сплавов погружением в расплавы хлоридно-фторидных солей. — Сварочное производство, 1975, № 4.
15. Уикс К. Е., Блок Ф. Б. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенов, карбидов, нитридов. — М.: Высшая школа, 1965.



Людмила Исаковна ГЛУШКОВА, Валерий Романович БОЙКО

Вопросы пайки металлов с применением реактивных флюсов

Научный редактор канд. техн. наук И. А. Закс

Издательский редактор В. В. Галанина

Технический редактор И. А. Свечникова

Корректоры И. В. Кондратьева, О. И. Горбунова

Ленинградский Дом научно-технической пропаганды (ЛДНТП)

191011, Ленинград, Невский пр., 58

Сдано в набор 11.05.84.

Подписано к печати 18.06.84.

М-20886.

Формат 60×90/16.

Бумага газетная.

Гарнитура литературная.

Печать высокая.

Печ. л. 1,25.

Уч.-изд. л. 1,1.

Тираж 5300 экз.

Изд. № 463.

Зак. № 795.

Цена 11 коп.

Типография ЛДНТП